



**Politechnika
Śląska**

**Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii**

ROZPRAWA DOKTORSKA

Opracowanie nowych tworzyw elektrokatalitycznych z wykorzystaniem nanotechnologii do utleniania wybranych związków organicznych

**Mgr inż. Marta WALA-KAPICA
Nr albumu 4683**

Dyscyplina naukowa: Inżynieria Chemiczna

Szkoła Doktorów

**Promotor
Prof. dr hab. inż. Wojciech Simka**

GLIWICE 2023

Chciałabym serdecznie podziękować Promotorowi
Panu Profesorowi Wojciechowi Simce
za cenne wskazówki, pomoc merytoryczną i życzliwość

Wszystkim Pracownikom, Koleżankom i Kolegom
z Katedry Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii

Wszystkim, z którymi miałam
przyjemność współpracować w trakcie doktoratu

Moim Najbliższym, zwłaszcza Mężowi i Rodzicom
za ogromne wsparcie,
za nieustanną wiarę we mnie
oraz mobilizację do napisania niniejszej pracy

Spis treści

Wykaz symboli i oznaczeń	6
Streszczenie	10
Abstract.....	11
1. Wstęp.....	12
1.1. Ogniw paliwowe	13
1.2. Rodzaje ogniw paliwowych	16
1.3. Paliwa stosowane w ogniwach paliwowych	26
1.4. Materiały stosowane w ogniwach paliwowych	46
2. Cel pracy	51
3. Metodyka badawcza.....	52
3.1. Przygotowywanie proszków elektrokatalitycznych	52
3.2. Charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych materiałów	53
3.3. Charakterystyka elektrochemiczna otrzymanych proszków	55
4. Wyniki badań i ich omówienie	61
4.1. Charakterystyka fizykochemiczna	61
4.2. Charakterystyka elektrochemiczna.....	68
4.2.1. Badania w roztworach KOH.....	68
4.2.2. Badania elektrochemiczne roztworze KOH z dodatkiem mocznika.....	82
4.2.3. Badania elektrochemiczne w roztworze KOH z dodatkiem metanolu.....	100
4.2.4. Badania elektrochemiczne w roztworze KOH z dodatkiem etanolu	110
5. Podsumowanie	115
6. Literatura	118
7. Dorobek naukowy.....	143

Wykaz symboli i oznaczeń

1P	– jednofonowy tryb optyczny w spektroskopii Ramana
A	– powierzchnia geometryczna, cm^2
AFC	– Alkaliczne ogniwo paliwowe (ang. <i>Alkaline Fuel Cell</i>)
$\text{Ag} \text{AgCl}_{(\text{sat. KCl})}$	– elektroda odniesienia chlorosrebrowa z nasyconym chlorkiem potasu
α	– współczynnik przeniesienia ładunku
α_{UOR}	– współczynnik przeniesienia ładunku anodowego w roztworze z dodatkiem mocznika
BDDE	– elektrody borowe domieszkowane diamentem (ang. <i>Boron Diamond Doped Electrode</i>)
C_0	– stężenie reagenta w roztworze, mol cm^{-3}
CA	– chronoamperometria
CAD	– gaz kolizyjny (ang. <i>Collision Gas</i>)
CCD	– matryca wysokorozdzielcza (ang. <i>Charge Coupled Device</i>)
CE	– przeciwelektroda (ang. <i>Counter Electrode</i>)
COE	– energia kolizyjna (ang. <i>Collision Energy</i>)
CUR	– gaz osłonowy (ang. <i>Curtain Gas</i>)
CV	– voltamperometria cykliczna (ang. <i>Cyclic Voltammetry</i>)
CXP	– potencjał wyjścia z komory zderzeń (ang. <i>Collision Cell Exit Potential</i>)
D	– współczynnik dyfuzji, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
DEFC	– bezpośrednio etanolowe ogniwo paliwowe (ang. <i>Direct Ethanol Fuel Cell</i>)
DHBT	– dynamiczna forma na pęcherzach wodorowych (ang. <i>Dynamic Hydrogen Bubble Template</i>)
DMFC	– bezpośrednio metanolowe ogniwo paliwowe (ang. <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>)
DP	– potencjał rozgrupowania klastrów (ang. <i>Delustering Potential</i>)
DUFC	– bezpośrednio mocznikowe ogniwo paliwowe (ang. <i>Direct Urea Fuel Cell</i>)
D_{UOR}	– współczynnik dyfuzji mocznika, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
E	– potencjał, V
E_{OCP}	– potencjał obwodu otwartego (ang. <i>Open Circuit Potential</i>), V
E_{onset}	– potencjał początku piku, V
E_{rev}	– potencjał powrotu, V

$E_{@100 \text{ mA cm}^{-2}}$	– potencjał niezbędny do osiągnięcia gęstości prądu wynoszącej 100 mA cm^{-2} , V
$E_{@50 \text{ mA cm}^{-2}}$	– potencjał niezbędny do osiągnięcia gęstości prądu wynoszącej 50 mA cm^{-2} , V
$E_{@10 \text{ mA cm}^{-2}}$	– potencjał niezbędny do osiągnięcia gęstości prądu wynoszącej 10 mA cm^{-2} , V
E_{AgCl}	– potencjał zarejestrowany w czasie pomiarów wobec elektrody chlorosrebrowej, V
EDX	– Spektroskopia dyspersji promieniowania rentgenowskiego (ang. <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
EMIRS	– Elektrochemicznie modulowana spektroskopia odbicia podczerwieni (ang. <i>Electrochemically Modulated Infrared Reflectance Spectroscopy</i>)
E°_{AgCl}	– potencjał standardowy elektrody $\text{Ag} \text{AgCl}$ wypełnionej nasyconym roztworem KCl, V
E_{RHE}	– potencjał względem odwracalnej elektrody wodorowej, V
EOR	– reakcja utleniania etanolu (ang. <i>Ethanol Oxidation Reaction</i>)
EP	– potencjał wejściowy (ang. <i>Entrance Potential</i>)
E_p	– potencjał piku, V
E_{pA}	– potencjał piku anodowego, V
E_{pC}	– potencjał piku katodowego, V
ESI	– jonizacja metodą elektrorozpylania (ang. <i>electrospray ionization</i>)
F	– stała Faradaya
FP	– potencjał ogniskowania (ang. <i>focusing potential</i>)
G	– grafen
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	– grafitowy azotek węgla
GO	– tlenek grafenu (ang. <i>Graphite oxide</i>)
Gt	– grafit
HPLC	– wysokosprawna chromatografia cieczowa (ang. <i>high performance liquid chromatography</i>)
HT PEMFC	– wysokotemperaturowe ogniwo paliwowe z elektrolitem polimerowym (ang. <i>High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell</i>)
i	– gęstość prądu, mA cm^{-2}

IC	– chromatografia jonowa (ang. <i>ionic chromatography</i>)
ID	– intensywność sygnału spektroskopii Ramana dla pasma D
IG	– intensywność sygnału spektroskopii Ramana dla pasma G
I_p	– prąd pikowy, A
i_{pc}	– gęstość prądu pikowego katodowego, mA cm ⁻²
IS	– napięcie jonizacji
LO	– podłużny tryb optyczny w spektroskopii Ramana
LSV	– liniowy skan woltamperometryczny (ang. <i>Linear sweep voltammetry</i>)
MCFE	– ogniwo paliwowe z elektrolitem ze stopionych węglanów (ang. <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>)
MCS	– mezoporowate skafoldy węglowe (ang. <i>Mesoporous carbon scaffolds</i>)
MFC	– mikrobiologiczne ogniwo paliwowe (ang. <i>Microbial fuel cell</i>)
MOF	– struktura metaliczno-organiczna (ang. <i>Metal-organic framework</i>)
MOR	– reakcja utleniania metanolu (ang. <i>methanol oxidation reaction</i>)
MRM	– monitorowanie reakcji wielokrotnych (ang. <i>multiple reaction monitoring</i>)
MS/MS	– tandemowy spektrometr mas (ang. <i>tandem mass spectrometry</i>)
MWCNT	– wielościenne nanorurki węglowe (ang. <i>Multiwalled carbon nanotubes</i>)
n	– liczba elektronów wymienia w czasie reakcji
NEB	– gaz nebulizatora
NF	– gąbka niklowa (ang. <i>Nickel foam</i>)
NNs	– nanoigły (ang. <i>Nanoneedels</i>)
NP	– materiały nanoporowate (ang. <i>Nanoporous</i>)
NPC	– nanoporowata miedź (ang. <i>Nanoporous copper</i>)
NPs	– nanocząstki (ang. <i>Nanoparticles</i>)
NW	– nanodruty (ang. <i>Nanowires</i>)
OER	– reakcja wydzielenia tlenu
PAFC	– ogniwo paliwowe z elektrolitem z kwasu fosforowego (ang. <i>Phosphoric-acid Fuel Cell</i>)
PBI	– polibenzamidazol
PEMFC	– ogniwo paliwowe z elektrolitem polimerowym (ang. <i>Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell</i>)
q	– ładunek który przepłynął przez układ, C

R	– stała gazowa
r^2	– współczynnik dopasowania modelu
RCDQDs	– zredukowane nanopunkty węglowe (ang. <i>Reduced carbon quantum dots</i>)
RE	– elektroda odniesienia (ang. <i>reference electrode</i>)
rGO	– zredukowany tlenek grafenu
RHE	– Odwracalna elektroda wodorowa (ang. <i>reversible hydrogen electrode</i>)
SEM	– Skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>Scanning electron Microscopy</i>)
SOFC	– stałotlenkowe ogniwo paliwowe (ang. <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>)
T	– temperatura, K
TEMP	– Temperatura źródła jonów
TNF	– nanowłókna TiO ₂ (ang. <i>Titania nanofibers</i>)
TO	– poprzeczny tryb optyczny w spektroskopii Ramana
U	– napięcie zaciskowe, V
UOR	– reakcja utleniania mocznika (ang. <i>urea oxidation reaction</i>)
v	– szybkość skanowania, V s ⁻¹
WE	– elektroda pracująca (ang. <i>working electrode</i>)
XPS	– Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (ang. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	– dyfrakcja rentgenowska (ang. <i>X-ray diffraction</i>)
η	– nadpotencjał reakcji, V
Γ^*	– pokrycie powierzchni, mol cm ⁻²

Streszczenie

W niniejszej rozprawie doktorskiej zaprezentowano metodę syntezy kompozytowych katalizatorów do utleniania wybranych związków organicznych, takich jak mocznik, metanol i etanol, oraz zbadano właściwości otrzymanych materiałów.

Proponowane materiały, w formie proszków, wytworzono z użyciem procesu elektrodepozycji z roztworu wodnego zawierającego jony niklu i miedzi, z dodatkiem tlenku grafenu. Zbadano wpływ gęstości prądu wykorzystywanej w procesie elektrodepozycji oraz obecności cząstek węglowych, o wielkości nanometrycznej, w kąpeli elektrolitycznej na właściwości otrzymanych materiałów.

Właściwości fizykochemiczne otrzymanych katalizatorów zbadano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej ze spektroskopią dyspersji promieniowania rentgenowskiego, spektroskopii Ramana, spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego oraz dyfrakcji rentgenowskiej. Za ich pomocą określono skład wytworzonych materiałów. Właściwości elektrochemiczne otrzymanych proszków zbadano za pomocą woltamperometri liniowej i cyklicznej oraz chronoamperometrii. W ten sposób określono aktywność wytworzonych katalizatorów w roztworach KOH, oraz alkalicznych roztworach mocznika, metanolu i etanolu. Aktywność wytworzonego kompozytu wobec utleniania mocznika zbadano także w czasie jego elektrolizy, podczas której okresowo pobierano próbki roztworu aby zbadać jego skład z użyciem chromatografii jonowej oraz wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

W ramach badań udowodniono, że wytworzenie materiału kompozytowego z wykorzystaniem procesu elektrodepozycji jest możliwe. Określono wpływ gęstości prądu stosowanej w czasie tego procesu na właściwości osadzanych materiałów. Udowodniono aktywność wytworzonych proszków w roztworach KOH oraz wykazano ich właściwości katalityczne wobec utleniania mocznika, metanolu i etanolu. Potwierdzono, że dodatek cząsteczek węgla o rozmiarze nanometrycznym prowadzi do powstania materiału o większej powierzchni aktywnej elektrochemicznie, a w związku z tym większej aktywności, niż odpowiadający mu stop NiCu. W ramach badań udowodniono także, że szeroko przyjęty mechanizm elektrokatalitycznego utleniania mocznika do azotu, dwutlenku węgla i wody nie w każdym przypadku jest prawdziwy i wykazano konieczność uzupełniania protokołu badania aktywności nowych elektrokatalizatorów o badania produktów katalizowanej reakcji.

Abstract

In the proposed thesis a simple method for composite catalyst synthesis is presented. The properties of such materials, including their activity toward oxidation of simple organic molecules, such as urea, methanol, and ethanol, were examined.

Proposed catalysts, in the form of powders, have been prepared using the electrodeposition technique. The electrolytic bath contained nickel and copper ions with the addition of a graphene oxide. During the experiments, the influence of current density used for the electrodeposition process and the presence of nanometric carbon particles in the electrolytic bath on the properties of the final materials have been examined.

The physicochemical properties of prepared catalysts have been examined using Scanning Electron Microscopy with X-ray Dispersive Spectroscopy, Raman Spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and X-ray diffraction. Using these techniques, the chemical composition of the prepared materials has been examined. The electrochemical properties of proposed catalysts have been examined using cyclic voltammetry, linear sweep voltammetry, and chronoamperometry. The electroactivity of the proposed catalysts has been examined in KOH solutions and alkaline solutions of urea, methanol, and ethanol. The composite activity towards urea oxidation has been further examined during its electrolysis. Samples of the reaction mixture have been periodically collected and its composition has been examined using ionic chromatography and high-performance liquid chromatography.

It has been proven that the electrodeposition technique can be an effective tool for the preparation of composite catalysts. The influence of the current density, and the presence of carbon nanometric particles in the electrolytic bath, on the properties of the final material has been examined. The proposed materials have been proven to be active in KOH solutions and alkaline solutions of urea, methanol, and ethanol. It has been confirmed that the addition of nanometric carbon particles leads to the formation of a composite material, with an electroactive surface and thus activity, higher, than that of the corresponding NiCu material. During the urea electrolysis experiments, it has been proven, that the widely agreed mechanism of urea oxidation to N_2 , CO_2 and H_2O might not be accurate in some cases, and thus the necessity to include reaction product analysis in the new catalyst activity assessment protocol has been proven.

1. Wstęp

Wraz z narastającym kryzysem klimatycznym i wzrostem średnich temperatur obserwujemy coraz liczniejsze działania mające na celu zapobieżenie nieodwracalnym zmianom naszej planety. Plany zakładające ograniczenie emisji, opracowywane głównie przez kraje wysokorozwinięte, zakładają przejście na tzw. „zielone źródła energii”, czyli energię generowaną z wykorzystaniem wiatru, słońca, czy płynów wodnych. Podstawową wadą tego typu rozwiązań jest brak możliwości wpływu na ilość generowanej energii. Wiatr czy słońce są zjawiskami nie kontrolowanymi przez ludzi, co powoduje, że czas, w którym generowana jest maksymalna ilość energii elektrycznej nie pokrywa się z porami maksymalnego zapotrzebowania na nią. Dodatkowo brak wpływu na ilość generowanej energii, zależącej głównie od pogody, powoduje konieczność jej magazynowania, co z powodu braku odpowiednio wydajnych technologii wciąż jest problematyczne [1]–[4].

Rozwiązaniem powyższego problemu byłoby znalezienie efektywnego sposobu magazynowania energii. Obecnie znane są sposoby jej magazynowania w formie energii mechanicznej (np. poprzez sprężanie gazów), w postaci cieplnej (np. podgrzanie medium pośredniego, które następnie w pompie ciepła odda tę energię), w postaci elektrochemicznej (ogniwa odwracalne – akumulatory), w postaci energii elektromagnetycznej (kondensatory). Energia może być też magazynowana w postaci energii potencjalnej, jak w przypadku elektrowni wodnych. Niestety w wyniku zastosowania tego rodzaju rozwiązań tracone są duże ilości energii, np. na sposób cieplny [3]–[10].

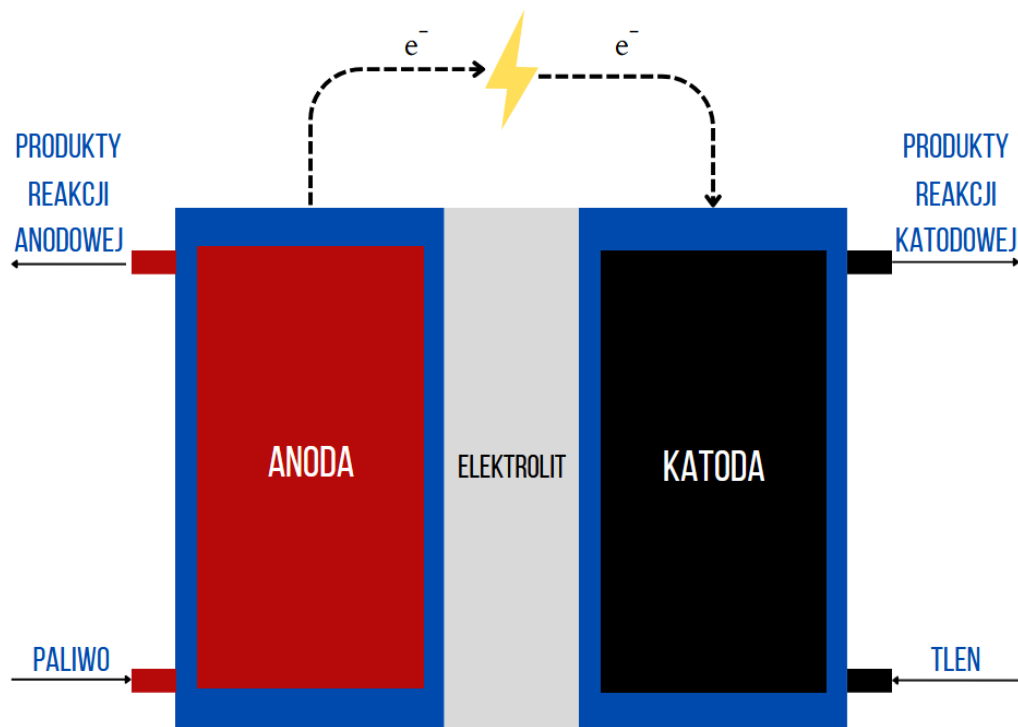
Ciekawym rozwiązaniem jest magazynowanie energii w postaci chemicznej, tzn. sprzężenie generacji energii elektrycznej z reakcjami elektrochemicznymi, np. elektrolitycznego wytwarzania wodoru [11], czy też konwersji CO₂ do metanu lub metanolu [12], [13]. Wygenerowane w ten sposób związki chemiczne mogą posłużyć za magazyn energii (w postaci energii wiązań chemicznych) i mogą oddawać ją w procesie utleniania w okresach zwiększonego zapotrzebowania na energię elektryczną [11]. Pomysł wykorzystania nadmiarowej energii elektrycznej, generowanej nocą, do elektrolizy wody, której produkt – wodór może pełnić rolę paliwa w ciągu dnia był opisany już 1932 roku [14], jednak po dziś dzień nie został wdrożony na skalę przemysłową [13], [15].

Większość znanych ludzkości sposobów generowania energii elektrycznej, poza instalacjami fotowoltaicznymi, opiera się na znanej od czasów wynalezienia elektryczności

zasadzie: wprawieniu w ruch turbin napędzających generator, który obracając się w polu magnetycznym generuje energię elektryczną. Wprawienie go w ruch bywa realizowane na różnorakie sposoby, od ruchu pary wodnej (elektrownie węglowe, gazowe, nuklearne), przez ruch powietrza (turbiny wiatrowe) aż po ruch wody (elektrownie wodne). We wszystkich z tych układów ogromne ilości energii traczone są w wyniku zamiany energii kinetycznej na energię elektryczną. Rozwiązaniem będącym w stanie wyeliminować te straty są ogniwa paliwowe, czyli urządzenia które są w stanie w bezpośredni sposób generować energię z zachodzących w ich wnętrzu reakcji chemicznych [11], [14], [16]–[18]. Dzięki takiemu rozwiązaniu ograniczenia związane z cyklem Carnota, czyli ograniczenia praktycznej wydajności związane z różnicą temperatur pomiędzy źródłem ciepła, a medium chłodzącym, mogłyby zostać wyeliminowane [11], [19]. Klasyczne silniki spalinowe wykorzystują energię paliw w ok 30%, a ogniwa paliwowe, w zależności od rodzaju, pracują z wydajnością 40-70% [20], dzięki czemu nawet w przypadku zasilania ich paliwami kopalnymi zmniejszyłaby się emisja CO₂ do atmosfery, poprzez bardziej wydajne wykorzystanie energii potencjalnej wiązań chemicznych substancji zawartych w paliwie [20]. W porównaniu do ogniw odwracalnych – akumulatorów, które ładują się bardzo powoli, a przyspieszenie tego procesu może doprowadzić do ich uszkodzenia, „doładowanie” ogniwa paliwowego jest bardzo szybkie i przypomina uzupełnianie paliwa dla silnika spalinowego, a przede wszystkim nie wpływa na jego sprawność [5], [20].

1.1. Ogniwa paliwowe

Ogniwo paliwowe zbudowane jest z dwóch odmiennie spolaryzowanych elektrod: anody i katody, na których zachodzą reakcje chemiczne (**Rys. 1**). Na anodzie związek pełniący rolę paliwa ulega reakcji utlenienia, na skutek której uwolnione z niego zostają elektrony. Strumień uwolnionych elektronów przepływa obwodem zewnętrznym do katody, gdzie biorą one udział w reakcji redukcji drugiego medium, zazwyczaj powietrza bądź czystego tlenu [17], [18]. Pojedyncza cela ogniwa generuje jednak stosunkowo niskie napięcie, rzędu 0,5-0,9 V, przez co konieczne jest ich łączenie w większe stosy, by uzyskać wyższe napięcia [16]. Wydajność ogniwa paliwowego sięga ok. 40-60%, jednak po wykorzystaniu ich jako jednostek kogeneracyjnych, generujących energię w postaci ciepła i elektryczności wydajność rośnie do ok. 85% [16].



Rysunek 1. Schemat ogniwa paliwowego na podstawie [21]

Pierwsza wzmianka o ogniwach paliwowych pojawiła się w grudniu 1838 roku, kiedy sir. William Grove przesłał list pt.: „On a new Voltaic Combination” do edytora magazynu *“The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science”*. Opisał on w nim urządzenie składające się z płytki stalowej, płytki miedzianej i porowatych płytek porcelanowych oraz roztworów siarczanu miedzi i rozcieńzonego kwasu siarkowego. Stalowa płytka pełniła rolę katody, a medium katodowym był roztwór siarczanu miedzi. Płytka miedziana pełniła rolę anody, a rozcieńczony kwas siarkowy pełnił rolę medium anodowego. Bieguny i roztwory rozdzielone były porowatą porcelanową diafragmą. Uczony skonstruował stos składający się z 20 naprzemiennie ułożonych płytek, rozdzielonych diafragmami. Na skutek zetknięcia biegunów, co umożliwiło przepływ elektronów pomiędzy nimi, nastąpił elektrolityczny rozkład wody, który zachodził z dużą intensywnością. Urządzenie to działało przez prawie 3 godziny bez dodatku któregośkolwiek z mediów, a ilość wygenerowanej energii elektrycznej autor określił jako „wstrząs tak silny, że ledwie można było go znieść” [22]. Dzieło Grove’a było później opisywane jako bateria gazowa, będąca najprostszym urządzeniem zdolnym do generacji energii elektrycznej i będącym pięknym przykładem korelacji sił natury [23]. 50 lat później, w 1889 roku dwoje badaczy: Ludwig Mond i Carl Langer opisało nową wersję „baterii gazowej” jak nazwali oni zbudowane przez siebie ogniwo

paliwowe zasilane tlenem i wodorem, które ulegały reakcji na czerni platynowej. Przestrzenie elektrodowe rozdzielała diafragma azbestowa nasączona rozcieńczonym kwasem siarkowym [23]. Konstrukcja urządzenia zakładała jeszcze obecność dodatkowych, porowatych separatorów (węglowych/platynowych/złotych) pomiędzy czernią platynową a diafragmą, ponieważ kontakt z wodą deaktywował elektrokatalizator [23]. Odkryli oni, że zwiększenie powierzchni katalizatora pozytywnie wpłynęło na wysokość napięcia generowanego przez ogniwo [23]. Rozwiązanie polegające na użyciu nieprzewodzącego materiału, którym nasączany był elektrolit (papier, piasek, azbest czy glina) opatentowali [24]. W czasie pracy nad swoim ogniwem zauważyli negatywny wpływ CO znajdującego się w zanieczyszczonym wodorze pochodzącym z reakcji pary wodnej i koksu lub antracytu, jednak nie byli w stanie skutecznie go odizolować od wodoru [24].

Grove zakładał, że jedynie wodór będzie mógł być paliwem do ogniw paliwowych, jednak jeszcze w XIX wieku udzielono kilku patentów na ogniwa paliwowe zasilane węglem [24]. Przykładem takiego urządzenia może być rozwiązanie opatentowane przez Jacquesa, w 1869 roku, gdzie blok węglowy był zanurzony w roztworze alkalicznym i pełnił rolę anody. Stalowa obudowa urządzenia stanowiła katodę. Temperatura pracy wynosiła pomiędzy 400 a 500°C [24]. Urządzenie zużywało ok. 225 g węgla godzinę i generowało 1-4 kW [24]. Późniejsze badania ujawniły, że rozwiązanie to mogło funkcjonować jedynie w przypadku obecności jonów manganu w elektrolicie (Jacques nie miał możliwości użycia czystego elektrolitu alkalicznym, roztwory sporządzone z dostępnych komercyjnie odczynników były zanieczyszczone MnO_2), wobec czego w istocie było to ogniwo wodorowo-manganianowe. Jacques nie rozumiał do końca zasady działania swojego dzieła, w którym na skutek reakcji węgla kamiennego z elektrolitem wydzielał się wodór, który ulegał utlenieniu [24]. Mimo tego opatentowane przez niego rozwiązanie było jednym z pierwszych udanych prób użycia paliw konwencjonalnych w roli paliw do ogniw paliwowych [24].

Pierwsze komercyjne zastosowanie ogniwa paliwowego nastąpiło niemal 100 lat po jego pierwszym opisanie przez Grove'a, kiedy to Francis Thomas Bacon skonstruował wodorowo-tlenowe alkaliczne ogniwo paliwowe składające się z niklowych elektrod zanurzonych w roztworze wodorotlenku potasu [25]. W latach 60 zostało ono użyte przez NASA w czasie misji Apollo, dzięki temu że oprócz energii elektrycznej i ciepła produktem jego pracy była również woda pitna [18]. Dzięki zastosowaniu niklowych elektrod w środowisku

alkalicznym koszt wytworzenia ogniwa paliwowego zmalał, z uwagi na jego niską cenę i odporność na działanie środowiska reakcji.

W 1959 roku firma General Electronics, współpracująca z NASA, zbudowała ogniwo paliwowe o mocy 15 kW zasilające traktor Allis-Chamers. Do poruszenia tak dużego pojazdu niezbędne było zbudowanie ogniwa składającego się z 1008 celi ogniw alkalicznych, o napięciu 1 V każda. Ogniwa połączone były w 112 jednostek po 9 sztuk, ułożonych w 4 rzędach, co pozwoliło na zasilenie silnika stałoprądowego o mocy 20 koni mechanicznych. Urządzenie było zasilane mieszaniną gazów: propanu i wodoru ze strony anodowej i tlenem ze strony katodowej [26], [27].

W latach sześćdziesiątych para niderlandzkich naukowców Broers i Ketelaar stworzyła ogniwo paliwowe, w którym rolę elektrolitu pełniła mieszanina alkalicznych węglanów. Urządzenie pracowało w temperaturze przekraczającej temperaturę topnienia elektrolitu, dzięki czemu jony CO_3^{2-} mogły pełnić rolę nośnika ładunku. Urządzenie pracowało nieprzerwanie przez 6 miesięcy, zasilane wodorem [26], [28]. W połowie lat sześćdziesiątych marynarka wojenna stanów zjednoczonych testowała zastosowanie tego rodzaju ogniw paliwowych, o mocy pomiędzy 100 a 1000 W, które miały być stosowane w wozach bojowych, z użyciem dodatkowych urządzeń – reformerów, które miały pozwolić na użycie konwencjonalnych paliw do generacji wodoru zasilającego ogniwo paliwowe [17], [26].

Niezależnie od rodzaju ogniwa paliwowego w każdym wyróżnić można katodę, anodę i elektrolit umożliwiający przepływ jonów pomiędzy biegunami. Ze względu na rodzaj elektrolitu rozdzielający elektrody wyróżnić można kilka typów ogniw paliwowych.

1.2. Rodzaje ogniw paliwowych

Ogniwo paliwowe z zestalonym elektrolitem tlenkowym (ang. Solid-Oxide fuel cell – SOFC)

Ogniwo paliwowe z zestalonym elektrolitem tlenkowym pracuje w wysokiej temperaturze, rzędu 550-1000°C, w której tlenek itru stabilizowany tlenkiem cyrkonu ulega stopieniu i pełni rolę elektrolitu umożliwiającego przepływ jonów pomiędzy biegunami urządzenia [5], [16]–[18], [26], [29], [30]. Pierwszym naukowcem używającym tlenku cyrkonu w roli elektrolitu stałego był Walther Nernst, który badał tę mieszaninę w ramach prac nad jedną z pierwszych żarówek, tzw. „lampą Nernsta” [26].

Na dodatnim biegunie ogniwa paliwowego – anodzie, zachodzi reakcja utlenienia wodoru, pełniącego rolę paliwa, co obrazuje **reakcja (1)**. Produktem tej reakcji jest strumień protonów, które migrują w kierunku katody. Na biegunie ujemnym – katodzie dochodzi do

redukcji tlenu dostarczanego do urządzenia w postaci oczyszczonego gazu, lub powietrza, co obrazuje **reakcja (2)** [17], [19], [30]:



Dzięki wysokiej temperaturze pracy w tego rodzaju ogniwach zasilanych gazem ziemnym zachodzi proces reformingu [16], [18], [26], co w przypadku zasilania metanem przedstawia **reakcja (3)** [17], [18], [30], a dla urządzenia zasilanego tlenkiem węgla obrazuje **reakcja (4)** [17]:



Równania **reakcji (3) i (4)** przedstawione powyżej są poglądowe. Bezpośrednia reakcja utlenienia tlenku węgla(II) jest możliwa, jednak bezpośredniego utleniania metanu nie zaobserwowano – zawsze pośrednim krokiem jest jego reforming i następnie utlenienie otrzymanego w ten sposób tlenku węgla [18]. Dodatkowo sumaryczna emisja dwutlenku węgla ze stałotlenkowego ogniwa paliwowego zasilanego bezpośrednio metanem jest niższa, niż w przypadku innych rodzajów ogniw paliwowych zasilanych wodorem pochodzącym z procesu reformingu parowego [30].

Wydajność generacji energii elektrycznej wynosi 55-65% [18], [29], [30] a w kogeneracji, czyli przy wykorzystaniu ogniwa w roli źródła ciepła, osiąga nawet 80% [18]. Wysoka temperatura procesu, z uwagi na korzystną kinetykę reakcji umożliwia zastosowanie w roli elektrod mniej materiałów o mniejszej aktywności [18], [26]. Wysoka temperatura pracy jest również związana z wadami tego rozwiązania, takimi jak długi czas rozruchu, konieczność stosowania drogich materiałów odpornych na działanie wysokiej temperatury, czy konieczność stosowania materiałów izolacyjnych by zapobiec utracie ciepła [18], [26], [30]. Ze względu na wysoką temperaturę pracy ogniwo paliwowe z elektrolitem stałotlenkowym ma najwyższą tolerancję na związki siarki spośród wszystkich ogniw paliwowych, które mogą być zasilane bezpośrednio węglowodorami, dzięki czemu może być zasilane nawet gazem miejskim czy koksowniczym [18], [26]. Nie jest ono jednak całkowicie odporne na zatrucie siarką, które prowadzi do spadku wydajności na skutek zatrucia materiału katodowego [26], [31].

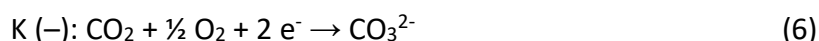
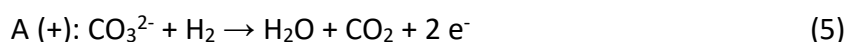
Ten rodzaj ogniw paliwowych może znaleźć zastosowanie w szerokim spektrum aplikacji, od systemów przenośnych generujących moc rzędu 20 W, poprzez systemy militarne

o mocy ok. 500 W aż po stacjonarną generację energii elektrycznej w kogeneracji z energią cieplną z systemów o mocy rzędu 100-250 kW [16]. Ciekawym zastosowaniem tego typu ogniw jest ich wykorzystanie w jednostkach komunalnych, gdzie jednostki o mocy ok. 700 W energii elektrycznej mogą być jednocześnie urządzeniem ogrzewającym wodę dla mieszkańców danego budynku [16].

Firma Watt Fuel Cell Corporation zaprezentowała niedawno najnowszy model swojego komercyjnego ogniwa stałotlenkowego *Imperium*TM, które może w pracy ciągłej generować moc 500 W z nominalnym napięciem 12 lub 24 V prądu stałego, pracować przy temperaturze otoczenia od -10 do 40°C, a zasilane jest gazem LPG lub gazem ziemnym. Może generować 14 kWh dziennie, przy zużyciu ok. 0,15 kg paliwa na godzinę przy ciągłej pracy. Dodatkowo urządzenia mogą być ze sobą łączone by zwiększyć ich moc [32]. Innym przykładem praktycznego zastosowania stałotlenkowych ogniw paliwowych jest pilotażowa instalacja firmy Bosch funkcjonująca w niemieckim mieście Bamberg od października 2020. Dawny budynek kasy biletowej dworca autobusowego został zaadaptowany na potrzeby instalacji, która stała się źródłem nie tylko energii elektrycznej, ale także ciepła komunalnego i ciepłej wody, dla znajdującej się wewnątrz dworca piekarni [33].

Ogniwa paliwowe ze stopionymi węglanami (ang. Molten-carbonate fuel cell – MCFC)

Ogniwa paliwowe ze stopionymi węglanami również pracują w podwyższonej temperaturze, ok 600-700°C [5], [16]–[18], [26], [29], co pozwala na użycie nieszlachetnych materiałów katalitycznych, np. niklu [5], [16], [18], [34]. Elektrolit stanowi mieszanina węglanów, np. litu, sodu i potasu [17], [26], [34], [35]. Rolę nośników ładunku w ich przypadku pełnią jony CO_3^{2-} [5], [26], [28], [34], [35]. Stosowane paliwa to metan, tlenek węgla, czy wodór [5], [18], [36], a nawet czysty węgiel kamienny i węglowe surowce odnawialne, jak np. biomasa [34], [35]. Wysoka temperatura pracy pozwala także na zasilanie ich gazem ziemnym, który w ich wnętrzu ulega procesowi reformingu [16], [17], [36]. W przypadku zastosowania jako paliwa wodoru pracę ogniwa przedstawiają **reakcje (5) i (6)** [5], [17], [36]:

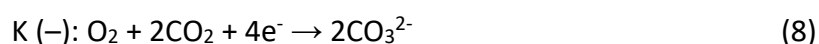
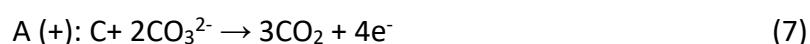


Jednocześnie z paliwem do urządzenia musi być stale doprowadzany dwutlenek węgla, z uwagi na jego zużywanie w reakcji katodowej, co obrazuje **reakcja (6)** [18]. Jest to jedna z podstawowych zalet takiego rozwiązania, ponieważ umożliwia zastosowanie jako strumienia paliwa gazów spalinowych i jednocześnie wygodne oddzielenie znajdującego się w nich CO_2

od innych gazów spalinowych, jak np. NO_x czy SO₃. Dzięki wykorzystaniu jonów węglanowych w roli nośników ładunku czysty CO₂ jest generowany jako gaz odlotowy, co znacznie ułatwia jego wyłapanie i separację. Jednocześnie możliwa jest generacja H₂, który może być stosowany w roli paliwa [36]. Wprowadzany z gazami spalinowymi od strony katodowej CO₂ ulega na katodzie redukcji do jonów węglanowych, a reakcja anodowa polega na utlenieniu metanu do CO₂ i wodoru [36]. W ten sposób gazy odlotowe, zawierające oprócz CO₂ także inne substancje, jak np. azot czy tlen zostają zubożone w dwutlenek węgla, skuteczniej niż w przypadku szeroko stosowanych skruberów aminowych. Czysty CO₂ jest następnie wyłapywany jako strumień produktów gazowych z anody, z jednoczesną generacją energii elektrycznej i wodoru z metanu [34], [36].

Ogniwa paliwowe ze stopionymi węglanami osiągają wydajność ok. 60% [5], [16]–[18], [29], która w systemach kogeneracyjnych wzrasta do ok 85% [16], [17]. Ten rodzaj ogniw paliwowych z uwagi na podwyższoną temperaturę pracy jest stosowany głównie w rozwiązaniach stacjonarnych, często w zestawieniu z turbinami gazowymi by zwiększyć wydajność generowania mocy [16].

Podstawową zaletą stosowania elektrolitu opartego na stopionych węglanach jest brak wrażliwości tego rodzaju ogniwa na zatrucie tlenkiem węgla [16], dzięki czemu mogą one być zasilane bezpośrednio stałymi paliwami węglowymi [34], [35]. Dzięki zwiększonej wydajności tego rodzaju urządzenia, w porównaniu do konwencjonalnych sposobów generowania energii z węgla, koszt jednostkowy wytworzenia energii elektrycznej z ich użyciem jest niższy [34]. Materiałem węglowym używanym w bezpośrednich węglowych ogniwach paliwowych nie musi być węgiel kamienny, a mogą to być surowce odnawialne, takie jak biomasa, czy odpady organiczne. Tego typu ogniwa pracują z wydajnością rzędu 50-60%, która wzrasta do 80% przy zastosowaniu systemów kogeneracyjnych [34], [35]. Dodatkowo elektrolit węglanowy ma pozytywny wpływ na wydajność reakcji gazyfikacji węgla, będącej jednym z etapów utlenienia materiałów węglowych, a także posiada właściwości katalityczne wobec reakcji utleniania węgla do CO₂ [34]. Reakcje w tego typu urządzeniach zachodzą według poniżej przedstawionych **reakcjach (7) i (8)** [34], [35]:



Zasilanie ogniwa paliwowego bezpośrednio materiałem węglowym posiada jednak liczne wady, związane głównie ze składem chemicznym stosowanego paliwa.

Materiały węglowe oprócz węgla zawierają wiele innych pierwiastków, jak np. glin, krzem, siarka, chlor, czy metale ciężkie. Ich obecność w urządzeniu może prowadzić do spadku jego wydajności na skutek zatrucia nimi elektrolitu [34]. W związku z tym konieczne mogą być operacje pomocnicze mające na celu usunięcie niepożądanych składników z paliwa węglowego przed jego wprowadzeniem do ogniwa paliwowego, np. poprzez trawienie w kwasie solnym, czy octowym [34]. Dodatkowo elektrolit ze stopionych węglanów jest medium silnie korozyjnym, co prowadzi do stopniowego uszkodzenia materiałów elektrodowych, co może być związane z koniecznością częstych postojów technologicznych, obniżających wydajność i podwyższających koszt pracy urządzenia [26], [34].

Stosowane obecnie materiały anodowe są oparte głównie na niklu [28], [34], z dodatkami takimi jak chrom [17], [28], czy miedź [28], ale także na metalach szlachetnych, jak np. platyna, czy srebro [34]. Materiały katodowe również bazują na niklu [17], [28], [34], z dodatkiem takich metali jak cynk, lit, magnez czy żelazo [28] ale także na innych metalach nieszlachetnych, jak np. kobalt [28].

Komercyjnie dostępne są ogniwa węglanowe takich firm jak Fuel Cell Energy (USA) [37], MTU Rolls-Royce Solutions (Niemcy) [38], czy Ansaldo Fuel Cells (Włochy) [39].

Ogniwa paliwowe z kwasem fosforowym (ang. Phosphoric-acid fuel cell – PAFC)

Ogniwa wykorzystujące kwas fosforowy w roli elektrolitu pracują w relatywnie niskich temperaturach rzędu 150-220°C [5], [16], [17], [26], [29]. Z powodu pracy w tak niskiej temperaturze zwiększa się ryzyko zatrucia katalizatora platynowego tlenkiem węgla, związkami siarki, a także korozji związanej z agresywnym środowiskiem reakcji [5], [16], [18]. Wydajność tego rodzaju ogniwa paliwowego wynosi ok. 37%, która dzięki odzyskowi energii cieplnej w kogenreacji, wzrasta do 87% [5], [16]–[18], [26].

Podobnie jak w przypadku stałotlenkowych ogniw paliwowych, także w ogniwach z elektrolitem z kwasu fosforowego w czasie pracy urządzenia wodór pełni rolę paliwa i jest utleniany na anodzie (**reakcja (1)**), w wyniku czego uwolnione zostają protony, które za pośrednictwem elektrolitu trafiają w obszar katodowy. Na katodzie dochodzi do reakcji redukcji tlenu (**reakcja (2)**), w wyniku czego powstają aniony tlenowe, które po połączeniu z protonami tworzą wodę opuszczającą urządzenie w postaci pary [17], [18].

Największą zaletą tego rodzaju ogniwa jest możliwość zasilania strony katodowej powietrzem atmosferycznym, ponieważ dzięki zastosowaniu kwaśnego elektrolitu nie ma ryzyka jego karbonatyzacji [11], [26].

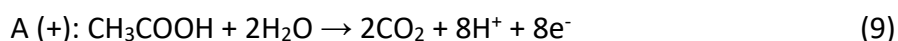
Gęstość mocy generowanej przez tego rodzaju ogniwa jest niska, od 10 do nawet 100 razy mniejsza niż w przypadku silników spalinowych. Z tego powodu na rynku komercyjnym są one sprzedawane niemal wyłącznie jako systemy do kogeneracji ciepła i energii elektrycznej [16]. Ciekawym rozwiązaniem jest użycie PAFC jako stacjonarnych źródeł energii elektrycznej w szpitalach, ponieważ temperatura medium opuszczającego urządzenie jest wystarczająco wysoka, by wykorzystać je w procesie sterylizacji [16].

Obecnie stosowane rozwiązania opierają się na zastosowaniu elektrokatalizatorów platynowych zarówno do reakcji anodowych jak i katodowych [5], [16]–[18]. Komercyjnie dostępne są ogniwa z kwasem fosforowym takich firm jak Fuji Electric (Japonia) [40], czy Toshiba (Japonia) [41].

Mikrobiologiczne ogniwo paliwowe (ang. Microbial fuel cel – MFC)

Wyjątkowym rodzajem ogniwa paliwowego, jest takie, które wykorzystuje energię biochemiczną, która zamieniana jest w elektryczność poprzez reakcję katalizowaną przez mikroorganizmy (bakterie lub drożdże) [16]–[18].

W roli paliwa w tego typu ogniwach można stosować substancje organiczne, takie jak alkohole, kwasy organiczne, czy cukry [18]. W roli utleniacza stosowany może być tlen lub nadtlenek wodoru [18]. Tak jak w ogniwach paliwowych innych rodzajów reakcja utleniania zachodzi na anodzie z udziałem materiałów elektrokatalitycznych, tak w tym przypadku do zajścia reakcji niezbędna jest obecność enzymów lub mikroorganizmów. Z ich udziałem dostarczane paliwo jest utleniane, w wyniku czego generowane są protony, migrujące przez membranę do części katodowej, oraz elektrony, które zewnętrznym obwodem przepływają na katodę. Na katodzie zachodzi reakcja redukcji tlenu, w wyniku której powstają jony O_2^{2-} , z którymi reagują migrujące protony tworząc wodę (**reakcja (2)**) [16], [18]. Przykładem reakcji zachodzącej w ogniwie mikrobiologicznym jest utlenienie kwasu octowego, którą ilustruje **reakcja (9)** [17]:



Wykorzystanie mikroorganizmów do katalizowania reakcji utleniania eliminuje kosztowny i czasochłonny krok związany z izolacją enzymów katalizujących wybraną reakcję. Wadą tego rozwiązania jest konieczność utrzymywania urządzenia w warunkach, w których mogą przetrwać wybrane mikroorganizmy, a także brak bezpośredniego kontaktu pojedynczych komórek mikrobów z materiałem elektrodowym, co powoduje konieczność stosowania

specjalnych mediatorów by przenosić elektrony z przestrzeni wewnątrzkomórkowej do elektrody, co znacznie zwiększa koszty wyprodukowania i wdrożenia tego typu urządzeń [18].

Jednocześnie jedną z zalet tego rodzaju ogniwa paliwowego jest możliwość użycia moczu w roli paliwa, bez konieczności jego oczyszczania czy rozcieńczania. Komercyjnie dostępne są urządzenia firmy Robial o nazwie PEE POWER®, stworzone przez naukowców z Uniwersytetu w Bristolu. To pierwsze skalowalne mikrobiologiczne ogniwa paliwowe zasilane moczem. Dzięki dofinansowaniu przez fundację Billa i Melindy Gates rozwiązania te stosowane są w mniej rozwiniętych częściach świata, jak obozy dla uchodźców w Etiopii, szkoły w Kenii, czy Nairobi, gdzie warunki sanitarne są trudne, a dostęp do elektryczności znikomy. Produktem reakcji utleniania moczu jest środek dezynfekcyjny i nawóz, który może być stosowany na polach uprawnych [42].

Obecne technologie skupiają się wokół zastosowania platyny w roli materiału anodowego, a po stronie katodowej elektrod zbudowanych z różnego rodzaju materiałów węglowych (grafitu, papieru węglowego, sukna węglowego, czy węgla szklanego) [17].

Alkaliczne ogniwo paliwowe (ang. Alkaline fuel cell – AFC)

Pierwsze zastosowane komercyjnie ogniwo paliwowe było właśnie ogniwem alkalicznym. Znalazło ono zastosowanie w czasie misji kosmicznych Apollo, gdzie stanowiło źródło energii elektrycznej i wody pitnej [17], [18], [26]. Ogniwa tego rodzaju pracują w relatywnie niskiej temperaturze, rzędu 20-200°C [5], [17], [18], [26] przy zastosowaniu katalizatora platynowego wykazują wysoką gęstość mocy i pracują z wydajnością ok. 40-60% [5], [16]–[18], [29].

Paliwem do tego rodzaju ogniwa paliwowego jest wodór, a medium zredukowanym na katodzie jest tlen. Reakcje zachodzące w tym rodzaju ogniwa ilustrują przedstawione powyżej **reakcje (1) i (2)** [17], [18]. Rolę elektrolitu w ogniwach alkalicznych pełnią roztwory wodorotlenków, np. KOH czy NaOH. Jedną z ich podstawowych wad jest możliwość „zatrucia” dwutlenkiem węgla, w wyniku czego powstaje odpowiedni węglan, przykład dla elektrolitu opartego na KOH obrazuje **reakcja (10)** [17], [26]:



Na skutek **reakcji (10)** stężenie jonów OH⁻ w roztworze ulega obniżeniu, przez co zmniejsza się przewodnictwo elektrolitu i w konsekwencji wydajność całego urządzenia. W przypadku, gdy dochodzi do nasycenia roztworu węglanem potasu możliwe jest także jego wytrącenie w formie osadu, co może fizycznie zablokować centra aktywne na elektrodach i również

zmniejszyć wydajność urządzenia. Jednym z rozwiązań tego problemu jest zastosowanie elektrolitu przepływowego, co jednak nie eliminuje w pełni problemów związanych z karbonatyzacją [16], [26].

Podstawową zaletą ogniw alkalicznych nad kwasowymi jest niska temperatura pracy, co pozwala na szybkie uruchomienie urządzenia. Środowisko alkaliczne pozwala także na użycie tańszych tworzyw elektrodowych, takich jak nikiel, żelazo, czy kobalt w roli materiałów anodowych [16]–[18], [26], czy srebra jako katodowych [17]. Dodatkową zaletą jest większa szybkość reakcji redukcji tlenu. Alkaliczne ogniwa paliwowe są obecnie najtańszymi spośród ogniw paliwowych, pod względem kosztów wytworzenia, zarówno dzięki tanim, nieszlachetnym materiałom elektrodowym, jak również dzięki relatywnie łagodnym warunkom pracy, które nie są silnie korozyjne dla materiałów konstrukcyjnych [16], [26].

Ten rodzaj ogniwa paliwowego był stosowany w jednej z pierwszych łodzi zasilanych ogniwami paliwowymi, HYDRA, 22-osobowa łódź zaprojektowana przez Christiana Machens'a, która wodowała w czerwcu 2000 roku na Renie w pobliżu miasta Bonn w Niemczech. Była ona używana jako prom pokazowy w czasie konferencji dot. łodzi elektrycznych w Genewie w 2000 roku [17], [43], [44].

Ogniwo paliwowe z elektrolitem polimerowym (ang. Polymer electrolyte membrane fuel cell – PEMFC)

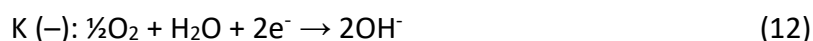
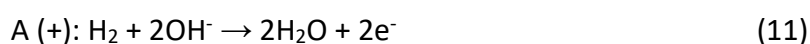
Wynalezienie Teflonu® w latach 50 umożliwiło skok rozwojowy ogniw paliwowych. Ten wyjątkowy polimer został początkowo zastosowany w ogniwach paliwowych z elektrodami platynowymi pracującymi w środowisku kwaśnym. Dzięki temu wynalazkowi można było udoskonalić ogniwa paliwowe, w których do tej pory przestrzenie elektrodowe były rozdzielane porowatymi spiekami lub diafragmami, wykonanymi np. z azbestu [23]. Rolą membrany jest transport jonów pomiędzy biegunami urządzenia i rozdzielenie produktów reakcji powstających na przeciwnych elektrodach. Dodatkowo pełni ona rolę izolatora zapobiegającego zwarcia, czyli bezpośredniemu przepływowi elektronów pomiędzy elektrodami [29].

W przypadku, gdy rolę elektrolitu pełni membrana jonowymienna, przez którą odbywa się transport protonów od anody do katody mamy do czynienia z ogniwem paliwowym z membraną protonowymienną, zbudowaną z polimeru o charakterze kwasowym, np. Nafionu® firmy Dupont (USA) czy Gore-select® firmy Gore (USA) [18], [45]. Tego typu ogniwa znane są już od lat 50 i były wykorzystywane w promach kosmicznych NASA w czasie

misji Gemini [14], [26]. Reakcje zachodzące wewnątrz tego rodzaju ogniwa są tożsame z przedstawionymi powyżej w **reakcjach (1) i (2)** [5], [17], [18], [26].

Jeżeli elektrolit polimerowy zapewnia transport anionów powstających na katodzie do anody mamy do czynienia z membraną anionowymienną. Ich wynalezienie pozwoliło na rozwiązanie problemu związanego z zatrutowaniem elektrolitu w ogniwach alkalicznych (AFC), gdzie na skutek kontaktu z CO₂ dochodziło do wytrącania nierozpuszczalnych węglanów. Zastosowanie membrany nieprzepuszczalnej dla protonów pozwoliło także na rozwiązanie problemu związanego ze zjawiskiem dyfuzji paliwa przez membranę do części katodowej, które obniżało sprawność urządzenia [45]. Komercyjnie dostępne są membrany Fumasep[®] firmy Fumatech (Niemcy), czy Sustainion[®] firmy Dioxide Materials (USA) [45], jednak ich stabilność wciąż jest mniejsza od stabilności membran protonowymiennych, co utrudnia ich popularyzację. Reakcja sumaryczna ogniwa z membraną anionowymienną zasilanego wodorem jest identyczna jak przy zastosowaniu w roli elektrolitu membrany protonowymiennej, jednak różnią się one reakcjami elektrodowymi.

Przy użyciu anionów w roli nośników ładunku w elektrolicie woda powstaje jako produkt reakcji anodowej, a nie katodowej (**reakcja (11)**), a jedynym produktem reakcji katodowej są jony OH⁻ (**reakcja (12)**):



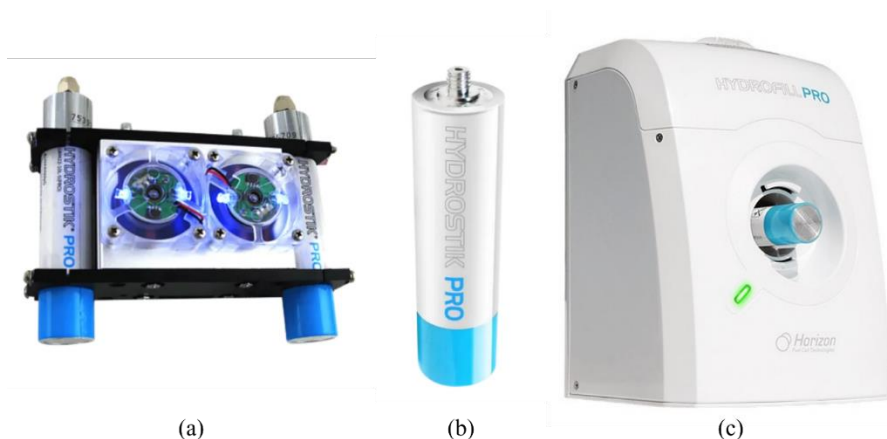
Największą wadą ogniw paliwowych z membraną anionowymienną jest dobór odpowiedniego materiału membranowego. Pomimo tego, że znane są technologie wytwarzania takich membran, to wciąż wyzwaniem pozostaje zapewnienie im odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej i odpowiedniej przewodności jonów OH⁻ bez zwiększania ich wrażliwości na zmianę pH, czy wysoką temperaturę.

Dzięki zastosowaniu membrany w roli elektrolitu szanse na wyciek z urządzenia, jak i na spowodowaną kontaktem z elektrolitem korozję materiałów konstrukcyjnych są minimalne, co jest jedną z największych zalet tego rozwiązania [26]. Ten rodzaj ogniwa generuje wysoką gęstość mocy (do 39,7 kW kg⁻¹ paliwa), są one niewielkich rozmiarów, pracują w relatywnie niskich temperaturach (40-100°C) [5], [16]–[18], [26], [29], przy temperaturze otoczenia wynoszącej nawet –20°C i dzięki zastosowaniu odpowiednich katalizatorów ich okres rozruchu jest krótki [16], [26]. Wydajność generacji energii elektrycznej z reakcji chemicznej wynosi dla nich 45-60% [17], [29], dzięki czemu są uważane

za następców ogniów alkalicznych, które potencjalnie mogą znaleźć zastosowanie w transporcie i urządzeniach mobilnych. PEMFC znalazły zastosowanie przy ładowaniu akumulatorów, jako źródło energii w urządzeniach elektronicznych oraz w samochodach i autobusach. Dodatkowo relatywnie niska temperatura pracy zmniejsza straty ciepła do otoczenia, dzięki mniejszej sile napędowej tego procesu [16].

Jedną z podstawowych wad tego rodzaju ogniów jest wysoka wrażliwość na tlenek węgla, którym może być zanieczyszczone powietrze lub może on powstawać w ramach reakcji anodowej, w zależności od stosowanego paliwa. Jego zawartość już na poziomie 10 ppm może prowadzić do zatrucia katalizatora platynowego, przez co PEMFC powinny być zasilane paliwem wodorowym wysokiej czystości i oczyszczonym tlenem/powietrzem [16], [18], [26]. Dodatkowo koszty wytworzenia tego rodzaju ogniwa paliwowego są wysokie ze względu na kosztowną membranę [26].

Obecnie komercyjnie dostępne jest małoskalowe rozwiązanie firmy Horizon, które przeznaczone jest głównie do celów edukacyjnych, jednak obrazuje ono potencjał ogniów paliwowych. Firma ta sprzedaje niewielkich rozmiarów wodorowe ogniwa paliwowe z elektrolitem polimerowym (**rysunek 2(a)**). W ich skład wchodzi wielorazowego użytku zbiorniki na wodór (**rysunek 2(b)**), które można napełnić za pomocą stacji do elektrolizy wody (**rysunek 2(c)**), która może być zasilana zarówno prądem zmiennym z sieci elektrycznej, jak i prądem stałym, np. pochodzącym z paneli słonecznych. Zbiorniki na wodór zbudowane są ze stopów glinu – stopu AW 6061 (zawierającego dodatek 0,8-1,2% magnezu, 0,4-0,8% krzemu i 0,15-0,4% miedzi [46]) stanowiącego obudowę i stopu AB2 (brąz niklowo glinowy składający się z miedzi w 76-83%, 8,5-10,5% glinu, 4-6% niklu i 4-5,5% żelaza [47]), który stanowi wnętrze urządzenia i absorbuje wodór, by zapobiec jego wyciekowi. Jeden zbiornik wypełniony wodorem może dostarczyć moc rzędu 1 W przez 10 godzin i być ponownie napełniony do 100 razy, co stanowi ekwiwalent 1000 baterii alkalicznych (AA). Po wyczerpaniu możliwej liczby cykli zbiornik może być w łatwy sposób poddany recyklingowi.



Rysunek 2. (a) Ogniw paliwowe [48], **(b)** ładowalny zbiornik na wodór [49], **(c)** stacja do elektrolizy wody napełniająca wielorazowy zbiornik [50]

Innym rodzajem PEMFC są wysokotemperaturowe ogniwa (HT PEMFC – ang. *High-temperature polymer electrolyte membrane fuel cell*), które dzięki zastosowaniu innego materiału membrany, zbudowanej zwykle z polibenzimidazolu (PBI) domieszkowanego kwasem fosforowym – przewodnikiem jonów H^+ mogą pracować w temperaturze ok. $200^{\circ}C$ [5], [16]–[18]. Wysoka temperatura pracy zwiększa odporność na zatrucie tlenkiem węgla, pozwala na efektywniejsze zużycie wygenerowanego ciepła, a nawet na użycie gazu ziemnego w roli paliwa do generacji wodoru [16]. Dodatkowo nie wymagają one zewnętrznego źródła wody do zwilżania membrany. W tego rodzaju ogniwach anoda i katoda są wykonane z tego samego materiału, tj. z mieszaniny platyny i rutenu osadzonej na węglu [16], [17].

Obecnie stosowane rozwiązania opierają się o materiały platynowe, stosowane zarówno w roli anody jak i katody [17], [18]. Komercyjnie dostępne są rozwiązania takich firm jak Viessmann (Niemcy) [51], Panasonic (Japonia) [52] czy Plug (USA) [53].

1.3. Paliwa stosowane w ogniwach paliwowych

Wodór jako nośnik energii

Maksymalną energię, jaką może wygenerować ogniwo paliwowe określa entalpia swobodna Gibbsa reakcji, która zachodzi w jego wnętrzu [54]. W przypadku utleniania wodoru przy ciśnieniu wynoszącym 1 atmosferę maksymalne napięcie ogniwa zależy od różnicy entalpii swobodnej Gibbsa (ΔG) pomiędzy substratami, a produktami. Entalpię swobodną Gibbsa można obliczyć znając temperaturę reakcji (T), entalpię reakcji (ΔH^0) i entropię reagentów (ΔS^0) co przedstawia **równanie (13)** [20], [35], [54]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (13)$$

Znając entalpię swobodną reakcji można obliczyć maksymalne napięcie, jakie jest w stanie osiągnąć ogniwo używając **równania (14)** [17], [20], [35], [36]:

$$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{n \cdot F} \quad (14)$$

Gdzie n jest liczbą elektronów biorącą udział w elementarnej reakcji, a F to stała Faradaya (96 485 C mol⁻¹).

W przypadku zasilania wodorem ogniwa paliwowego maksymalne napięcie, jakie jest w stanie wygenerować ogniwo wodorowo-tlenowe przy ciśnieniu jednej atmosfery w temperaturze 25°C, wynika z termodynamicznego potencjału zachodzącej wewnątrz reakcji i wynosi 1,23 V [20]. Jest to potencjał równy teoretycznemu napięciu rozkładowemu wody, ponieważ jest to ta sama reakcja, biegnąca w przeciwną stronę. W przypadku podwyższonej temperatury, ok. 80°C maksymalne napięcie, jakie może wygenerować ogniwo wodorowo-tlenowe wynosi 1,18 V [20]. W warunkach rzeczywistych napięcie ogniwa różni się od teoretycznego, ponieważ wpływają na nie również opór wewnętrzny układu, a także nadpotencjał aktywacji obu elektrod. Ten ostatni jest związany głównie z aktywnością materiału elektrodowego, od którego zależy kinetyka reakcji elektrodowej. W przypadku ogniwa wodorowo-tlenowego reakcja katodowej redukcji tlenu z uwagi na swoją kinetykę limituje wydajność ogniwa, przez co nadpotencjał aktywacji katody jest jednym z głównych powodów obniżenia rzeczywistego napięcia pracy ogniwa, w porównaniu do wartości teoretycznych [17], [20].

Jedną z podstawowych wad stosowania wodoru w roli paliwa są nie tylko trudności w jego przechowywaniu, czy zagrożenie wybuchem, ale także brak naturalnych źródeł tego surowca. W celu wykorzystania wodoru w roli paliwa konieczne jest jego pozyskanie, co w obecnej chwili jest prowadzone głównie z surowców ropopochodnych, np. poprzez reforming parowy gazu ziemnego. Alternatywą dla tych procesów jest wykorzystanie elektrolizy wody, jednak jest to drogi proces z powodu wysokiego potencjału reakcji wynoszącego 1,23 V, a w warunkach przemysłowych nawet 1,5 V [5], [55]. Z tego powodu wodór nie może być uznawany za paliwo, ponieważ energia jaka jest uwalniania w wyniku jego reakcji jest niższa od tej, jaka jest potrzebna do jego wytworzenia. W związku z tym można go nazywać jedynie nośnikiem energii [56]. Innymi sposobami generacji wodoru z wody jest jej termiczny rozpad oraz reakcje fotolizy. Możliwa jest także produkcja wodoru z biomasy dzięki

tw. ciemnej fermentacji [5]. Jego podstawową zaletą jest fakt, że do jego produkcji można wykorzystywać różne surowce: od wody po paliwa kopalne, a także energię pochodzącą z różnych źródeł, od paliw kopalnych po odnawialne źródła energii [57], [58]. Wpływ procesu generacji wodoru na środowisko naturalne znajduje odzwierciedlenie w jego nazwie. W przypadku wykorzystania do generacji wodoru alternatywnych źródeł energii, takich jak energia solarna, wiatrowa, geotermalna, płynów wodnych, czy biomasy wodór jest uznawany za odnawialne źródło energii i nazywany „zielonym wodorem” [57]. Jeżeli energia elektryczna wykorzystywana do elektrolizy wody pochodzi z elektrowni atomowej wodór generowany w wyniku tego procesu nazywa się różowym. Obecnie najczęściej spotykany na rynku jest wodór szary, który powstaje w wyniku reformingu parowego gazu ziemnego lub metanu. Jeżeli po produkcji wodoru w ten sposób CO₂ nie jest emitowane do atmosfery, a wychwytywane i następnie przechowywane pod ziemią wodór taki nazywa się niebieskim [59].

Jednym z głównych problemów związanych ze stosowaniem wodoru na szeroką skalę jest jego utrudnione przechowywanie. Może on być magazynowany w różnych formach: gazowej pod niskim ciśnieniem, gazowej pod wysokim ciśnieniem, skroplony, czy w formie wodorków [57], jednak podstawowym problemem związanym z przechowywaniem wodoru jest niewielki rozmiar jego cząstek – zbudowane z dwóch protonów i dwóch elektronów cząstki H₂ mogą dyfundować z miejsc, w których jest on przechowywany. Może on dyfuzyjnie wyciekać nie tylko ze zbiorników metalowych, ale także ze zbiorników podziemnych, z których inne gazy, jak np. gaz ziemny, nie są w stanie się wydostać [56]. Dodatkowo przechowywanie wodoru w formie ciekłej wymaga sporych nakładów energii z powodu jego bardzo niskiej temperatury wrzenia, wynoszącej -252,77°C [57].

Wielkoskalowe magazynowanie wodoru jest prostsze, niż konstrukcja niewielkich zbiorników na potrzeby pojedynczych konsumentów. Z uwagi na bardzo niską rozpuszczalność wodoru w wodzie najwygodniejsze przechowywanie dużych ilości wodoru może odbywać się podobnie jak przechowywanie dużych ilości gazu ziemnego – w kawernach solnych i porowatych skałach. Dzięki warstewce wody, która pokrywa ściany takich formacji geologicznych nie zaobserwowano strat wodoru, związanych z jego dyfuzją z nich. W przypadku nasycania wodorem skał porowatych istnieje ryzyko utraty pewnej części wodoru z uwagi na procesy metaboliczne bakterii zamieszkujących te skały. W przypadku magazynowania wodoru w kawernach solnych nie ma takiego ryzyka dzięki ich sterylności, wywołanej dużym stężeniem soli. Największą zaletą rezerwuarów geologicznych jest

możliwość odseparowania w nich wodoru od kontaktu z tlenem zawartym w powietrzu, co znacznie zwiększa bezpieczeństwo tego procesu [56]. Dodatkowo w tej metodzie przechowywania gazu ryzyko jego zanieczyszczenia jest minimalne, dzięki czemu mógłby on spełniać wymogi dla czystości wodoru stosowanego w ogniwach paliwowych z membraną protonowymienną [56]. Ciekawym rozwiązaniem jest także przechowywanie wodoru w tej samej kawernie co CO₂, dodatkowo zasiedlonej przez bakterie metabolizujące je do CH₄, co ułatwia przechowywanie gazowego paliwa, a także pozwala na utylizację CO₂ pochodzącego z różnych procesów technologicznych [56].

Przesył wodoru za pomocą gazociągów jest w pełni bezpieczny, jednak sam proces jego tankowania grozi wybuchem na skutek wycieku wodoru, który tworzy z powietrzem mieszaninę wybuchową [57], [60], [61]. Jako bardzo reaktywny gaz może wybuchnąć po zmieszaniu z powietrzem bez zewnętrznego inicjatora, np. iskry [60], zakres w którym wodór tworzy z powietrzem mieszaninę wybuchową jest bardzo szeroki i wynosi od 18,3 do 59% objętościowej zawartości wodoru [62]. Dodatkowo w czasie wycieku ciekłego wodoru na skutek jego bardzo niskiej temperatury może dojść do wykroplenia składników powietrza i powstania gęstych obłoków powietrzno-wodorowych, które z uwagi na niższą temperaturę są gęstsze od gazowego wodoru i mogą eksplodować z dużo większą siłą [60]. Dobór materiałów do przesyłania wodoru w formie gazu jest trudniejszy niż w przypadku gazu ziemnego, z uwagi na kruchość wodorową, wywoływaną nasyceniem wodorem sieci krystalicznej stali węglowej, będącej najczęściej stosowanym materiałem, z którego budowane są rurociągi [56].

Większość producentów samochodów opracowało prototypowe wersje pojazdów zasilanych wodorem. Pozornie tego rodzaju pojazdy powinny prowadzić do zmniejszenia zanieczyszczenia powietrza, którego spora część obecnie jest związana z transportem. W przypadku wodorowych ogniw paliwowych jedynym produktem reakcji, jaki będzie wydalanany z pojazdu jest woda, dzięki czemu zmniejsza się zanieczyszczenie atmosfery innymi produktami spalania paliw konwencjonalnych, które oprócz CO₂ stanowią tlenki azotu, tlenki siarki, czy metale ciężkie [57], [63]. Dla samochodu osobowego zasilanego wodorowym ogniwem paliwowym używanie w roli źródła energii wodoru produkowanego z gazu ziemnego powoduje emisję CO₂ podobną do emisji obserwowanych dla konwencjonalnych samochodów z napędem spalinowym zasilanych ropopochodnymi paliwami konwencjonalnymi [64]. Ponadto w wyniku zużycia się ogniwa paliwowego rośnie zużycie paliwa, niezbędne do

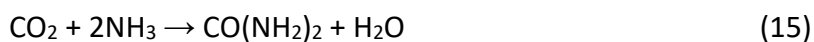
wygenerowania tożsamej ilości energii, o 14,3%. Ten wzrost zużycia wodoru oznacza wzrost emisji CO₂ o 25%, która jednak nadal pozostaje niższa niż w przypadku silników spalinowych [65]. W przypadku stosowania wodorowych ogniw paliwowych w samochodach osobowych największe zagrożenie wybuchem wodoru występuje po ewentualnej kolizji takiego pojazdu oraz w czasie napełniania wodorem zbiornika na paliwo [58], [62], [66]. W przypadku eksplozji wodoru na otwartej przestrzeni minimalna bezpieczna odległość wynosi aż 313 m [62]. Z drugiej strony jednak para wodna po uwolnieniu do atmosfery, podobnie jak CO₂, nasila nagrzewanie atmosfery, a tym samym pogarsza kryzys klimatyczny [67]. Oba z tych gazów wspólnie oddziałują na klimat naszej planety poprzez wzajemne nasilanie swojego działania. W przypadku użycia wodoru pochodzącego z elektrolizy wody jej ilość w środowisku pozostaje stała i tego rodzaju cykl można uznać za zamknięty obieg, jednak w przypadku wodoru pochodzącego z innych procesów sumaryczna ilość wody w atmosferze zwiększa się [57].

Paliwa alternatywne – mocznik

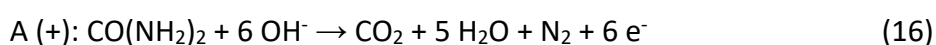
Innym z alternatywnych paliw do ogniw paliwowych bezpośrednio zasilanych paliwem opartym na niskocząsteczkowych związkach organicznych jest mocznik. Ten prosty związek organiczny ma relatywnie wysoką gęstość energetyczną rzędu 16,9 MJ dm⁻³ [55], [68]–[73]. Mocznik jest niepalnym, nietoksycznym ciałem stałym, co znacząco zwiększa bezpieczeństwo pracy z nim, jak również zmniejsza koszty jego przechowywania i transportu [55], [70], [71], [73], [74]. Dodatkowo nawet długotrwała ekspozycja na mocznik, o ile jego stężenie jest niższe od kilku kilogramów na dm³, nie powoduje problemów zdrowotnych ani alergii u ludzi ani u innych ssaków [55], [70], [74]–[76].

Na skalę przemysłową mocznik jest wykorzystywany jako nawóz, stanowiący ważne źródło azotu dla upraw. Dodatkowo znajduje on zastosowanie także w branży kosmetycznej i farmaceutycznej, a także może pełnić rolę herbicydu lub insektycydu [71], [76]. Ze względu na swoje właściwości jest także wykorzystywany w przemyśle transportowym – w przypadku samochodów zasilanych olejem napędowym 32,5% wodny roztwór mocznika, pod komercyjną nazwą AdBlue®, pełni rolę selektywnego reduktora tlenków azotu (NO_x) znajdujących się w gazach spalinowych [71].

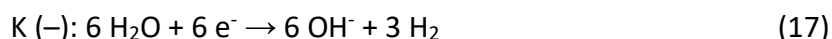
Szerokie zastosowanie mocznika przekłada się na dużą skalę jego produkcji. Na skalę przemysłową mocznik jest produkowany z amoniaku i dwutlenku węgla, co obrazuje sumaryczna **reakcja (15)**:



Ten związek organiczny jest obecny w środowisku w dużych ilościach, ponieważ jest stosowany jako nawóz, przez co trafia do środowiska wodnego ze ściekami poprodukcyjnymi, jest splukiwany z pól, a także jako końcowy produkt metabolizmu białek u ssaków wydalany jest przez nie do środowiska [68], [69], [71], [72]. Dorosła osoba wydała ok. 11 kg mocznika rocznie [55], [69], [72], [75], co biorąc pod uwagę populację globu daje kilkadziesiąt milionów ton potencjalnego paliwa, które obecnie traktowane jest jako odpad. Zastopowanie mocznika w roli paliwa bezpośrednim mocznikowym ogniwie paliwowym (DUFC – ang. *Direct Urea Fuel Cell*) zmienia reakcję elektrodową na **reakcję (16)** [55], [68]–[70], [72]–[74], [77]:



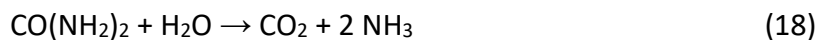
W tym czasie na katodzie do reakcji redukcji wody zachodzącej z uwolnieniem wodoru wg **reakcji (17)** [55], [70]–[73], [77]:



Siła elektromotoryczna ogniwa stworzonego przez te dwie reakcje wynosi jedynie 0,37 V, znacznie mniej niż w przypadku ogniwa wodorowo-tlenowego, gdzie wynosi ona 1,23 V. [69]–[72], [78]. Napięcie robocze ogniwa paliwowego bezpośrednio zasilanego mocznikiem jest niższe od napięcia rozkładowego wody i wynosi 1,146 V [55], [69]–[72], [74]. Oznacza to, że reakcja utleniania mocznika mogłaby zastąpić reakcję elektrolizy wody, jako elektrochemiczne źródło wodoru.

Co ciekawe teoretyczna sprawność bezpośredniego ogniwa mocznikowego może wynosić nawet 102,9% z uwagi na pochłanianie przez to urządzenie ciepła z otoczenia [68], [73]. Sprawność ogniwa mocznikowego jest ograniczona sprawnością reakcji anodowej utleniania mocznika, która wymaga przeniesienia aż 6 elektronów. Jej szybkość jest limitowana najwolniejszym jej etapem, czyli desorpcją CO₂ z powierzchni elektrody [55], [79], [80].

Pozornie zastosowanie mocznika w roli paliwa nie wyeliminowałoby problemu związanego z emisją dwutlenku węgla do atmosfery, jednak należy również wziąć pod uwagę zmniejszenie ilości dwutlenku węgla emitowanego w celu generacji elektryczności z użyciem konwencjonalnych źródeł energii, takich jak węgiel, gaz czy substancje ropopochodne. Dodatkowo mocznik w środowisku naturalnym ulega hydrolizie (**reakcja (18)**) [68], [73], [74]:



Zarówno w **reakcji (16)** i **(18)** dwutlenek węgla powstaje w ilościach równomolowych w stosunku do zużytego mocznika, co oznacza, że w przypadku użycia mocznika w roli paliwa do ogniw paliwowych emisja CO_2 nie wzrosłaby, ponieważ już w tej chwili jego rozkład w środowisku naturalnym prowadzi do takiego samego poziomu emisji.

Dodatkowo reakcja hydrolizy mocznika związana jest z uwolnieniem do środowiska amoniaku, który jest aktywną formą azotu, której obecność w środowisku w dużych ilościach prowadzi do eutrofizacji wód i w konsekwencji do obumierania stawów [68], [73], [74]. Obecnie oczyszczalnie ścieków stosują drogie systemy usuwające amoniak i związki zawierające aktywne formy azotu ze strumieni ścieków przed uwolnieniem ich do środowiska, zastosowanie w takich miejscach ogniw paliwowych zasilanych bezpośrednio mocznikiem mogłoby wyeliminować ten krok, jednocześnie pozwalając na generację energii elektrycznej [74].

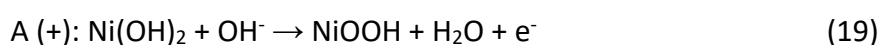
Membrana pełniąca rolę elektrolitu w ogniwie paliwowym jest kluczowym elementem tego systemu. Jej uszkodzenie może prowadzić do zwarcia, wymieszania substratów i produktów anodowych z katodowymi oraz wiąże się z postojem urządzenia i jego kosztowną naprawą. Z powodu możliwego uwolnienia amoniaku, jak przedstawiono w **reakcji (18)** Nafion® nie może być stosowany w roli membrany w ogniwach bezpośrednio zasilanych mocznikiem, przez co w jego przypadku preferowana jest praca nie z membraną protonowymienną, a anionowymienną [55], [70], [74], [77].

Reakcja utleniania mocznika zwykle prowadzona jest w środowisku alkalicznym, które pozwala nie tylko na zastosowanie tańszych materiałów elektrodowych, jak np. niklu, ale też jest ono bardziej korzystne z punktu widzenia kinetyki reakcji [68].

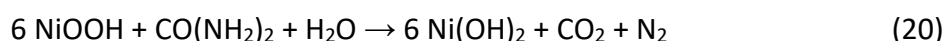
Pomimo dobrej aktywności elektrod platynowych wobec utleniania mocznika wciąż istnieje ryzyko ich zatrucia wytwarzanym tlenkiem węgla, będącym produktem pośrednim utleniania mocznika. Alternatywnym materiałem anodowym, posiadającym właściwości elektrokatalityczne wobec utleniania mocznika jest nikiel. Jego podstawową przewagą nad elektrodami platynowymi jest niska cena i odporność na działanie środowiska alkalicznego, co czyni go wyjątkowym spośród alternatywnych nieszlachetnych materiałów elektrodowych. Dodatkowo nie jest on tak wrażliwy na zatrucie tlenkiem węgla, a jego aktywność elektrokatalityczna wobec reakcji utleniania mocznika jest nawet wyższa, niż dla katalizatorów platynowych [55], [68]. Użycie niklu w roli materiału do elektrokatalitycznego utleniania

mocznika może być uzasadnione również obserwacją natury. Ureaza – enzym katalizujący reakcję utleniania mocznika w środowisku naturalnym w swoim centrum aktywnym zawiera dwa atomy Ni(III) połączone z dwoma cząsteczkami wody [55], [69], [71], [79]. W czasie adsorpcji cząsteczki mocznika na centrum aktywnym ureazy połączenie następuje poprzez atom tlenu, połączony z jednym z atomów niklu oraz grupę aminową, połączoną z drugim z atomów niklu [79].

W środowisku alkalicznym powstający spontanicznie z niklu Ni(OH)₂ pod wpływem zwiększającego się potencjału ulega przekształceniu do oksywodorotlenku niklu (III), co przedstawia **reakcja (19)** [55], [71], [73]:



Związek ten jest właściwym katalizatorem reakcji utleniania mocznika, która przebiega następująco (**reakcja (20)**) [55], [68], [70], [73], [81]:



Najwolniejszym etapem reakcji utleniania mocznika na katalizatorze niklowym jest desorpcji utworzonej cząsteczki CO₂ i to ona decyduje o całkowitej szybkości reakcji (jest etapem limitującym) [55], [69]. Dodatkowo katalizator niklowy może być dezaktywowany przez zatrucie CO, chociaż nie w takim stopniu w jakim takiemu zatruciu ulega platyna [79].

W sposób przedstawiony **reakcjami (19)** i **(20)** powstaje pętla regeneracji elektrokatalizatora: wodorotlenek niklu jest utleniany do oksywodorotlenku na skutek polaryzacji elektrody do odpowiedniego potencjału, a oksywodorotlenek niklu jest redukowany z powrotem do Ni(OH)₂ w czasie utleniania mocznika [55], [68], [73]. Jest to tzw. droga pośrednia, tzn. po reakcji elektrochemicznej następuje reakcja chemiczna [55], [68], [73].

Wodorotlenek niklu może występować w kilku odmianach krystalograficznych: α i β, przy czym forma alfa jest silnie zdeorganizowaną niestabilną formą uwodnioną, a forma beta stabilną formą bezwodną [73], [77], [81]. Z uwagi na większą stabilność odmiany β w roztworze alkalicznym odmiana α wodorotlenku niklu stopniowo ulega transformacji w odmianę β. Odmiana α–Ni(OH)₂ wykazuje lepsze przewodnictwo elektryczne i lepsze właściwości pojemnościowe od odmiany β, która z kolei jest bardziej stabilna chemicznie, termicznie i w czasie cykli elektrochemicznych [73], [80]. W czasie utleniania niklu z II na III stopień utlenienia odmiana alfa wodorotlenku ulega przekształceniu w odmianę γ–oksywodorotlenku, podczas gdy β–Ni(OH)₂ jest utleniane do β–NiOOH [73], [77], [80], [81].

Zmianę odmiany krystalograficznej wodorotlenku niklu można zaobserwować w czasie woltamperometrii cyklicznej, jako stopniowe przesuwanie się potencjału pików anodowych w kierunku bardziej dodatnim [81], z uwagi na to, że para α -Ni(OH)₂/ γ -NiOOH wykazuje potencjał pików anodowych w zakresie 0,28-0,24 V (względem elektrody kalomelowej), a para β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH potencjał rzędu 0,34-0,40 V (względem elektrody kalomelowej) [80]. W przypadku mieszaniny wodorotlenków na powierzchni elektrody w czasie woltamperometrii cyklicznej obserwuje się dwa pików anodowe, których wysokość zależy od udziału procentowego danej odmiany krystalograficznej w badanym materiale, przy czym pierwszy z obserwowanych pików jest związany z reakcją α/γ , a drugi z reakcją β/β [80]. Utlenianie α/γ zachodzi przy niższym potencjale z uwagi na mniejszą organizację płaszczyzn atomowych w tej odmianie, co związane jest też z wyraźniejszymi pikami redukcji obserwowanymi przy skanie powrotnym, co świadczy o większej odwracalności reakcji redoks, spowodowanej większym przewodnictwem i lepszą kinetyką reakcji [80]. Pod wpływem rosnącego potencjału β -Ni(OH)₂ jest utleniane do β -NiOOH, która z kolei może ulec przemianom w γ -NiOOH, podobnie jak odmiana α wodorotlenku z czasem ulegała przemianom w odmianę β , do czego może dojść pod wpływem procesu starzenia, indukowanego m.in. przez środowisko alkaliczne, ogrzewanie, czy przeładowanie [77], [80], [81]. Struktura krystaliczna katalizatora silnie wpływa na jego aktywność wobec utleniania mocznika [81]. Odmiana α wykazuje lepsze właściwości elektrokatalityczne wobec tej reakcji, widoczne jako niższy potencjał reakcji (na skutek łatwiejszego przejścia odmiany α w γ , niż pomiędzy parą β/β) i wyższa odpowiedź prądowa układu [80]. Najprawdopodobniej jest to spowodowane luźniejszą strukturą odmiany α , wykazującą mniejszy stopień uporządkowania niż odmiana β . Mniejszy stopień uporządkowania jest związany z większymi odległościami między płaszczyznami atomowymi, co prowadzi do ich większego uwodnienia i interkalacji. W tego typu „otwartych” strukturach większa ilość centrów aktywnych znajduje się w zasięgu roztworu, przez co większa ilość cząstek mocznika może ulec reakcji, a także ułatwia to transport masy pomiędzy katalizatorem a głębią roztworu co zwiększa odpowiedź prądową układu [80].

W czasie wielu cykli CV widoczne jest przesunięcie potencjału reakcji w stronę wartości bardziej ujemnych, co jest spowodowane zwiększającą się ilością odmiany α wodorotlenku niklu. To kontrintuicyjna zależność, ponieważ w środowisku alkalicznym bardziej stabilną formą krystalograficzną jest odmiana β i pozornie to jej zawartość powinna ulegać zwiększeniu

w czasie procesu. Jednak woltamperometria cykliczna wymusza wielokrotne przejścia od wodorotlenku do oksywodorotlenku i odwrotnie, co powoduje zwiększanie się ilości defektów, co prowadzi do zwiększenia zawartości zdeorganizowanej odmiany α -Ni(OH)₂ [80]. Jednocześnie przy dominacji odmiany α w miarę zwiększania się liczby cykli obniża się odpowiedź prądowa układu, czego nie obserwuje się w przypadku odmiany β .

Przy użyciu niklowych elektrod do utleniania mocznika w czasie woltamperometrii cyklicznej widoczne są dwa piki utleniania, przy czym wyższy pik może być obserwowany w czasie skanu kierunku potencjałów katodowych [80]. Ten kształt można wyjaśnić poprzez ponowne utlenienie Ni²⁺ do NiOOH, na skutek polaryzacji elektrody do odpowiedniego potencjału w czasie skanu w kierunku katodowym, które reagują z nowo zaadsorbowanymi cząsteczkami mocznika lub produktami pośrednimi będącymi zaadsorbowanymi na powierzchni elektrody [77], [80].

Dowodem na pośredni mechanizm utleniania mocznika jest fakt, że w obecności mocznika odpowiedź prądowa układu rośnie dopiero po przekroczeniu potencjału powstawania NiOOH, a odpowiedź katodowa zanika również po przekroczeniu potencjału redukcji NiOOH do Ni(OH)₂ [77]. Dodatkowo wysokość piku redukcji ulega zmniejszeniu po dodaniu mocznika do alkalicznego roztworu. Gdyby centra aktywne NiOOH służyły jedynie adsorpcji cząstek mocznika ich ilość nie uległaby tak znaczącej zmianie i wysokość piku redukcji pozostałaby taka sama. W przypadku mechanizmu pośredniego centra NiOOH biorą udział w reakcji utleniania mocznika, w czasie której ulegają redukcji do Ni(OH)₂, przez co pik redukcji związany z tą samą reakcją ulega zmniejszeniu, przez zmniejszenie ilości NiOOH, które mogłyby ulec redukcji [77]. Efekt ten nasila się w miarę zwiększania ilości mocznika dodawanego do roztworu, co potwierdza, że mocznik jest utleniany na skutek reakcji chemicznej z NiOOH, który powstaje na skutek elektrochemicznego utlenienia Ni(OH)₂ [77]. Dodatkowo jeżeli po dodaniu mocznika wysokość odpowiedzi prądowej się zwiększa, tzn. że jest ona związana z dwoma reakcjami: utleniania Ni(OH)₂ do NiOOH i utleniania mocznika, które prowadzi do redukcji NiOOH do Ni(OH)₂ ponownie utlenianego na anodzie. Oznacza to, że odpowiedź prądowa związana z reakcją anodową jest zwiększona, podczas gdy odpowiedź katodowa nie jest związana z reakcją chemiczną zachodzącą w roztworze, przez co wynika ona jedynie z jednorazowej redukcji NiOOH do Ni(OH)₂ [73], [77]

Rozważana jest także droga bezpośrednia, w czasie której oksywodorotlenek niklu nie ulega redukcji w czasie utleniania mocznika, a jego redukcja następuje dopiero w przypadku

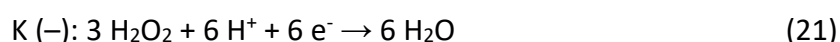
spadku potencjału poniżej odpowiedniej wartości [55], [68], [73]. W takim przypadku reakcja elektrokatalityczna rozpoczyna się od mocznika i jonów OH^- z roztworu zaadsorbowanych na centrum aktywnym reakcji, które stanowi NiOOH . Jon OH^- deprotonuje grupę aminową, na skutek czego pozbawione protonów azoty desorbują tworząc cząsteczkę azotu i oddając elektrony bezpośrednio do elektrody. Zaadsorbowane jony OH^- i jony OH^- znajdujące się w roztworze reagują z utworzonym CO_2 , dając jony węglanowe, które następnie uwalniane są do roztworu. [68]. Dowodem na bezpośredni mechanizm utleniania mocznika miałyby być mniejszy pik katodowy, obserwowany w czasie CV w roztworze z dodatkiem mocznika – w czasie skanu anodowego dwie konkurencyjne reakcje elektrodowe mają miejsce – formacja NiOOH i utlenianie mocznika zaadsorbowanego na NiOOH , przez co powstaje mniej NiOOH niż w roztworze samego KOH i pik katodowy jest mniejszy. Adsorpcja mocznika dopiero na NiOOH , a nie na Ni czy $\text{Ni}(\text{OH})_2$ wyjaśnia też dlaczego zwiększona odpowiedź prądowa w obecności mocznika jest obserwowana dopiero po przekroczeniu potencjału formacji NiOOH – w niższych zakresach mocznik nie adsorbuje się na elektrodzie i przez to nie może zostać utleniony [55], [73], [77].

Jednym z największych problemów związanych z utlenianiem mocznika jest fakt, że w zależności od warunków procesy produktami reakcji oprócz CO_2 , N_2 i H_2O mogą być również CNO^- , NO_3^- , NO_2^- , $[\text{N}_2\text{O}_2]^-$, N_2O , NO_2 czy kationorodnik mocznikowy. Produkty te wykazują silny wpływ na środowisko naturalne, oraz obniżają wydajność reakcji, przez co dobór materiałów elektrodowych i warunków prowadzenia procesu powinien być prowadzony w sposób maksymalizujący udział reakcji utleniania mocznika do CO_2 , N_2 i H_2O [55], [71], [78], [79]. Wydajność prądowa procesu pozwala w bardzo łatwy sposób porównać aktywność różnych materiałów stosowanych w roli anod do utleniania mocznika, a także wskazuje na ewentualne reakcje uboczne oraz na możliwą wydajność procesu, z którym mielibyśmy do czynienia przy zwiększeniu skali badanej reakcji [71]. W przypadku elektrod platynowych obserwuje się dość niską wydajność, do 25%. Najbardziej aktywne są elektrody borowe domieszkowane diamentami (BDDE – ang. *boron diamond doped electrode*) i tytanowe z dodatkiem tlenku rutenu, przy użyciu których wydajność utleniania mocznika sięga 100% [71].

Aktywność i stabilność elektrokatalizatorów niklowych jest jednak wciąż zbyt niska, by zbudowane z ich udziałem mocznikowe ogniwa paliwowe były stosowane na szeroką skalę. Zwiększenie aktywności materiałów elektrodowych może zostać zrealizowane na różne

sposoby od zwiększenia ich powierzchni aktywnej [11] poprzez zastosowanie nanomateriałów [20], zarówno w formie dodatku do materiału metalicznego (tworząc kompozyt) jak i poprzez zastosowanie metalicznych nanomateriałów, np. nanodrutów [20]. Dzięki takiemu rozwiązaniu stosunek powierzchni do objętości rośnie, co skutkuje zwiększeniem powierzchni aktywnej materiału. Kataliza jest procesem powierzchniowym, co oznacza że zwiększenie powierzchni katalizatora bezpośrednio przekłada się na zwiększenie wydajności katalizowanej reakcji. Inną strategią jest dodanie do niklu innych metali, np. miedzi, żelaza czy kobaltu [68]–[70], [73], by zwiększyć aktywność niklu.

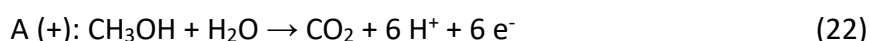
Jednym z rozwiązań zwiększających wydajność bezpośrednich mocznikowych ogniw paliwowych jest zmiana materiału katodowego z platyny na pallad. Tego typu operacja pozwala na zmianę utleniacza z tlenu atmosferycznego na H_2O_2 , który powstaje in-situ na katalizatorze palladowym w wyniku reakcji tlenu dostarczonego z powietrza i kwasu mrówkowego. Reakcja katodowa ulega wtedy zmianie na **reakcję (21)** [72]:



W wyniku zmiany reakcji katodowej napięcie ogniwa jest wyższe (2,509 V), a zmiana utleniacza na bardziej aktywny pozwala na zwiększenie wydajności ogniwa [72]. Rozwiązanie to sprawdza się także z powodu różnych środowisk pracy katodowy i anody: anoda pracuje w bardziej korzystnym dla reakcji utleniania mocznika środowisku alkalicznym, a katoda w korzystniejszym dla procesu redukcji H_2O_2 środowisku kwaśnym [72].

Paliwa alternatywne – metanol

Produkcja wodoru jest procesem kosztownym, co w połączeniu z wysokimi kosztami transportu wodoru, wysokim zagrożeniem wybuchem w czasie stosowania go w roli nośnika energii i brakiem odpowiedniej infrastruktury sprawia, że technologie oparte na wodorze z uwagi na ich wysoki koszt wdrożenia nie są obecnie konkurencyjne [57], [58]. Interesującą alternatywą dla ogniw wodorowo-tlenowych jest zastosowanie metanolu w roli paliwa w bezpośrednim ogniwie paliwowym. Ten rodzaj ogniwa z membraną protonowymienną jest zasilany bezpośrednio metanolem, lub jego roztworem, który jest utleniany na anodzie [17], [26], [54]. W takim przypadku reakcja anodowa ulega zmianie (**reakcja (22)**) [5], [17], [18], [20], [54], [74], [82]:



Metanol był jednym z pierwszych związków organicznych wytwarzanych na szeroką skalę. Od XIX wieku był otrzymywany jako produkt suchej destylacji drewna, z tego powodu

bywa nazywany alkoholem drzewnym [21]. Obecnie metanol na skalę przemysłową wytwarzany jest w procesie katalitycznym z gazu syntezowego [21], [54]. Pełni w przemyśle chemicznym ważną rolę: jest szeroko stosowany jako rozpuszczalnik i substrat do dalszych reakcji organicznych, np. w syntezie formaldehydu, eteru di-metylowego czy eteru metylo-tertbutylowego [21]. Gęstość energetyczna metanolu jest relatywnie wysoka i wynosi $17,85 \text{ MJ dm}^{-3}$ [21]. Od czasów kryzysu paliwowego związanego z embargiem w roku 1973 metanol jest stosowany jako domieszka do oleju napędowego, jako bio-diesel, a nawet jako całkowity zamiennik innych paliw ciekłych do silników spalinowych [21]. Metanol może być także otrzymywany z surowców odnawialnych, na skutek fermentacji biomasy, czy z odpadów drewnianych, przez co może być uznawany za surowiec odnawialny [21], [54], [74], [83]. Dodatkowo obecnie rozwijane są technologie katalitycznego wytwarzania metanolu poprzez syntezę z dwutlenku węgla wyłapanego z gazów odlotowych i wodoru uzyskanego z elektrolizy wody przeprowadzanej w czasie nadmiaru mocy w sieci energetycznej [54]. W ten sposób metanol stałby się magazynem energii elektrycznej, w postaci energii potencjalnej wiązań chemicznych tego związku. Opracowanie wydajnych technologii bezpośrednich metanolowych ogniw paliwowych pozwoliłoby na bardziej efektywny odzysk zmagazynowanej w ten sposób energii elektrycznej, a co za tym idzie zmniejszyłoby emisję CO_2 do atmosfery.

Po raz pierwszy w roli paliwa do ogniw paliwowych metanol został zastosowany w roku 1990, kiedy to Laboratorium Napędów Odrzutowych NASA opracowało bezpośrednio metanolowe ogniwo paliwowe (DMFC – ang. *Direct Methanol Fuel Cell*) [26]. Zastosowanie metanolu w roli paliwa jest wyjątkowo korzystne, ponieważ jest to substancja tania o relatywnie wysokiej gęstości energii, a jego transport i przechowywanie nie stwarzają większych trudności. Dodatkowo eliminuje to problemy związane z pozyskiwaniem odpowiednio czystego wodoru, jego transportem i przechowywaniem. Metanol, jako ciecz jest dużo bezpieczniejszy do stosowania w transporcie, czy urządzeniach mobilnych a istniejąca obecnie infrastruktura do tankowania benzyny i oleju napędowego z powodzeniem mogłaby być przekształcona w infrastrukturę do tankowania metanolu [84], [82], co mogłoby przyspieszyć rewolucję transportową związaną ze stosowaniem silników elektrycznych.

W przypadku użycia metanolu jako paliwa w ogniwach z membraną protonowymienną teoretyczne napięcie maksymalne wynosi $1,21 \text{ V}$ [20], [74], jednak przy pracy w 60°C praktyczne napięcie pracy wynosi $0,4 \text{ V}$ [20]. Ten rodzaj ogniwa pracuje w temperaturze do

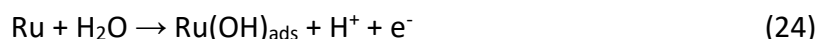
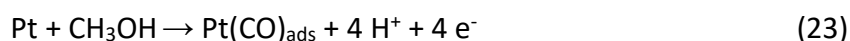
200°C z wydajnością ok. 40% [5], [17], [26], w kogeneracji osiągając 80% [17]. Ich dodatkową zaletą jest duża gęstość generowanego prądu, w porównaniu do innych rodzajów ogniw paliwowych [17]. Są one bardzo obiecującą technologią z uwagi na ich wysoką wydajność, wysoką sprawność konwersji energii, niskie poziomy emisji i prostą obsługę [21]. Niewielkie rozmiary, do jakich zmniejszone mogą być DMFC sprawiają, że mogą być one potencjalnymi zastępcami ogniw litowo-jonowych w mobilnych urządzeniach elektronicznych [21]. Metanolowe ogniwa paliwowe mogą być stosowane w urządzeniach mobilnych, jak np. urządzeniach elektronicznych, ładowarkach, czy power bankach [17], [18], a nawet implantach słuchowych [85]. Jest to rozwiązanie wyjątkowo korzystne w krajach rozwijających się, gdzie dostęp do prądu w celu naładowania urządzenia, czy dostęp do baterii są utrudnione lub całkowicie ograniczone, zarówno fizycznie jak i ekonomicznie [85].

W przypadku tego typu ogniw kluczowy jest dobór materiału anodowego, ponieważ anodowa reakcja utleniania metanolu jest wolniejsza od katodowej reakcji redukcji tlenu, co oznacza że to utlenienie paliwa staje się reakcją limitującą sprawność ogniwa [20]. Utlenienie metanolu jest reakcją związaną z transportem aż 6 elektronów, co znacząco spowalnia jej przebieg w porównaniu do reakcji utlenienia wodoru. Poza problemami związanymi z kinetyką reakcji jednym z głównych problemów związanych z tym typem ogniwa jest możliwość migracji metanolu do katody, która wykonana jest z platyny, przez co łatwo może na niej dojść do utlenienia metanolu i jej zatrucia tlenkiem węgla, będącym produktem pośrednim tej reakcji [17], [74], [84], [86]. Rozwiązaniem tego problemu jest domieszkowanie platyny rutenem, który katalizuje reakcję całkowitego utleniania metanolu do dwutlenku węgla, co eliminuje tlenek węgla ze strumieniem produktów, chroniąc tym samym centra aktywne elektrody platynowej przed zatruciem [17].

W zależności od pH środowiska reakcji utlenianie metanolu może zachodzić według różnych mechanizmów [21]. Z uwagi na wymaganą odporność na korozję materiału anodowego, również w czasie postoju urządzenia w środowisku kwaśnym największą popularnością cieszą się materiały oparte na platynie [21], [84], [87], z różnymi dodatkami metalicznymi, takimi jak ruten [18], [21], [84], [88], [89], iryd [89], pallad [90], cyna [84], [90]–[92], nikiel [93]–[95], miedź [96], bizmut [97], złoto [98], kobalt [99], [100], molibden [84], wolfram [84] czy osm [84], by zniwelować zatrucie materiału elektrokatalitycznego tlenkiem węgla. Stosowane są także układy trójskładnikowe, jak np. platyna z dodatkiem żelaza i miedzi [101], czy rutenu i irydu [89], kobalt z dodatkiem platyny i złota [102] czy żelazo

z dodatkiem niemetalicznych pierwiastków jakimi są azot i węgiel [54]. Z uwagi na korozyjny wpływ środowiska kwaśnego na elektrody niklowe stosuje się je z dodatkiem składników stabilizujących, jak np. polianiliny [54], a z tego samego powodu elektrody palladowe domieszkuje się takimi metalami molibden, cyna, osm czy wolfram [54].

Dodatek wymienionych wyżej metali do elektrod platynowych powoduje zwiększenie gęstości generowanego prądu, zmniejszenie potencjału reakcji utleniania metanolu, co zwiększa wydajność reakcji, a w konsekwencji podwyższa sprawność ogniwa [21]. W przypadku dodawania do platyny innych pierwiastków metalicznych zwykle dodaje się metale o większym powinowactwie do tlenu, przez co powstaje materiał bifunkcyjny, jak np. PtRu, którego mechanizm utleniania metanolu w środowisku kwaśnym jest przedstawiony poniżej (**reakcje (23)-(25)**) [21], [54]:



Przedstawiony mechanizm upraszcza proces utleniania metanolu i pomija pewne zjawiska. Zakłada on, że adsorpcja metanolu ma miejsce wyłącznie na atomach platyny, a na atomach rutenu zachodzi tylko reakcja protolizy wody [21]. Pomija on takie zjawiska jak wydzielanie tlenu na platynie w wyższych zakresach potencjałów, czy adsorpcję metanolu na rutenie w wyższych temperaturach [21].

Dodatkowo uformowane na danym centrum aktywnym zaadsorbowane związki mogą przemieszczać się pomiędzy centrami aktywnymi. Ta migracja jest niezbędna do całkowitego utleniania metanolu, ponieważ jak pokazano w **reakcji (25)** do desorpcji CO_2 niezbędna jest reakcja jonów OH^- zaadsorbowanych na rutenie z CO zaadsorbowanym na platynie. By było to możliwe zaadsorbowane związki muszą przemieszczać się pomiędzy kolejnymi centrami aktywnymi, aż znajdą się w pobliżu komplementarnego związku, co umożliwi zajście reakcji [21]. Optymalny stosunek ilości centrów aktywnych na platynie do tych na rutenie wynosi pomiędzy 15 a 45%. Powyżej tej zawartości odpowiedź prądowa układu maleje, przez brak wystarczającej liczby centrów aktywnych platyny, by reakcja zachodziła z wyższą wydajnością [21].

Dodatkowo w podwyższonej temperaturze, która powinna pozytywnie wpływać na szybkość reakcji zaobserwowano w strumieniu produktów dimetoksymetan i mrówczan

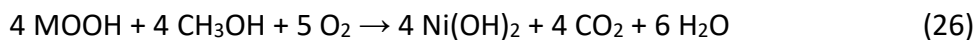
metylu, co oznacza że część elektronów, które mogły zostać wygenerowane w reakcji utleniania metanolu do CO_2 nie została uwolniona w wyniku zajścia reakcji ubocznych [21].

Za pomocą elektrochemicznie modulowanej spektroskopii podczerwieni EMIRS (ang. *electrochemically modulated infrared reflectance spectroscopy*) udowodniono, że zatrucie katalizatora platynowego w czasie reakcji utleniania metanolu jest związane z adsorpcją CO na powierzchni platyny, związanego z nią liniowo lub mostkowo. Oprócz CO_2 innymi końcowymi produktami reakcji mogą być formaldehyd lub kwas mrówkowy. Pomimo prostej budowy cząsteczki metanolu, składającej się tylko z jednego atomu węgla transport aż 6 elektronów w czasie utleniania metanolu sprawia, że jest to reakcja skomplikowana, przebiegająca z adsorpcją cząsteczek formylowych, np. $^*\text{CHO}_{(\text{ads})}$ [82].

Pomimo poprawy wydajności ogniw z elektrokatalizatorami dwufunkcyjnymi ich wrażliwość układu na zatrucie CO jest mniejsza niż w przypadku samej platyny, ale nie wyeliminowana całkowicie, przez co w czasie pracy urządzenia aktywność elektrokatalizatorów ulega stopniowemu zmniejszeniu, prowadząc do malejącej sprawności całego urządzenia [21], [54]. Kolejną wadą takiego rozwiązania jest możliwa korozja dodatku metalowego, jak np. palladu w środowisku kwaśnym – w miarę użytkowania jony palladu przechodzą do elektrolitu, migrują przez membranę i osadzają się na katodzie, co pogarsza kinetykę obu reakcji elektrodowych, utleniania metanolu na anodzie i redukcji tlenu na katodzie [54].

W środowisku alkalicznym platyna również jest stosowana w roli materiału elektrokatalitycznego, jednak z uwagi na znacznie mniej korozyjne środowisko reakcji metale nieszlachetne mogą być używane w roli materiałów elektrodowych [21], [74]. Alternatywnym materiałem do utleniania metanolu jest nikiel [54], [103], [104], kobalt [54], [103]–[105], czy miedź [21], [105], stosowane zarówno samodzielnie jak i w mieszaninach ze sobą lub z innymi metalami. Zamiana platyny na inny materiał elektrodowy nie tylko zmniejsza zagrożenie utratą sprawności urządzenia na skutek zatrucia tlenkiem węgla, ale także zmniejsza koszty urządzenia dzięki redukcji kosztów materiału elektrokatalitycznego [21], [74].

Użycie materiałów elektrokatalitycznych bazujących na metalach nieszlachetnych pozwala na pośrednie utlenianie metanolu, dzięki czemu kinetyka reakcji anodowej jest bardziej korzystna. Pod wpływem jonów OH^- znajdujących się w środowisku reakcji i odpowiedniego potencjału powstają oksywodorotlenki, będące właściwymi utleniaczami metanolu, co obrazuje **reakcja (26)** [21]:



gdzie M=Ni, Co, Cu i inne metale przejściowe.

W 2009 roku firma Toshiba zaprezentowała mobilne ogniwo paliwowe zasilane metanolem o nazwie DINARIO™, które działało zasilane kartridżami wypełnionymi metanolem oraz czerpało tlen z powietrza [74]. Komercyjnie dostępne jest ogniwo metanolowe CellPack™ firmy Blue World o mocy 5 kW, które może być łączone w moduły do mocy 15 kW [106], ogniwo MGC-FC56 firmy Mitsubishi o mocy 500 W [107], czy firmy SFC Energy oferującej bezpośrednio metanolowe ogniwa paliwowe o różnej mocy, możliwe do zastosowania w gospodarstwach domowych (EFOY o mocy do 75 W), w przemyśle (EFOY Pro, o mocy do 500 W) czy nawet w wojskowości (SFC Defense) [108]. Nad swoimi komercyjnymi ogniwami metanolowymi pracują takie firmy jak Alfa Laval [109].

Pomimo wyeliminowania zagrożeń związanych ze stosowaniem wodoru w roli nośnika energii zastąpienie go metanolem również nie jest rozwiązaniem idealnym. Metanol jest toksyczny dla środowiska i groźny dla zdrowia ludzi i zwierząt zarówno na drodze wziewnej, pokarmowej jak i przy kontakcie skórny [110]. Pod jego wpływem w organizmie człowieka powstają groźne dla zdrowia metabolity, których obecność w płynach ustrojowych może prowadzić do utraty wzroku, a nawet śmierci [110].

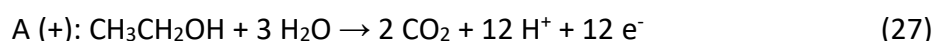
Paliwa alternatywne – etanol

Etanol, jako kolejny w szeregu alkoholi alifatycznych ma największe szanse zastąpić metanol w bezpośrednich ogniwach paliwowych (DEFC – ang. *Direct Ethanol Fuel Cell*). Dzięki dodatkowej grupie metylowej negatywne efekty związane z migracją paliwa przez membranę są zredukowane. Dodatkowo etanol jest znacznie mniej toksyczny dla ludzi i środowiska naturalnego niż metanol, jednocześnie zachowując postać cieczy, co ułatwia jego przechowywanie i transport [21], [26], [82]. Wytwarzanie etanolu jest jedną z najstarszych technologii opanowanych przez ludzkość. W łatwy sposób duże ilości etanolu mogą być wytwarzane poprzez fermentację materiałów pochodzenia roślinnego, zarówno opartych na skrobi, jak i na prostszych cukrach. Do celów innych niż spożywcze etanol jest obecnie produkowany poprzez uwodnienie etylenu z użyciem kwasu siarkowego lub fosforowego w roli katalizatora [21], [54], [82]. Skala jego produkcji jest duża nie tylko z uwagi na produkcję do celów spożywczych, ale również na jego rolę w przemyśle chemicznym, gdzie stanowi on rozpuszczalnik i substrat do dalszych syntez [21].

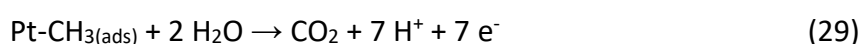
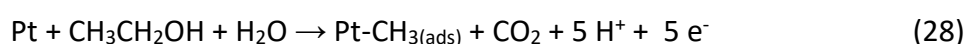
Koncepcja stosowania etanolu w roli paliwa nie jest nowa, już w czasie rewolucji bolszewickiej liderzy ruchów komunistycznych promowali zastąpienie paliw kopalnych etanolem, jednak spotkało się to z ogromnym oporem ze strony obywateli, którzy nie chcieli by składnik ich ukochanej wódki był w ten sposób marnowany [21]. Na tego typu zastosowanie pozwala wysoka gęstość energetyczna etanolu ($23,46 \text{ MJ dm}^{-3}$), co sprawiło że obecnie w niektórych krajach, np. w Brazylii już obecnie jest on stosowany jako paliwo do silników spalinowych. Podobnie jak w przypadku metanolu zmiana paliwa zasilającego silniki w samochodach byłaby wyjątkowo łatwa w przypadku etanolu: nakłady związane z przekształceniem obecnie istniejącej infrastruktury dystrybuującej paliwa ciekłe do silników spalinowych, na etanol zasilający ogniwo paliwowe sprzężone z silnikiem elektrycznym byłoby wielokrotnie mniej kosztowne, niż budowa zupełnie nowej infrastruktury do ładowania samochodów elektrycznych, w których energia elektryczna niezbędna do pracy silnika pochodzi z ogniw litowo-jonowych [21], [82].

Cząsteczka etanolu zbudowana jest z dwóch atomów węgla połączonych silnym wiązaniem sigma. Siła tego wiązania odpowiada za stabilność etanolu, ale jednocześnie sprawia że reakcja jego utlenienia nie przebiega tak łatwo jak w przypadku metanolu, gdzie musiało zostać rozerwane jedynie wiązanie węgiel-tlen. Stabilność wiązania C–C, które sprawia, że etanol tak dobrze nadaje się na paliwo do bezpośredniego ogniwa paliwowego jest jednocześnie powodem, dla którego jego stosowanie w tej roli jest utrudnione i wymaga stosowania odpowiednich materiałów elektrokatalitycznych na anodowych biegunach takiego urządzenia [21].

Reakcję zachodzącą na anodzie w ogniwie paliwowym zasilanym bezpośrednio etanolem prezentuje **reakcja (27)** [21], [54], [111]:



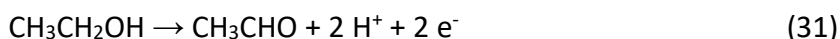
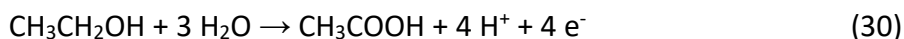
Cząsteczka etanolu posiada tylko jeden atom węgla bezpośrednio połączony z tlenem, przez co utlenienie drugiego z nich do CO_2 wymaga dostarczenia tlenu z cząsteczki wody, co sprawia, że reakcja przebiega wieloetapowo, **reakcje (28)** i **(29)** obrazują przykład tego rodzaju reakcji na katalizatorze platynowym [82]:



Siła elektromotoryczna bezpośredniego ogniwa paliwowego zasilanego etanolem wynosi $1,145 \text{ V}$ [21]. Reakcja całkowitego utlenienia etanolu prowadzi do uwolnienia aż

12 elektronów, co sugeruje że etanol powinien być dwukrotnie bardziej wydajnym paliwem od metanolu. Przedstawiona reakcja zachodzi wg mechanizmu C1, który niestety rzadko kiedy jest osiągnięty w praktyce, z uwagi na niewystarczającą selektywność materiałów katalitycznych, co uniemożliwia przerwanie wiązania międzywęglowego [82].

Zamiast tego reakcja utlenienia etanolu zachodzi wg mechanizmu C2, który prowadzi do powstania kwasu octowego (**reakcja (30)**) i aldehydu octowego (**reakcja (31)**) jako produktów [21], [54], [82]:



Utlenienie etanolu do kwasu octowego zwykle zachodzi przy polaryzacji anody do wyższego potencjału, powyżej 0,8 V, kiedy to cząsteczki wody zaadsorbowane na powierzchni elektrody platynowej tworzą cząsteczki utleniające. Dla potencjału poniżej 0,6 V dominuje **reakcja (31)**, a pomiędzy tymi potencjałami miejsce ma protoliza wody, prowadząca do utworzenia centrów aktywnych na platynie Pt-OH_(ads), które następnie mogą brać udział w utlenianiu pośrednich produktów utleniania etanolu, zaadsorbowanych na powierzchni elektrody [82].

Jedną z idei mających na celu na zmniejszenie emisji CO₂, a co za tym idzie efektu pracy bezpośrednich etanolowych ogniw paliwowych na środowisko była celowa praca urządzenia w warunkach prowadzących do otrzymywania aldehydu octowego. Związek ten nie akumuluje się w środowisku, ponieważ jest rozkładany do kwasu octowego i octanów za pomocą enzymów, które mogą wytwarzać zarówno ssaki, jak i drożdżaki. Po głębszej analizie okazało się jednak, że wpływ działania takiego urządzenia na środowisko naturalne byłby bardziej negatywny, niż wpływ ogniwa paliwowego którym etanol byłby całkowicie utleniany, a produktem uwalnianym do środowiska byłby CO₂ [112].

Dodatkowo aldehyd octowy, będący produktem reakcji zachodzącej wg mechanizmu C2 może reagować z etanolem tworząc acetal dietylowy aldehydu octowego (**reakcja (32)**) [112]:



Podobnie jak w przypadku metanolu utlenianie etanolu również można prowadzić zarówno w środowisku kwaśnym, jak i alkalicznym, przy czym w zależności od wybranego wariantu zmienia się materiał elektrokatalityczny będący najkorzystniejszy pod względem wydajności reakcji [21]. Kwaśne środowisko reakcji zwykle związane jest z użyciem materiałów elektrodowych bazujących na platynie, z uwagi na jej odporność na korozję w warunkach pracy urządzenia. Zwłaszcza użycie materiałów platynowych o wymiarach nanometrycznych

korzystnie wpływa na reakcję utleniania etanolu [21], jednak z uwagi na wrażliwość na zatrucie tlenkiem węgla dodaje się do nich pierwiastki o wyższym powinowactwie do tlenu, jak np. cyna czy ruten, dzięki czemu uzyskuje się elektrokatalizator bifunkcyjny, co zwiększa wydajność reakcji utleniania i zmniejsza szybkość zatruwania się platynowych centrów aktywnych [21]. W środowisku kwaśnym utlenianie etanolu prowadzi się zwykle na katalizatorach platynowych z dodatkiem takich metali jak ruten [21], [54], [113], [114] cyna [21], [54], [91], [115]–[119] czy nikiel [21], [54], [120], [121], by zapobiec zatruciu elektrody tlenkiem węgla, będącym produktem pośrednim reakcji. Dodatkowo ich obecność zmienia strukturę elektronową platyny, ponieważ oddają one jej swoje elektrony walencyjne z podpowłoki *d*, co w konsekwencji skutkuje zmniejszeniem powinowactwa tlenku węgla do centrów aktywnych i zmniejsza wrażliwość materiału na zatrucie nim [21]. Niestety tego typu rozwiązania mogą zmniejszać selektywność wobec katalizowania reakcji utleniania etanolu do CO₂ [21]. Zwłaszcza dodatek cyny do platyny daje korzystne efekty, bo nie tylko zwiększa aktywność materiału poprzez mechanizm bifunkcyjny, ale też dzięki efektom geometrycznemu i elektronowemu zwiększają aktywność centrów aktywnych na atomach platyny [21]. Optymalna zawartość cyny w materiale PtSn wynosi od 10 do 50% w środowisku kwaśnym, a dokładna wartość zależy m.in. od sposobu przygotowania materiału elektrodowego. Dodatek niklu do materiałów opartych na platynie również zwiększa wydajność procesu utleniania etanolu w środowisku kwaśnym [21], podobnie jak dodatek boru [21]. Pomimo zwiększonej reaktywności katalizatory składające się z platyny zmieszanej z nieszlachetnymi metalami rozwiązanie tego typu na dłuższą metę nie sprawdza się w środowisku kwaśnym, ponieważ w tych warunkach metal mniej szlachetny ulega korozji i wytrawianiu z materiału elektrodowego, co zmniejsza aktywność urządzenia w perspektywie czasu [21]. Innym rozwiązaniem zwiększającym aktywność materiałów elektrokatalitycznych wobec utleniania etanolu opartych na platynie jest wytworzenie materiałów kompozytowych. Dodatek cząstek niemetalicznych, np. cząstek węgla o rozmiarze nanometrycznym czy cząstek ceramicznych (azotki metali, węgliki metali) do materiału platynowego zwiększa odporność na zatrucie tlenkiem węgla, dzięki mechanizmowi bifunkcyjnemu, dodatkowo zwiększają one stabilność materiału, a ich niska cena nie podnosi znacząco kosztów wytworzenia materiału elektrodowego [21].

Alternatywą dla platyny w środowisku kwasowym jest zastosowanie palladu jako materiału anodowego. Samodzielnie prowadzi on do utleniania etanolu wg mechanizmu C2,

do soli kwasu octowego jako głównego produktu reakcji [21]. Fakt ten, w połączeniu ze zwiększoną tendencją palladu do korozji w środowisku kwaśnym prowadzi do stosowania go w roli elektrokatalizatora zwykle z dodatkiem innego pierwiastka metalicznego, jak np.: srebro [122], [123], nikiel [124], [125], kobalt [105], [126], miedź [105], [127], [128] czy cyna [21]

W środowisku alkalicznym, podobnie jak w przypadku metanolu, metale nieszlachetne, takie jak miedź mogą być dodawane do katalizatorów palladowych w celu zwiększenia ich aktywności wobec utleniania etanolu [21]. Innymi dodatkami metalicznymi były np. platyna, nikiel czy srebro [21].

Metale nieszlachetne, takie jak nikiel miedź, kobalt, czy żelazo, dzięki ich zwiększonej odporności na korozję w środowisku alkalicznym mogą pełnić rolę elektrokatalizatora, zarówno pojedynczo, lub w postaci stopów wieloskładnikowych, jak np. Ni-Co-Fe [21]. Ten ostatni materiał trójskładnikowy jest komercyjnie stosowany pod nazwą HYPERMEC™ deklaruje wydajność rzędu 250 mW cm^{-2} w 80°C w ogniwie zasilanym etanolem, z żywotnością 3000 h [21]. Ta sama firma dostarczała materiały elektrodowe do pierwszego demonstracyjnego pojazdu zasilanego bezpośrednim etanolowym ogniwem paliwowym czasie Eco Shell Maraton, w roku 2007 we Francji [21], [129]. System ten nie wykazuje śladów octanów w gazach odlotowych, a brak wrażliwości na zatrucie tlenkiem węgla daje mu ogromną przewagę nad systemami opartymi na platynie. Zasada działania tego trójskładnikowego systemu elektrokatalitycznego polega na utlenieniu etanolu na niklu i adsorpcji jonów OH^- na kobalcie i żelazie, co pozwala na całkowite utlenienie $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ do CO_2 [21].

1.4. Materiały stosowane w ogniwach paliwowych

Niezależnie od rodzaju ogniwa paliwowego i stosowanego nośnika energii tematyka związana z wytworzeniem materiałów elektrokatalitycznych, które byłyby tanie w produkcji, aktywne i stabilne jest jednym z najpoważniejszych problemów jakie muszą zostać rozwiązane by ogniwa paliwowe zaczęły być stosowane na szeroką skalę.

Pierwszą grupę elektrokatalizatorów stosowanych w ogniwach paliwowych, głównie wodorowo-tlenowych stanowią materiały oparte na platynie. Jednym z powodów dla których nie są one jeszcze popularnym rozwiązaniem, stosowanym na szeroką skalę jest wysoki koszt i niska stabilność tych materiałów w warunkach procesu [5], [58], [111]. Przy zastosowaniu elektrod platynowych ich koszt stanowi 40% kosztów produkcji ogniwa paliwowego (przy skali

produkcji 500 000 urządzeń na rok) [58]. Z tego powodu technologie te nie są jeszcze popularne na rynku komercyjnym, a jednym z celów mających na celu obniżenie kosztów wytworzenia tego typu urządzeń jest zmniejszenie zawartości platyny z $0,35 \text{ mg cm}^{-2} \text{ Pt}$ do $0,125 \text{ mg cm}^{-2} \text{ Pt}$ dla ogniw dla samochodów osobowych i do $0,3 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ dla ogniw „heavy duty” [58]. Dwa podstawowe rozwiązania są stosowane w celu zwiększenia odporności elektrod platynowych na zatrucie tlenkiem węgla i obniżenie kosztów wytworzenia elektrokatalizatorów jest zmniejszenie ładunku masowego elektrody, poprzez zwiększenie jej powierzchni aktywnej, lub zastąpienie jej metalami nieszlachetnymi [111], [130]. By zapobiec zatruciu elektrokatalizatora tlenkiem węgla do platyny dodawane są inne pierwiastki, by na drodze efektu synergistycznego, elektronicznego lub geometrycznego wpłynąć na reaktywność materiału elektrodowego.

Efekt synergistyczny: zastosowanie dwóch metali o właściwościach elektrokatalitycznych wobec wybranej reakcji, których wspólne zastosowanie prowadzi do wyższego efektu energetycznego, niż suma ich osobnych zastosowań [21].

Efekt elektronowy (ligandowy): zmiana struktury elektronowej materiału poprzez dodanie pierwiastków metalicznych, które na skutek różnicy w elektroujemności oddają swoje elektrony z podpowłoki d na podpowłokę d głównemu metalowi materiału, co np. w przypadku platyny zmniejsza powinowactwo centrów aktywnych do tlenku węgla [21]. Tak naprawdę zmniejsza się tendencja do adsorpcji na platynie wszystkich związków węgla, ale spadek reaktywności spowodowany mniejszą adsorpcją utlenianego paliwa jest wyrównywany przez zwiększenie wydajności reakcji utleniania i zwiększenie odporności materiału na zatrucie CO [21].

Efekt geometryczny: zmiana struktury krystalicznej modyfikowanego materiału, co zmienia jego powinowactwo do adsorpcji na nim cząsteczek produktów lub substratów reakcji.

Jednym z najpoważniejszych kandydatów do zastąpienia platyny jest pallad [111]. Posiada on udowodnioną aktywność katalityczną wobec takich reakcji jak utlenianie alkoholi, redukcja tlenu, a w przypadku reakcji utleniania kwasu mrówkowego jest on nawet bardziej aktywny niż platyna [111].

Drugą grupę materiałów elektrokatalitycznych stanowią elektrody oparte na metalach nieszlachetnych, spośród których najbardziej popularnym jest nikiel. Jest on uważany za najlepszy nieszlachetny metal do katalizowania reakcji utleniania niskocząsteczkowych związków organicznych, jak np. prostych alkoholi czy mocznika. Jest to metal tani, dostępny

i o aktywności elektrokatalitycznej przewyższającej aktywność katalizatorów platynowych [68]. Obecnie stosowane rozwiązania tego problemu skupiają się na [68]:

- a) zwiększeniu powierzchni aktywnej katalizatora, np. poprzez dodatek nanomateriałów węglowych [70], [130], [131];
- b) zwiększeniu aktywności katalizatora niklowego poprzez dodatek innych metali aktywnych katalitycznie wobec reakcji anodowej, lub gwarantujących zwiększenie aktywności niklu poprzez efekt elektronowy, jak np. kobalt, czy mangan;
- c) zwiększenie teoretycznego napięcia obwodu otwartego ogniwa poprzez zmianę utleniacza lub zastosowanie hybrydowych warunków pH: różnych dla katody i anody.

Jedną z podstawowych strategii zwiększania powierzchni katalizatorów do ogniw paliwowych jest zmniejszenie rozmiaru ziaren wybranego metalu do skali nano. Jedną z podstawowych wad tego typu rozwiązania jest możliwa aglomeracja nanocząstek metalu elektrodowego w czasie pracy urządzenia, co w konsekwencji skutkuje zmniejszeniem powierzchni aktywnej katalizatora i spadkiem aktywności elektrody i finalnie zmniejsza wydajność ogniwa paliwowego [20], [84]. Zwiększenie powierzchni elektrokatalizatora można także osiągnąć poprzez dodatek cząstek węglowych o wielkości nanometrycznej do materiału elektrodowego. Nanocząsteczki węgla często są używane w roli nośników katalizatorów stosowanych w ogniwach paliwowych z uwagi na ich dobrą przewodność elektryczną i dużą powierzchnię aktywną [130]. Wpływają one silnie na właściwości katalizatorów, których są nośnikami. W zależności od użytego materiału węglowego zmienić może się rozmiar osadzonych cząstek katalizatora, ich morfologia, rozkład wielkości cząstek, stabilność czy dyspersja osadzonych cząstek [130]. Wpływ nośników węglowych o rozmiarze nanometrycznym rozciąga się nawet dalej, wpływając poprzez zmianę właściwości materiału elektrodowego pośrednio na efektywność ogniwa paliwowego, takie jak transport masy wewnątrz urządzenia, przewodność elektryczną warstwy katalitycznej, wielkość powierzchni aktywnej elektrochemicznie i stabilność nanocząstek metali w czasie działania urządzenia [130]. Ciekawym rozwiązaniem zwiększenia aktywności nanomateriałów jest formowanie struktur typu core-shell, tzn. cząstek w których materiał w zewnętrznej części ma inny skład, niż materiał stanowiący jądro cząstki, np. kuliste nanocząstki, w których metal warstwy zewnętrznej stanowi pallad, a warstwę wewnętrzną nikiel [132]. Dzięki takiemu układowi aktywność metalu warstwy zewnętrznej jest zwiększona dzięki kontaktowi z drugim

pierwiastkiem metalicznym (efekt elektronowy), a jednocześnie cała zewnętrzna warstwa, mająca kontakt z roztworem którym znajduje się reduktor, składa się z metalu stanowiącego centra aktywne reakcji utleniania.

Jednymi z głównych przyczyn degradacji ogniw paliwowych z membraną polimerową jest stopniowe niszczenie membrany, roztwarzanie i aglomeracja cząstek katalizatora (np. platyny), czy korozja nośnika węglowego [130]. Pozornie jest to kwestia nie związania z materiałem elektrokatalitycznym, jednak odpowiedni dobór nośnika węglowego pozwala na zminimalizowanie aż dwóch z wymienionych wyżej przyczyn: korozja nośnika węglowego i roztwarzanie cząstek katalizatora są procesami silnie ze sobą połączonymi, wzmacniającymi się wzajemnie [130]. Platyna katalizuje reakcję utleniania, a więc korozji cząsteczek nośnika węglowego, a to z kolei prowadzi do niszczenia warstwy katalitycznej, uwolnienia nanocząstek platyny i przez to zmniejszenia powierzchni aktywnej elektrody. Dodatkowo fulereny mogą potencjalnie zastąpić organiczne polimery w roli membran transportujących protony pomiędzy biegunami ogniw paliwowych [130]. Rozwiązanie to pozwoliłoby zwiększyć sprawność ogniw paliwowych z elektrolitem polimerowym, w których aktualnie transport protonów zależy od polimerowej membrany, która po wyschnięciu przestaje być aktywna. Fulerey wykazują wysokie powinowactwo do elektronów (2.65 eV w przypadku C_{60} [130]), dzięki czemu ich pochodne mogą być uznane za nadkwasy i używane w roli materiałów przewodzących protony. Połączenie grupy kwasowej z fulerem C_{60} , o wysokim powinowactwie do elektronów, powoduje odsunięcie elektronu od grupy kwasowej, co wzmacnia delokalizację elektronów w pobliżu grupy kwasowej [130]. Przykładem materiału opartego na fulerenach, który mógłby potencjalnie zastąpić membrany polimerowej jest $C_{60}(OH)_{12}$ – polihydroksyfuleren (PHF) [130].

Dodatkowym aspektem, który należy wziąć pod uwagę w trakcie doboru materiałów elektrokatalitycznych przeznaczonych do stosowania w ogniwach paliwowych zasilanych niskocząsteczkowymi związkami organicznymi, jak np. mocznik czy etanol, jest wpływ materiału elektrodowego na produkt reakcji utleniania. W zależności od użytego materiału elektrokatalitycznego, a nawet podłoża pod takim materiałem zmienia się produkt końcowy utleniania, co zwłaszcza w przypadku mocznika jest wyjątkowo groźne. Niepełne utlenienie mocznika może prowadzić do uwolnienia do środowiska takich związków jak NH_3 , ale też CNO^- , NO_2^- , NO_3^- , $[N_2O_2]^-$, N_2O , NO_2 . Ten aspekt jest wyjątkowo często pomijany przez badaczy zajmujących się opracowywaniem nowoczesnych materiałów elektrokatalitycznych, których

analiza wytworzonego materiału kończy się na zbadaniu jego właściwości fizykochemicznych, jak np. skład chemiczny czy morfologia i potwierdzeniu jego aktywności wobec wybranej reakcji, z zaniebdaniem analizy produktów tej reakcji [55], [71], [78], [79], [133].

Metoda przygotowania elektrokatalizatora bardzo silnie wpływa na jego późniejsze działanie. Jednym ze sposobów przygotowywania elektrokatalizatorów jest proces elektrodepozycji. Ta znana od wielu lat technika osadzania materiałów metalicznych i kompozytowych na odpowiednio przygotowanych podłożach jest bardzo dobrze zoptymalizowana i pozwala w łatwy sposób determinować właściwości otrzymywanych materiałów, takie jak średnica cząstek czy fazy krystaliczne, zmieniając parametry procesu – napięcie, mieszanie czy temperaturę. Dodatkowo przygotowywanie materiałów elektrokatalitycznych poprzez ich osadzanie na dobrze przewodzących cząstkach węglowych o rozmiarze nanometrycznym, o wysoce rozwiniętej powierzchni pozwala na zwiększenie ich dyspersji przy zachowaniu ich aktywności [81], [111].

Propozycja rozwiązania problemu braku odpowiednio aktywnych i trwałych materiałów anodowych do ogniw paliwowych przedstawiona w niniejszej pracy polega na zastosowaniu łatwej i szybkiej metody syntezy elektrokatalizatorów poprzez użycie procesu elektrodepozycji. Wybrany materiał składa się z dwóch metali o udowodnionych właściwościach elektrokatalitycznych wobec utleniania mocznika: niklu i miedzi. Miedź oprócz właściwości elektrokatalitycznych wobec utleniania niskocząsteczkowych związków organicznych posiada także właściwości wzmacniające aktywność niklu wobec katalizowanych reakcji oraz zwiększające odporność niklu na zatrucie tlenkiem węgla [134]–[138]. Materiał został wzbogacony dodatkiem cząstek węglowych o rozmiarze nanometrycznym, które stanowi tlenek grafenu, ze względu na jego dobre właściwości przewodzące jak również wysoką zwilżalność, co ułatwia uzyskanie materiału kompozytowego w procesie elektrodepozycji [139].

2. Cel pracy

Celem pracy doktorskiej było opracowanie nowej generacji tworzyw elektrokatalitycznych, opartych o stop Ni-Cu wzbogacony cząstkami o rozmiarach nanometrycznych, dedykowanych utlenianiu paliw do alternatywnych źródeł energii jakimi są ogniwa paliwowe, czyli metanolu, etanolu i mocznika.

Realizacja postawionego celu pracy wymagała przeprowadzenia szeregu prac doświadczalnych, których zakres był następujący:

- dobór stężenia wodorotlenku potasu i zbadanie elektrochemicznej aktywności otrzymanych materiałów w tym środowisku;
- dobór stężenia mocznika w roztworze wodorotlenku potasu i zbadanie elektrochemicznej aktywności otrzymanych materiałów w tym środowisku;
- dobór stężenia metanolu w roztworze wodorotlenku potasu i zbadanie elektrochemicznej aktywności otrzymanych materiałów w tym środowisku;
- dobór stężenia etanolu w roztworze wodorotlenku potasu i zbadanie elektrochemicznej aktywności otrzymanych materiałów w tym środowisku;

W oparciu o postawiony powyżej cel rozprawy doktorskiej wraz z etapami prowadzącymi do jego realizacji, sformułowano następującą tezę badawczą:

- dodatek tlenku grafenu do stopu Ni-Cu poprawi jego właściwości elektrokatalityczne na skutek zwiększenia powierzchni aktywnej.

3. Metodyka badawcza

3.1. Przygotowywanie proszków elektrokatalitycznych

Materiał elektrokatalityczny zawierający nikiel i miedź przygotowywano z użyciem procesu elektroosadzania katodowego (elektrodepozycji). Kąpiel elektrolityczną, o składzie podanym w **tabeli. 1.** przygotowano używając odczynników firmy Chempur (Piekary Śląskie, Polska). Po rozpuszczeniu składników sypkich w wodzie do przygotowanej w ten sposób kąpeli dodawano małymi porcjami 25% roztwór wody amoniakalnej do uzyskania pH 9.

Tabela 1. Skład chemiczny podstawowej kąpeli elektrolitycznej

Składnik	Stężenie, M	pH
NiSO ₄	0,475	9
CuSO ₄	0,125	
Kwas cytrynowy	0,2	

Proces elektrodepozycji prowadzono z użyciem zasilacza Korad KD3005D. Podłożem, na którym osadzano materiał były płytki miedziane, które przed procesem zostały wyszlifowane na mokro za pomocą papieru ściernego (SiC), o gradacjach kolejno 800, 1500 i 2000. W celu ograniczenia powierzchni pracującej próbek, doprowadzenie prądu zabezpieczono za pomocą koszulki termokurczliwej, po czym próbki odtłuszczano przez 10 minut w izopropanolu w myjce z ultradźwiękowej. Bezpośrednio przed procesem elektrodepozycji powierzchnia próbek miedzianych była trawiona w 40% roztworze kwasu azotowego(V), po czym płukana w wodzie demineralizowanej i następnie umieszczana w kąpeli elektrolitycznej. Proces ten prowadzony był w klasycznym układzie, gdzie miedziana próbka polaryzowana była katodowo, a anodę stanowiły dwie blachy niklowe, umieszczone w równych odległościach od katody (2,5 cm). Proces prowadzono z mieszaniem, które zapewniało mieszadło mechaniczne, oraz z kontrolą temperatury, gdyż po przekroczeniu 40°C kąpiel stawała się niestabilna.

Proces elektrodepozycji prowadzono w trybie stałoprądowym z użyciem dwóch gęstości prądu: 15,6 i 20,8 A dm⁻². Czas trwania procesu wynosił odpowiednio 10 i 5 minut. Proces prowadzony przy niższej gęstości prądu musiał być dwukrotnie wydłużony, ponieważ po 5 minutach ilość osadzonego materiału była niewystarczająca.

Po procesie elektrodepozycji płytki miedziane były pokryte czarną, matową warstwą proszku, która po wyjęciu z kąpeli elektrolitycznej i opłukaniu wodą demineralizowaną była ściągana z podłoża miedzianego poprzez poddanie jej działaniu ultradźwięków przez 30 minut

w izopropanolu. Po tym czasie podłoże miedziane wyjmowano z izopropanolu, który odparowywano w 40°C, a gotowe proszki przesypywano do fiolek laboratoryjnych.

W celu przygotowania materiału kompozytowego do przygotowanej w sposób opisany powyżej kąpeli elektrolitycznej dodano tlenek grafenu (**GO** – ang. *Graphene Oxide*) firmy Graphene Supermarket (Nowy York, USA), w ilości wynoszącej 0,5 g dm⁻³. Po dodaniu go do kąpeli powstała zawiesina była homogenizowana przez 60 minut w myjce ultradźwiękowej, by zagwarantować dobrą dyspersję cząstek w roztworze, po czym proces elektrodpozycji prowadzono w sposób tożsamy ze sposobem otrzymywania proszków metalicznych.

Dla ułatwienia opisu wyników próbki oznaczane są zgodnie z akronimami, których wyjaśnienia przedstawiono w **tabeli 2**.

Tabela 2. Wyjaśnienie stosowanych akronimów nazw próbek

Próbka	Dodatek GO do kąpeli elektrolitycznej	Gęstość prądu, A dm ⁻²
NiCu15	-	15,6
NiCu20		20,8
NiCu GO 15	+	15,6
NiCu GO 20		20,8

Proszki wytworzone w sposób opisany powyżej poddano badaniom fizykochemicznym, które miały na celu zbadanie morfologii i składu otrzymanego materiału oraz badaniom elektrochemicznym, których celem było zbadanie ich aktywności wobec utleniania trzech związków, mogących potencjalnie znaleźć zastosowanie jako paliwo do ogniw paliwowych: mocznika, metanolu i etanolu.

3.2. Charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych materiałów

Skaningowa mikroskopia elektronowa ze spektroskopią dyspersji promieniowania rentgenowskiego

Pierwszym badaniem służącym określeniu właściwości otrzymanych materiałów była skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM – ang. *Scanning Electron Microscopy*). Do tego celu użyto mikroskopu elektronowego Phenom ProX (Phenom World, Holandia), przy zastosowaniu napięcia przyspieszającego 15 kV. Z użyciem tego samego aparatu zbadano skład chemiczny wytworzonych proszków używając przystawki do spektroskopii dyspersji promieniowania rentgenowskiego (EDX – ang. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), badając punktowo skład chemiczny próbek w kilku miejscach.

Na podstawie zarejestrowanych obrazów SEM przeprowadzono analizę rozkładu wielkości ziaren i obliczono średnią wielkość ziaren za pomocą programu graficznego ImageJ 1.5 (NIH, USA), dokonując pomiarów średnicy kulistych cząstek znajdujących się na krawędziach osadzanych aglomeratów w 50 punktach dla każdej z modyfikacji.

Dyfrakcja rentgenowska

Skład fazowy otrzymanego materiału zbadano używając metody dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD – ang. *X-ray diffraction*) za pomocą dyfraktometru Seifert 3003TT (RICH. SEIFERT & Co. GmbH & Co. KG, Ahrensburg, Niemcy), z lampą Cu ($k\lambda_1=1,540598 \text{ \AA}$, $k\lambda_2=1,544426 \text{ \AA}$, $k\beta =1,39225 \text{ \AA}$). Próbki poddane badaniom nie były czułe na promieniowanie rentgenowskie, a uzyskane wyniki przedstawiono jako średnią z pomiarów w zakresie 25-65° kąta 2θ (skany krokowe= 0,05°).

Spektroskopia Ramana

Widma ramanowskie rejestrowano wykorzystując konfokalny spektrometr ramanowski InVia firmy Renishaw (Wielka Brytania) wyposażony w mikroskop DM2500 firmy Leica (Niemcy). Źródło wzbudzania stanowił, gazowy laser helowo-neonowy (632,8 nm) do pomiarów zastosowano siatkę dyfrakcyjną posiadającą 1200 linii/mm. Podczas analiz ramanowskich stosowano 1%, bądź 5% maksymalnej mocy lasera, która mierzona na obiektywie 50× wynosiła 7,6 mW. Do ogniskowania się na powierzchni próbki zastosowano 50× powiększający obiektyw Leica (apertura numeryczna obiektywu N.A. = 0,75), dla którego wielkość wiązki laserowej oddziaływującej z próbką wynosi ok. 2 μm . Detektor stanowiła kamera z wysokorozdzielczą matrycą CCD (ang. *Charge Coupled Device*). Wszystkie próbki analizowano bez ich wstępnego przygotowania (tzw. pomiary in situ). Widma ramanowskie rejestrowano w zakresie 140 do 2000 cm^{-1} . Pomiary prowadzono przy czasie naświetlania 10 s i liczbie akumulacji równej 5. Dla każdej próbki pomiar wykonywano w co najmniej 3 losowo wybranych miejscach. Wstępną analizę widm prowadzono z wykorzystaniem oprogramowania Wire 3.2 firmy Renishaw. Badanie przeprowadzono w Centrum Elektroniki Organicznej i Nanohybrydowej Politechniki Śląskiej.

Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego

Badania rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS – ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*) przeprowadzono za pomocą systemu składającego się z hemisferycznego analizatora energii elektronów PREVAC EA15 wyposażonego w detektor 2D i źródła promieniowania rentgenowskiego Al-K α (PREVAC XR-40B, Rogów, Polska). Ciśnienie bazowe

układu wynosiło $3 \cdot 10^{-10}$ mbar. Widma zarejestrowano z energią przejścia wynoszącą 200 eV, a widma wysokiej rozdzielczości zarejestrowano z energią przejścia wynoszącą 100 eV. Widma rejestrowano pod kątem normalnym. Skala energii wiązania została wykalibrowana w odniesieniu do komponentu C_{1s} spektrum C_{1s} (284.4 eV). Zarejestrowane spektra analizowano z użyciem oprogramowania CASA XPS[®]. Funkcji Shirley użyto w roli tła, natomiast komponenty były reprezentowane funkcją Gaussa (70%) i Lorentza (30%). Badania XPS zostały wykonane w Laboratorium Spektroskopii Elektronowych i Materiałów Funkcjonalnych (ESpeFuM) Politechniki Śląskiej.

3.3. Charakterystyka elektrochemiczna otrzymanych proszków

Badania elektrochemiczne prowadzono z użyciem potencjostatu AUTOLAB PGSTAT302N z oprogramowaniem NOVA 2.1 (Methrom, AG, Herisau, Szwajcaria) w klasycznym układzie trójelektrodowym, gdzie badana próbka stanowiła elektrodę pracującą (WE – ang. *Working Electrode*), pręt z węgla szklatego stanowił przeciwelektrodę (CE – ang. *Counter electrode*), a elektrodę odniesienia (RE – ang. *Reference Electrode*) stanowiła elektroda chlorosrebrowa (Ag|AgCl) wypełniona nasyconym roztworem KCl, o potencjale standardowym wynoszącym w 25°C 0,197 V. Pomiary prowadzono w naczyniu z płaszczem grzewczym, wykonanym ze szkła borokrzemowego.

Próbki proszkowe do badań elektrochemicznych nanoszono w postaci zawiesiny na dysk z węgla szklatego, o średnicy 5 mm. Zawiesinę katalityczną przygotowano mieszając 1 mg otrzymanego wcześniej proszku katalitycznego z 30 μ l cieczy, stanowiącej mieszaninę roztworu Nafionu[®] i izopropanolu (1:1 v/v z wodą). Zawiesinę homogenizowano z użyciem ultradźwięków przez ok 40 minut, aż do uzyskania całkowitej dyspersji, po czym nanoszono ją w ilości 5 μ l na węgiel szklisty i pozostawiano do wyschnięcia na ok. 12 godzin w atmosferze powietrza.

Badania w roztworze wodorotlenku potasu

Z uwagi na to, że centra aktywne reakcji utleniania niskocząsteczkowych związków organicznych powstają w czasie utlenienia wodorotlenków metali, zastosowanych w materiale elektrokatalitycznym zdecydowano się na prowadzenie badań ich aktywności elektrochemicznej w środowisku alkalicznym, które stanowił wodny roztwór wodorotlenku potasu.

Zbadano wpływ stężenia KOH na aktywność badanych materiałów poprzez woltamperometrię liniową (LSV, ang. *Linear Sweep Voltammetry*), w zakresie potencjałów

od 0 do 0,7 V vs Ag|AgCl_(sat KCl) z prędkością 0,01 V s⁻¹. Sprawdzono aktywność badanego układu w roztworach o stężeniu 0,5; 1 i 2M KOH, jako środowisko do dalszych badań wybrano roztwór, w którym zaobserwowano najwyższą odpowiedź prądową.

Powierzchnię aktywną badanych proszków zbadano za pomocą techniki woltamperometrii cyklicznej w zakresie potencjałów -0,05 V do +0,05 V względem potencjału obwodu otwartego (E_{OCP} , ang. *Open Circuit Potential*) z szybkością skanu od 0,03 do 0,1 V s⁻¹. Różnica pomiędzy anodową i katodową odpowiedzią prądową zarejestrowaną przy E_{OCP} w czasie skanów woltamperometrycznych posłużyła do obliczenia pojemności warstwy podwójnej, będącej parametrem charakteryzującym powierzchnię aktywną elektrochemiczną.

Kinetykę reakcji w roztworze KOH zbadano za pomocą skanów woltamperometrycznych z szybkością skanu od 0,01 do 0,1 V s⁻¹ w zakresie potencjałów od 0 do 0,7 V vs Ag|AgCl_(sat. KCl). Aktywność otrzymanych materiałów zbadano także za pomocą techniki woltamperometrii cyklicznej, w zakresie potencjału od 0 do 0,7 V vs Ag|AgCl_(sat KCl) z prędkością 0,01 V s⁻¹ oraz woltamperometrii liniowej w zakresie potencjałów od 0 do 2 V vs Ag|AgCl_(sat KCl).

Stabilność otrzymanych materiałów zbadano za pomocą chronoamperometrii. Próbki polaryzowano do potencjału odpowiadającego potencjałowi piku anodowego i przez 4000 s rejestrowano odpowiedź prądową układu

Badania w roztworze wodorotlenku potasu z dodatkiem mocznika

Jednym z niskocząsteczkowych związków organicznych, wobec których aktywność mogą wykazywać otrzymane materiały jest mocznik.

Podobnie jak w przypadku KOH, także stężenie mocznika dobrano eksperymentalnie. Ponieważ stężenie mocznika występującego w ludzkim moczu wynosi 0,33 M, aktywność badanych materiałów wobec jego utleniania zbadano w zakresie 0,15; 0,33 i 0,5M mocznika w roztworze KOH. Badania prowadzono za pomocą technik woltamperometrii cyklicznej, liniowej i chronoamperometrii, w sposób tożsamy z opisanym powyżej.

Elektroliza mocznika

Z uwagi na wysoką aktywność proszku kompozytowego NiCuGO20 materiał ten został wykorzystany do badań nad procesem elektrolizy mocznika. W celu zbadania właściwości katalitycznych otrzymanego materiału przeprowadzono eksperymenty utleniania mocznika w elektrolizerze, wyposażonym w płaską (2x2cm) pracującą dwustronnie anodę umieszczoną pomiędzy dwoma płaskimi (2x2 cm) pracującymi jednostronnie katodami ze stali nierdzewnej typu 316L.

Anody do badań przygotowano nanosząc na podłoże, które stanowiły szlifowane płytki niklowe lub wytrawione we wrzącym roztworze kwasu solnego płytki tytanowe, zawieszę proszku katalitycznego. W czasie eksperymentów zastosowano dwa rodzaje zawiesiny katalitycznej: opisaną powyżej zawieszę w roztworze Nafionu® i izopropanolu lub w roztworze Nafionu® bez dodatku roztworu izopropanolu. W obu przypadkach zawartość proszku katalitycznego wynosiła 1 mg na 30 μ l cieczy.

Ponadto przygotowano kolejną anodę poprzez elektrodepozycję w sposób tożsamy z metodyką otrzymywania proszków katalitycznych (opisaną powyżej). Po procesie elektrodepozycji nadmiar osadzonego materiału zdjęto z powierzchni elektrody w wodnym roztworze izopropanolu z użyciem ultradźwięków. Przed życiem w procesie elektrolizy mocznika elektrody wypłukano w wodzie demineralizowanej i wysuszono na powietrzu.

Układ, w którym prowadzono elektrolizę mocznika przedstawiono na **rysunku 3**.



Rysunek 3. Układu wykorzystywanego w czasie elektrolizy mocznika, 1-elektrolizer z płaszczem grzewczym; 2-mieszadło magnetyczne; 3-anoda; 4-katody

Elektrody zanurzono w 75 cm³ 1 M roztworu KOH zawierającego 0,15 M mocznika. Eksperymenty prowadzono w stałej temperaturze 25°C, roztwór mieszano w sposób ciągły. Zastosowano trzy różne gęstości prądu 8, 12 i 16 mA cm⁻² odpowiadające kolejno gęstości prądu pikowego obserwowanego w czasie woltamperometrii cyklicznej w roztworze 1 M KOH + 0,15 M mocznika, oraz jej 1,5- i 2-krotnym wielokrotnościom. Poszczególne eksperymenty prowadzono przez czas potrzebny do uzyskania teoretycznie 25% konwersji mocznika, co odpowiadało przejściu ładunku elektrycznego 1641,4 C. Obliczenia oparto na prawie Faradaya z wykorzystaniem **równań (33) i (34)**:

$$q = \frac{m \cdot n \cdot F}{M} \quad (33)$$

$$t = \frac{q}{i \cdot A} \quad (34)$$

gdzie m oznacza masę mocznika, który ma ulec reakcji utleniania, M jest masą molową mocznika (60,06 g mol⁻¹), n jest liczbą wymienianych elektronów (dla reakcji utleniania mocznika $n=6$), F to stała Faradaya (96485 C mol⁻¹), i oznacza zastosowaną gęstość prądu, a A to geometryczna powierzchnia anody (8 cm²).

W trakcie procesu elektrolizy mocznika periodycznie pobierano próbki roztworu by zbadać zmianę stężenia mocznika i określić produkty jego utleniania. Były one oznaczane z użyciem takich technik analitycznych jak chromatografia jonowa (IC – ang. *Ionic Chromatography*) i wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC – ang. *High performance liquid chromatography*).

Mocznik oznaczano z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z użyciem chromatografu Agilent 1100 Series HPLC Value; Agilent Technologies Inc., USA) sprzężonego z tandemowym spektrometrem mas (MS/MS – ang. *tandem mass spectrometry*) API 3000 (AB Sciex, Foster City, USA). Analizę chromatograficzną prowadzono z zastosowaniem kolumny BEH HILIC (75 mm × 2,1 mm, 1,7 μm). Fazę ruchomą stanowiła mieszanina 10 mM roztwór octanu amonu w wodzie i acetonitrylu (10:90; v/v) w programie elucji izokratycznej. Kolumnę utrzymywano w temperaturze 25°C, a natężenie przepływu fazy ruchomej wynosiło 0,3 ml min⁻¹. Objętość nastrzyku ustalono na 5 μl. Czas retencji mocznika wynosił 2,20 min. W celu detekcji mocznika zastosowano jonizację przez elektrorozpraszanie w trybie dodatnim (ESI – ang. *electrospray ionization*). Analizę ilościową przeprowadzono w trybie monitorowania reakcji wielokrotnych (MRM – ang. *multiple reaction monitoring*) obserwując

jon główny i fragmentacyjny dla przejścia m/z 61,2 \rightarrow 44,5. Czas skanowania każdej pary jonów (DT – ang. *dwell time*) wynosił 500 ms. Dobór parametrów charakterystycznych dla związku przeprowadzono wykonując nastrzyk roztworu roboczego wzorca mocznika przy stałym przepływie wynoszącym $10 \mu\text{l min}^{-1}$ przy użyciu pompki strzykawkowej (Harvard Apparatus, Holliston, MA, USA) połączonej bezpośrednio ze źródłem jonów spektrometru mas. Na tym etapie dobrano następujące parametry: potencjał rozgrupowania klastrów (DP – ang. *declustering potential*) równy 50 V; potencjał ogniskowania (FP – ang. *focusing potential*) wynoszący 130 V; potencjał wejściowy (EP – ang. *entrance potential*) równy 10 V; energia kolizyjna (COE – ang. *collision energy*) wynosząca 23 V; i potencjał wyjścia z komory zderzeń (CXP – ang. *collision cell exit potential*) równy 12 V. Temperaturę źródła jonów (TEMP) utrzymywano na poziomie 450°C , a napięcie jonizacji (IS) ustalono na 5500 V. Pozostałe parametry źródła jonów były następujące: gaz nebulizatora (NEB) = $6 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, gaz osłonowy (CUR) = $8 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ i gaz kolizyjny (CAD) = $7 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$. W celu zbierania danych i ich przetwarzania zastosowano oprogramowanie Analyst 1.3 (Sciex, Foster City, USA).

Jony amonowe, azotan(III) i azotan(V) oznaczano metodą chromatografii jonowej na aparacie Thermo Dionex ICS-5000 (USA). Jony amonowe oznaczano na kolumnie CS-16 5 mm, stosując wodny roztwór kwasu metanosulfonowego (38 mM) jako eluent ($1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), w sposób izokratyczny i w temperaturze 40°C . Natomiast azotany oznaczano na kolumnie AS-19 4 mm stosując wodny roztwór KOH (10-45 mM) jako eluent ($1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), w sposób gradientowy i w temperaturze 30°C . W każdym przypadku zastosowano detektor konduktometryczny z elektrolityczną supresją eluentu. Z uwagi na alkaliczne środowisko reakcji oznaczone stężenie jonów amonowych przeliczono na stężenie amoniaku w badanych próbkach.

Badania w roztworze wodorotlenku potasu z dodatkiem metanolu

Kolejnym ze związków wobec których utleniania zbadano aktywność wytworzonych materiałów jest metanol. Aktywność otrzymanych proszków katalitycznych wobec utleniania tego związku zbadano w zakresie stężeń od 0,5 do 2 M w roztworze KOH z użyciem woltamperometrii liniowej z szybkością skanu $0,01 \text{ V s}^{-1}$ w zakresie potencjałów od 0 do 0,7 V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(\text{sat. KCl})}$.

Kinetykę reakcji utleniania mocznika zbadano z użyciem woltamperometrii cyklicznej z szybkością skanu od 0,25 do 1 V s^{-1} w zakresie potencjałów od 0 do 0,7 V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(\text{sat. KCl})}$.

Stabilność wytworzonych katalizatorów warunkach reakcji utleniania metanolu zbadano z użyciem chronoamperometrii polaryzując próbki do potencjału pików anodowego, obserwowanego w czasie woltamperometrii cyklicznej i rejestrując związaną z tym odpowiedź prądową przez 8000 s.

Zmianę aktywności katalizatora zbadano także poprzez zbadanie zmiany odpowiedzi prądowej układu w czasie 60 skanów woltamperometrii cyklicznej, o parametrach pomiarowych identycznych ze stosowanymi w czasie skanów pojedynczych.

Woltamperometria cykliczna w roztworze wodorotlenku potasu z dodatkiem etanolu

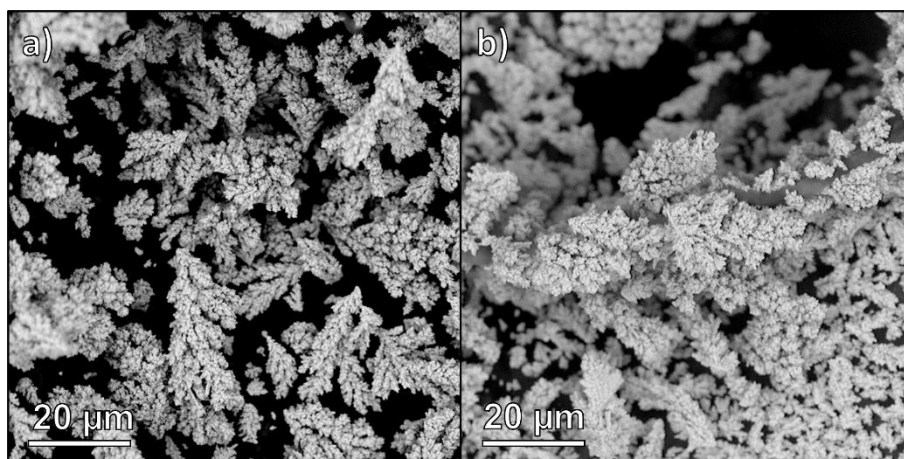
Aktywność otrzymanych materiałów zbadano także wobec reakcji utleniania etanolu. Zbadano wpływ stężenia tego alkoholu w zakresie od 1 do 5 M w roztworze KOH z użyciem woltamperometrii cyklicznej z szybkością skanu $0,01 \text{ V s}^{-1}$ w zakresie potencjałów od 0 do 0,7 V vs Ag|AgCl_(sat. KCl). Stabilność wytworzonych materiałów zbadano za pomocą chronoamperometrii, polaryzując próbki do potencjałów pików anodowych, obserwowanych w czasie woltamperometrii cyklicznej i rejestrując związaną z tym odpowiedź prądową przez 1800 s.

4. Wyniki badań i ich omówienie

4.1. Charakterystyka fizykochemiczna

Skaningowa mikroskopia elektronowa z spektroskopią dyspersji rentgenowskiej

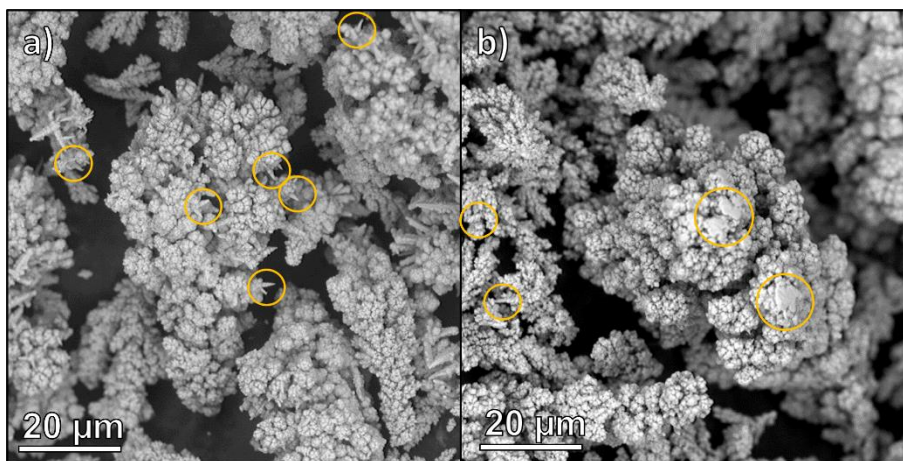
Morfologię otrzymanych proszków NiCu przedstawiono na **rysunku 4**. W wyniku procesu elektrodepozycji otrzymano cząsteczki dendrytyczne przypominające swoim wyglądem koralowce, których wygląd sugerował, że powinny się one charakteryzować wysoce rozwiniętą powierzchnią aktywną.



Rysunek 4. Obrazy SEM proszku (a) NiCu15 i (b) NiCu20

Elektrodepozycja metali przy użyciu tak wysokich gęstości prądu, jak zastosowane w przedstawionych badaniach zwykle prowadzi do uzyskania struktury dendrytycznej osadu katodowego [140], jednak zwiększenie jej z 15,6 do 20,8 A dm⁻² nie wpłynęło znacząco na strukturę otrzymanych depozytów. Jest to typowe dla materiałów osadzanych w takich warunkach prądowych, gdzie zachodzą dwie konkurencyjne reakcje katodowe: osadzanie metalu i wydzielanie wodoru. Na skutek wydzielania wodoru miejsce, w którym formował się pęcherzyk tego gazu było oddzielone od elektrolitu, przez co stawało się niedostępne dla procesu redukcji jonów metali. W ten sposób osadzane metale, w tym przypadku nikiel i miedź, mogły się osadzić jedynie pomiędzy formującymi się pęcherzykami gazu, których położenie na skutek następujących po sobie procesów wydzielania i desorpcji, stale się zmieniało, tworząc w ten sposób dynamiczny szablon (DHBT – ang. *Dynamic Hydrogen Bubble Template*). Osadzone w ten sposób cząsteczki wykazują dużą powierzchnię aktywną, co w konsekwencji może prowadzić do wzrostu ich aktywności elektorchemicznej na skutek zwiększenia powierzchni kontaktu materiału z roztworem [140]–[142].

Dodatek tlenku grafenu do kąpeli elektrolitycznej wpłynął w wyraźny sposób na morfologię osadzanych proszków, która przedstawiona została na **rysunku 5**. Zachowały one swój charakterystyczny, dendrytyczny kształt, jednak dodatkowo w pobliżu krawędzi widoczne były charakterystyczne wtrącenia, które swoim kształtem przypominają igły (na **rysunku 5** zaznaczone żółtymi okręgami). Tego typu morfologia sugeruje, że dodatek tlenku grafenu mógł zwiększyć powierzchnię aktywną otrzymanych materiałów kompozytowych, co może przełożyć się na polepszenie ich właściwości elektrokatalitycznych.



Rysunek 5. Obrazy SEM proszków **a) NiCuGO15** i **b) NiCuGO20**

Skład chemiczny otrzymanych próbek został zbadany za pomocą dyspersyjnej spektroskopii rentgenowskiej, w trakcie badania za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Wyniki przedstawiono w **tabeli 3**, jako stosunek masowy niklu do miedzi w badanych próbkach oraz w kąpeli elektrolitycznej użytej do procesu elektrodepozycji.

Tabela 3. Wyniki badań składu chemicznego próbek metodą EDX

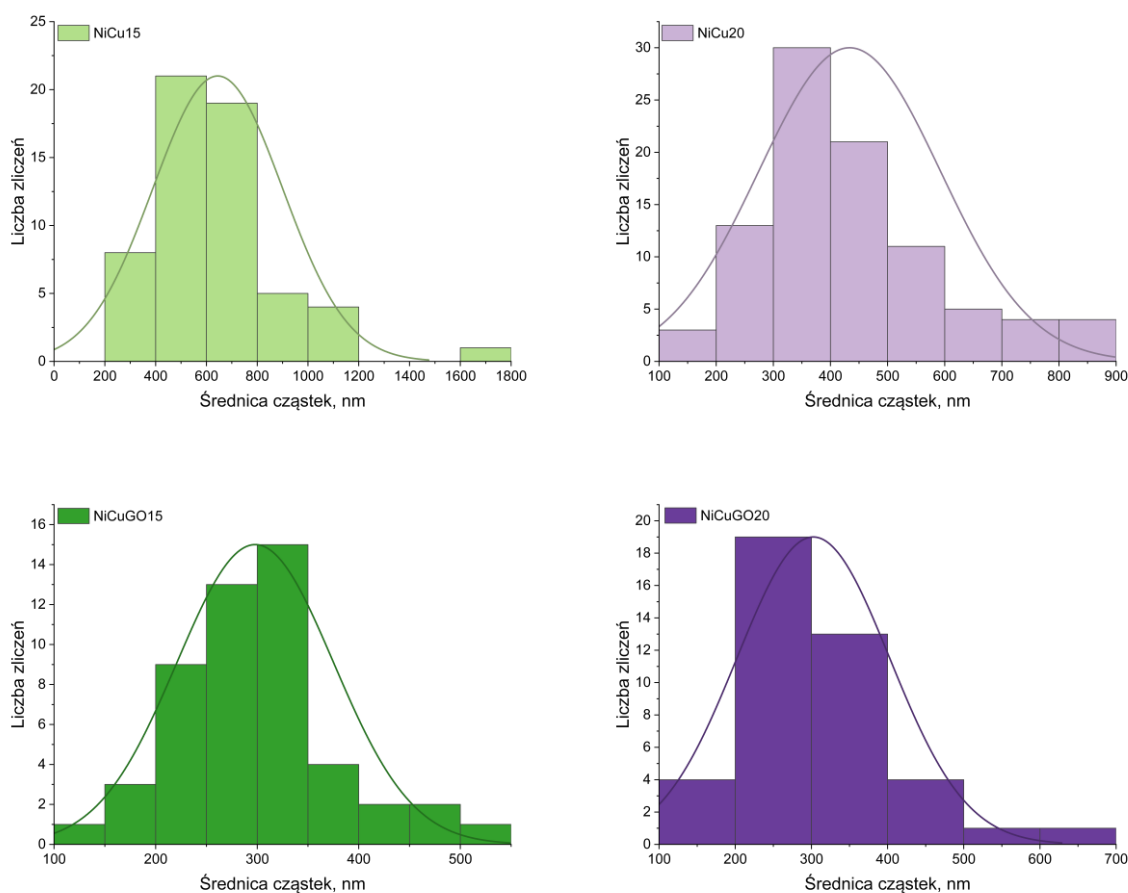
Próbka	Średni stosunek masowy Ni:Cu	Stosunek masowy Ni:Cu w kąpeli elektrolitycznej
NiCu15	0,66 : 0,33 (\pm 0,20)	
NiCuGO15	0,63 : 0,34 (\pm 0,14)	0,78 : 0,22
NiCu20	0,76 : 0,23 (\pm 0,07)	
NiCuGO20	0,62 : 0,38 (\pm 0,22)	

W przypadku proszków opartych na niklu i miedzi średni stosunek Ni:Cu uległ zmianie pod wpływem zwiększenia gęstości prądu i dla proszku osadzanego przy $20,8 \text{ A dm}^{-2}$ był bardzo zbliżony do stosunku tych metali w kąpeli. Proszki osadzone przy $15,6 \text{ A dm}^{-2}$ charakteryzowały się wyższą zawartością miedzi, w związku z czym ta modyfikacja może się

okazać mniej aktywna w czasie badań elektrochemicznych, z uwagi na niższą zawartość bardziej elektroaktywnego niklu.

Dodatek tlenku grafenu do kąpeli elektrolitycznej znacząco wpłynął na mechanizm procesu elektrodepozycji, ponieważ niezależnie od zastosowanej gęstości prądu średni stosunek masowy niklu do miedzi w proszkach kompozytowych był zbliżony do wartości obserwowanej dla proszku NiCu15.

Warunki w których prowadzono proces elektroosadzania silnie wpłynęły na także na rozmiar otrzymanych cząstek. Jak przedstawiono na **rys. 6** zwiększenie gęstości prądu spowodowało zmniejszenie średniej średnicy cząstek z $580,3 \pm 14,0$ nm dla proszku NiCu15 do $377,4 \pm 8,2$ nm dla proszku NiCu20, co najprawdopodobniej było spowodowane ograniczeniami dyfuzyjnymi wywołanymi szybkością procesu elektrodepozycji przy zastosowaniu wyższej gęstości prądu – szybkość powstawania nowych zarodków krystalizacji była wyższa niż szybkość wzrostu już uformowanych zarodków, co z kolei doprowadziło do osadzenia drobniejszych cząstek [140], [143], [144].



Rysunek 6. Histogramy i rozkład wielkości średnicy cząstek badanych proszków

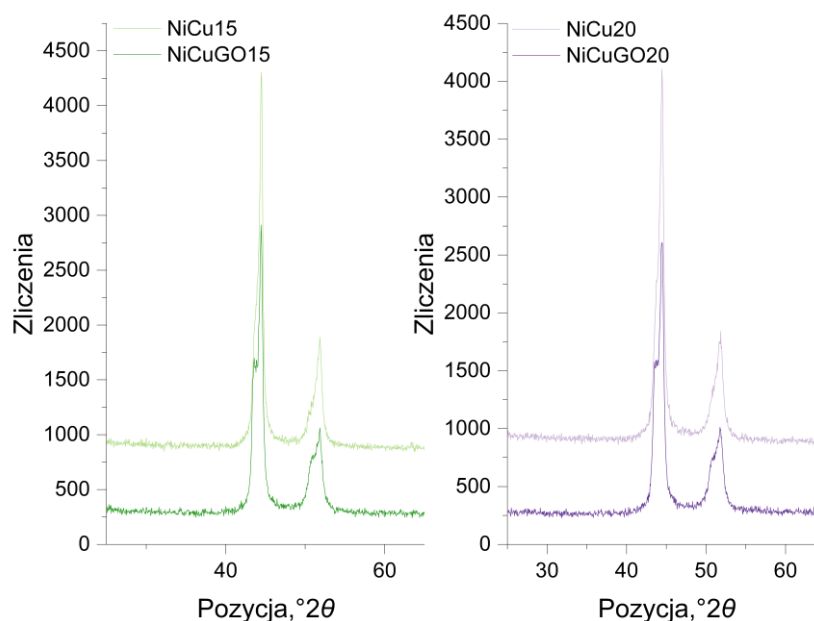
W przypadku proszków z dodatkiem tlenku grafenu średnia wielkość cząstek wynosiła $291,9 \pm 6,1$ nm dla próbki NiCuGO15 i $282,4 \pm 6,0$ nm dla próbki NiCuGO20. Podobnie jak w przypadku czystych proszków NiCu także dla materiałów kompozytowych zastosowanie większej gęstości prądu związane było z osadzeniem cząstek o mniejszej średniej średnicy. Dodatkowo porównując proszki bez dodatku GO z kompozytowymi można zauważyć, że dodatek tlenku grafenu do kąpeli elektrolitycznej spowodował zmniejszenie średniej średnicy osadzanych cząstek, niezależnie od zastosowanej gęstości prądu, co jest zjawiskiem korzystnym z punktu widzenia potencjalnego zastosowania otrzymanych materiałów w procesach elektrokatalitycznych z uwagi na ich powierzchniowy charakter.

Dyfrakcja rentgenowska

Skład fazowy otrzymanych proszków zbadano za pomocą techniki dyfrakcji rentgenowskiej. Widma XRD przedstawiono na **rysunku 7**. Dla proszków otrzymanych przy użyciu gęstości prądu $15,6 \text{ A dm}^{-2}$ maksima pików zaobserwowano przy $44,5$ i $51,87^\circ 2\theta$ dla proszku NiCu15 oraz przy $43,53$; $44,43$ i $51,85^\circ 2\theta$ z lokalnym maksimum przy $50,96^\circ 2\theta$ dla próbki NiCuGO15. Zastosowanie do przygotowania proszku gęstości prądu $20,8 \text{ A dm}^{-2}$ dało podobne wyniki. Dla proszku NiCu20 maksima pików obserwowano przy $44,47$ i $51,91^\circ 2\theta$, natomiast dla NiCuGO20 były one obecne przy $43,71$; $44,22$ i $51,88^\circ 2\theta$ z lokalnym maksimum przy $50,88^\circ 2\theta$. Nikiel i miedź są metalami położonymi w swoim sąsiedztwie w układzie okresowym, dlatego ich parametry kryształów są podobne. Obserwowane piki przy wartościach $44,5$ i $51,8^\circ 2\theta$ są typowymi wartościami obserwowanymi dla struktur niklu [145], [146].

Identyfikacja pozostałych pików nastroczała pewnej trudności, ponieważ zarówno czysta miedź jak i stop NiCu dają odpowiedź przy podobnych wartościach kąta 2θ , odpowiednio $43,1$ i $50,8^\circ 2\theta$ oraz $43,5$ i $50,8^\circ 2\theta$. Pomimo tego podobieństwa można stwierdzić, że pozostałe obserwowane piki, o wartościach $43,53$; $43,71$; $50,88$ i $50,96^\circ 2\theta$ pochodzą od struktury stopu $\text{Cu}_{0,21}\text{Ni}_{0,79}$. Taki stop ma stosunek masowy Ni:Cu wynoszący $0,78 : 0,22$, co jest bliskie stosunkowi obliczonemu dla NiCu20 na podstawie analizy EDX.

Dla obu gęstości prądu dodatek tlenku grafenu do kąpeli elektrolitycznej doprowadził do zmiany kształtu refleksów, co potwierdziło obecność innej, niemetalicznej struktury. Kolejnym potwierdzeniem włączenia GO do struktury badanych proszków było to, że widma zarejestrowane dla proszków NiCuGO15 i 20 miały szerszą podstawę pików w okolicach $50^\circ 2\theta$, co jest charakterystyczne dla planarnej struktury GO.



Rysunek 7. Spektra dyfrakcji rentgenowskiej zarejestrowane dla próbek NiCu i NiCuGO

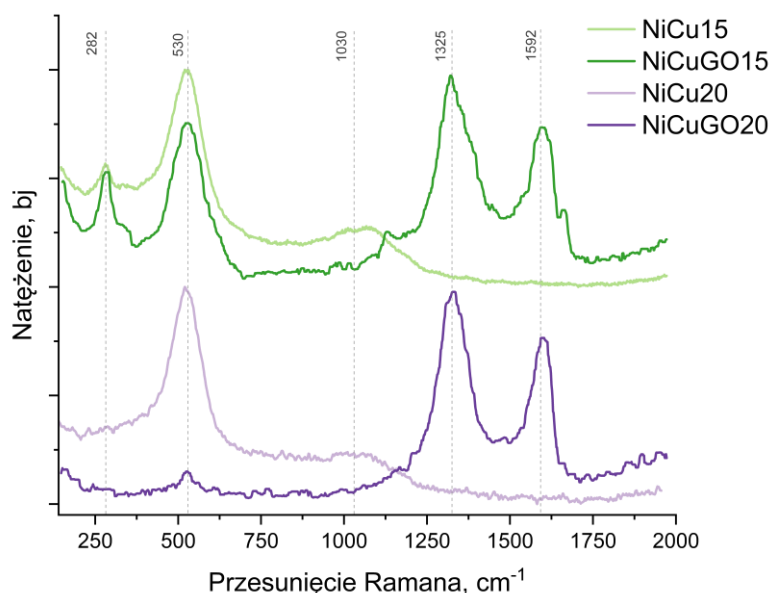
Niesymetryczny kształt refleksu dyfrakcyjnego, z poszerzeniem po stronie lewej, w okolicach $42^\circ 2\theta$ związany jest z obecnością metalicznej miedzi, nie włączonej do struktury krystalicznej stopu. Taka obserwacja dobrze zgadza się z wnioskami opartymi na analizie EDX, że obecność GO w kąpeli elektrolitycznej prowadziła do korzystniejszego osadzania miedzi i wyjaśnia, dlaczego proszek NiCuGO20, pomimo zastosowania do jego przygotowania większej gęstości prądu, miał podobny stosunek masowy Ni:Cu do proszków osadzonych przy niższej gęstości prądu.

Spektroskopia Ramana

W celu dalszego zbadania składu proszków i potwierdzenia obecności tlenku grafenu w materiałach kompozytowych zastosowano spektroskopię Ramana, a otrzymane widma próbek przedstawiono na **rysunku 8**. Wstępne pomiary wykonano w 10 losowo wybranych miejscach na próbce. W zarejestrowanych widmach nie stwierdzono różnic, co potwierdza jednorodność składu badanych układów.

W widmach wszystkich próbek zarejestrowano piki odpowiadające tlenkowi niklu. Piki NiO odpowiadają jednofononowemu (1P) poprzecznemu trybowi optycznemu (TO) i podłużnemu trybowi optycznemu (LO) (przy $\sim 530 \text{ cm}^{-1}$) oraz modom 2LO (przy $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$). Pojawienie się prążka 1LO przypisuje się zaburzeniom wprowadzonym przez defekty struktury krystalicznej NiO [147]. Pojawienie się trybu drgań 1LO sugeruje, że krystality NiO są niedoskonałe. W widmach Ramana pik przy 282 cm^{-1} odpowiada modom Ag w tlenku miedzi II i pojawia się

tylko w próbkach NiCu15 [148]. Wynik ten pokazuje, że w powyższych warunkach doświadczalnych powstają tlenki miedzi i niklu. Jest to najprawdopodobniej związane z wysoce rozwiniętą powierzchnią przygotowanych próbek, co wiąże się z dużą powierzchnią kontaktu z powietrzem atmosferycznym. Zarówno nikiel, jak i miedź mogą w takich warunkach tworzyć na swojej powierzchni warstwy tlenkowe [149], [150], co wyjaśnia, dlaczego pomimo wykorzystania polaryzacji katodowej do ich wytwarzania składały się także z tlenków metali. Obecność pików związanego z CuO dla próbki NiCu15 jest także zgodna z analizą EDX i XRD, w których również widoczna była większa zawartość miedzi nie związanej z resztą materiału w próbkach przygotowywanych z użyciem mniejszej gęstości prądu.



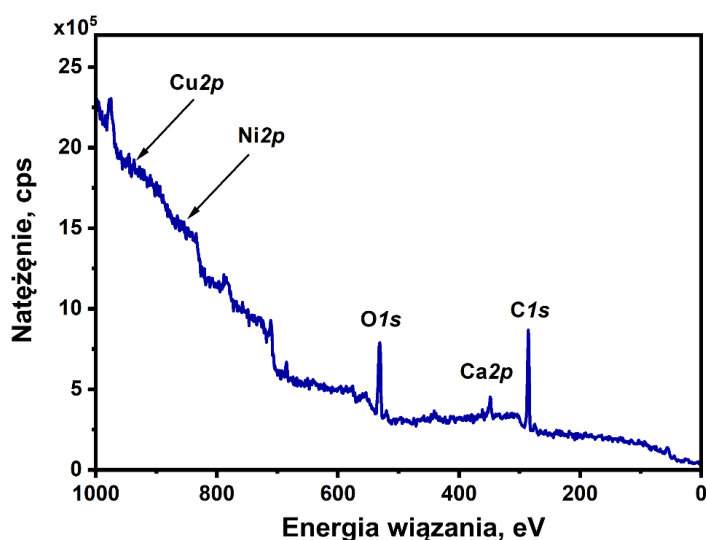
Rysunek 8. Widma Ramana badanych próbek

Stosunek pików ID/IG (intensywność sygnału pasma D/intensywność sygnału pasma G) jest miarą defektów występujących w strukturach nanomateriałów grafenowych. Stosunek ID/IG jest powiązany ze stosunkiem węgla sp^3/sp^2 . Jeśli materiał węglowy jest w pełni utleniony, wszystkie atomy węgla wykazują hybrydyzację sp^3 . W przypadku tlenku grafenu zarejestrowano charakterystyczne poszerzone i przesunięte w kierunku niebieskim pasmo G (1592 cm^{-1}) wraz z dodatkowym pasmem D o wysokiej intensywności przy 1325 cm^{-1} . Przesunięcie pasma G do niższej energii jest charakterystyczne dla struktur tlenku grafenu w stosunku do struktur grafenu. Dla próbek osadzanych z dodatkiem tlenku grafenu stosunek ID/IG tlenku grafenu wzrósł z 1,139 (NiCuGO15) do 1,35 (NiCuGO20), co wskazuje na niewielką

dodatkową degradację GO. Ponadto na podstawie stosunku sygnału GO do Ni można stwierdzić, że powierzchnia próbek NiCuGO20 jest znacznie lepiej pokryta GO niż NiCuGO15.

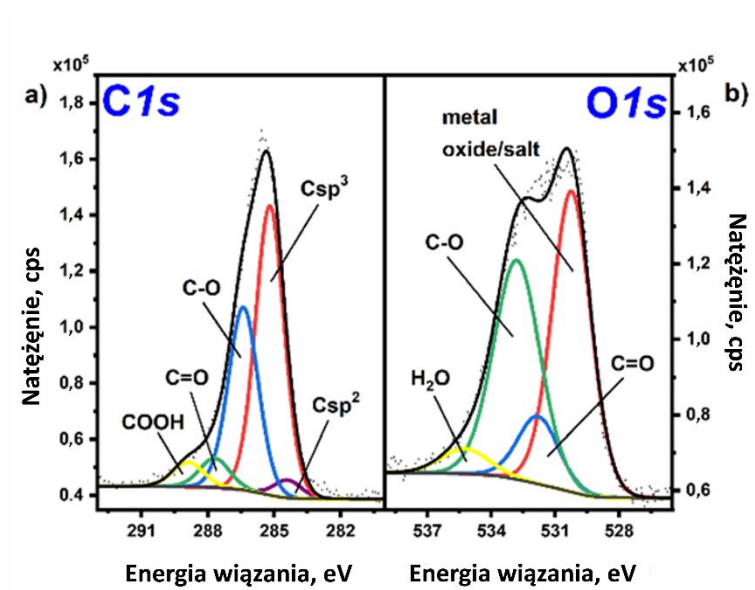
Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego

W celu zbadania składu otrzymanych materiałów wykorzystano metodę XPS. We wszystkich próbkach, zarówno kompozytowych jak i stopów NiCu, wykryto węgiel, tlen, wapń oraz śladowe ilości miedzi i niklu z charakterystycznymi sygnałami w widmach przeglądowych, których reprezentatywny przykład przedstawia **rysunek 9**. Piki widoczne są przy następujących wartościach energii: C1s przy 285 eV, O1s przy 530 eV, Ca2p przy 348 eV, Cu2p odpowiednio przy 931 eV i Ni2p przy 858 eV. W zależności od rodzaju próbki obecność węgla i tlenu można powiązać z tlenkiem grafenu i/lub węglem przybyszowym [151], [152].



Rysunek 9. Widmo przeglądowe próbki NiCuGO15

Widma o wysokiej rozdzielczości obszarów C1s i O1s zarejestrowane dla próbki NiCuGO15 przedstawiono na **rysunku 10**. Dekompozycja widma C1s (**rys. 10a**) ujawnia obecność pięciu składników zlokalizowanych przy 284,4; 285,2; 286,4; 287,7 i 288,9 eV, które można przypisać odpowiednio Csp^2 , Csp^3 , C–O, C=O i COOH [151], [153], [154]. Jak pokazano na **rysunku 10b**, widmo O1s składa się z czterech składowych, a mianowicie tlenku/soli metalu przy 530,2 eV, C=O przy 531,8 eV, C–O przy 532,8 eV i H₂O przy 535,2 eV [151], [153], [154]. Co ważne, stosunek C=O do C–O w O1s zgadza się z obserwowanym w widmie C1s.



Rysunek 10. Wysokorozdzielcze widma XPS zarejestrowane dla próbki NiCuGO15 przedstawiające obszary a) C1s i b) O1s

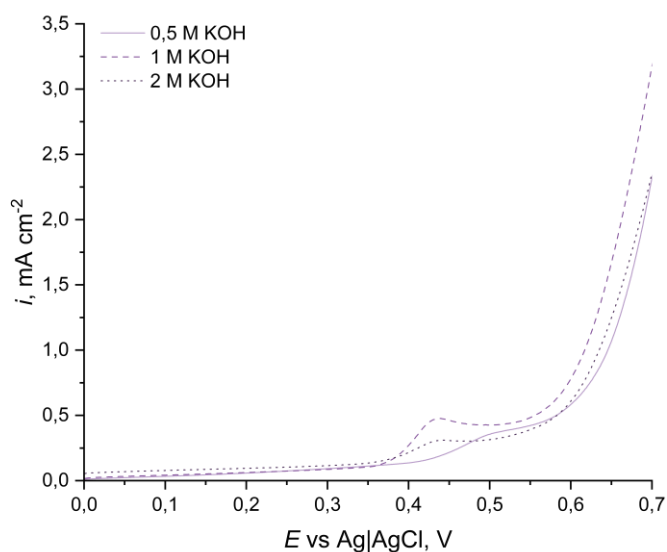
4.2. Charakterystyka elektrochemiczna

4.2.1. Badania w roztworach KOH

Dobór stężenia KOH

Pierwszym krokiem w badaniach elektrochemicznych było dobranie odpowiedniego środowiska reakcji. Z uwagi na wysoką aktywność niklu i miedzi w środowisku alkalicznym zdecydowano się na prowadzenie badań w wodnym roztworze wodorotlenku potasu, który oprócz wysokiej aktywności metali zapewniał także lepsze przewodnictwo jonowe niż wodorotlenek sodu.

Przykład voltamperogramów zarejestrowanych dla próbki NiCu20 w roztworach KOH o różnych stężeniach przedstawiono na **rysunku 11**. Wraz ze wzrostem stężenia wodorotlenku potasu wzrastała odpowiedź prądowa badanego katalizatora, jednak po przekroczeniu stężenia 1 M KOH odpowiedź prądowa uległa zmniejszeniu, co oznacza że najkorzystniejszym stężeniem wodorotlenku potasu, zapewniającym największą aktywność elektrochemiczną badanych materiałów będzie roztwór 1 M.



Rysunek 11. Przykładowe woltamperogramy zarejestrowane w roztworach KOH o różnym stężeniu; próbka NiCu20

Na podstawie analizy zarejestrowanych woltamperogramów odczytano potencjały pików anodowych, których zestawienie wraz z rejestrowaną dla nich gęstością prądu przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Średnie potencjały pików anodowych wraz z zarejestrowanymi dla nich średnimi gęstościami prądu i obliczonymi odchyleniami standardowymi

Próbka	0,5 M KOH		1 M KOH		2 M KOH	
	E_{pA} , V	i_{pA} , mA cm ⁻²	E_{pA} , V	i_{pA} , mA cm ⁻²	E_{pA} , V	i_{pA} , mA cm ⁻²
NiCu15	0,436±0,001	0,190±0,090	0,445±0,008	0,070±0,030	0,410±0,001	0,160± 0,060
NiCu20	0,472±0,007	0,120±0,030	0,458±0,019	0,230±0,110	0,436±0,006	0,170± 0,060
NiCuGO15	0,520±0,014	0,170±0,020	0,508±0,012	0,370±0,040	0,432±0,005	0,360± 0,050
NiCuGO20	0,564 ±0,018	0,280±0,110	0,564±0,18	0,310±0,060	0,458±0,008	0,200±0,030

W przypadku próbki NiCu15 najwyższą średnią gęstość prądu zaobserwowano w najmniej stężonym roztworze 0,5 M KOH. Po zwiększeniu stężenia wodorotlenku potasu do 1 M dla tej modyfikacji proszku NiCu zarejestrowana gęstość prądu uległa silnemu obniżeniu, by znów wzrosnąć w roztworze 2 M, jednak i tam obserwowana średnia wartość była niższa niż w roztworze KOH o stężeniu 0,5 M.

Proszek katalityczny osadzany z zastosowaniem wyższej gęstości prądu – NiCu20 wykazywał inną zależność średniej gęstości prądu od stężenia wodorotlenku potasu. Dla tej modyfikacji odpowiedź prądowa w najmniej stężonym roztworze była najniższa spośród obserwowanych.

Po zwiększeniu stężenia KOH do 1 M średnia odpowiedź prądowa wzrosła prawie dwukrotnie, jednak odchylenie standardowe obliczonej średniej również uległo znacznemu zwiększeniu, co sugeruje, że pomimo wyższej aktywności powtarzalność pomiarów uległa zmniejszeniu. W najbardziej stężonym roztworze KOH obserwowana średnia gęstość prądu uległa obniżeniu, jednak wraz z nią zmalało odchylenie standardowe, co sugeruje większą powtarzalność pomiarów.

Proszek kompozytowy osadzany przy gęstości prądu $15,6 \text{ A dm}^{-2}$ – NiCuGO15 wykazał dużo wyższą aktywność niż proszki bez dodatku tlenku grafenu. W jego przypadku, podobnie jak dla próbki NiCu20, najwyższą odpowiedź prądową zaobserwowano w 1 M roztworze KOH, jednak ze znacznie lepszą powtarzalnością. Średnia odpowiedź prądowa obserwowana dla tej modyfikacji w najbardziej rozcieńczonym roztworze wodorotlenku potasu była ponad dwukrotnie niższa, niż w roztworze 1 M. W najbardziej stężonym roztworze, 2 M KOH, średnia odpowiedź prądowa była niewiele niższa niż w 1 M KOH, jednak powtarzalność obserwowanych wyników była mniejsza.

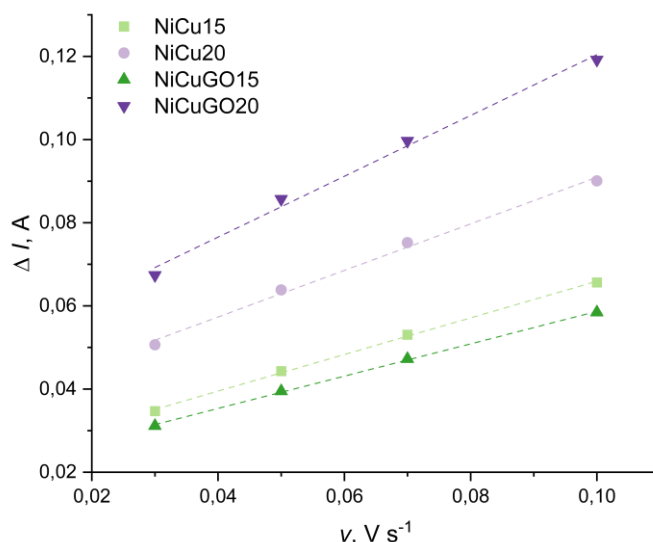
Próbka kompozytowa NiCuGO20 podobnie jak dwie z trzech opisanych powyżej również najwyższą odpowiedź prądową dała w 1 M roztworze KOH. Co ciekawe, w przypadku tej próbki odpowiedź prądowa w 2 M KOH była niższa, niż w roztworze o stężeniu 0,5 M, jednak odchylenie standardowe średniej odpowiedzi prądowej w bardziej rozcieńczonym roztworze było prawie czterokrotnie wyższe, niż w bardziej stężonym roztworze, co wskazuje na słabą powtarzalność obserwowanych gęstości prądu pików anodowych w najbardziej rozcieńczonym roztworze.

Powierzchnia aktywna elektrochemicznie

Kolejnym krokiem charakteryzacji elektrochemicznej wytworzonych proszków katalitycznych było określenie ich powierzchni aktywnej. Dodatek grafenu do proszku NiCu miał na celu zwiększenie powierzchni aktywnej kompozytu, w porównaniu do stopu NiCu co wiązałoby się z większą aktywnością elektrokatalityczną takiego materiału, z uwagi na powierzchniowy charakter procesu katalizy.

Powierzchnię aktywną elektrochemicznie oszacowano na podstawie rejestracji prądu pojemnościowego w zakresie $\pm 0,05 \text{ V}$ od potencjału obwodu otwartego. Różnicę między gęstościami prądu anodowego i katodowego wykreślono w funkcji szybkości skanowania (**rys. 12**), aby uzyskać pojemność warstwy podwójnej, która jest równa nachyleniu uzyskanych wykresów. Ponieważ specyficzna pojemność przygotowanych proszków była nieznana,

porównano ich wartości pojemności warstwy podwójnej. Takie porównanie było możliwe ze względu na proporcjonalność tych wartości [155]–[157].



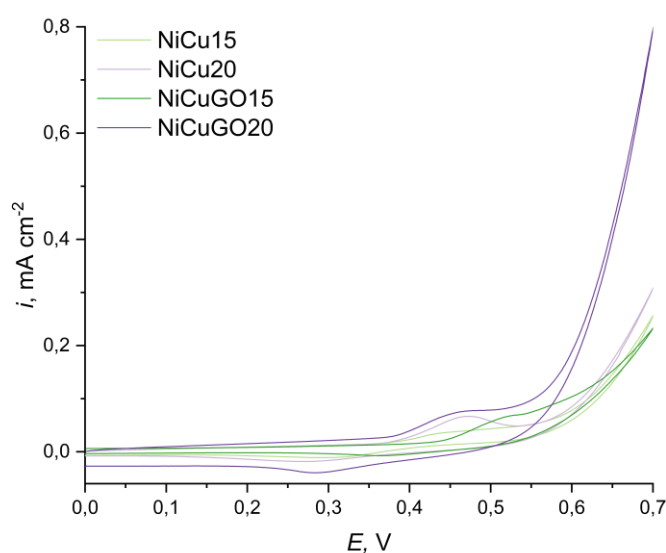
Rysunek 12. Zależność różnicy pomiędzy anodową i katodową gęstością prądu zarejestrowanymi w 1 M roztworze KOH w zakresie $\pm 0,05$ V od potencjału obwodu otwartego względem szybkości skanu

Największą pojemność, odpowiadającą największej wielkości powierzchni aktywnej, zaobserwowano dla modyfikacji NiCuGO20 ($1,38 \text{ mF cm}^{-2}$), podczas gdy odpowiadająca jej próbka przygotowana bez tlenku grafenu wykazała mniejszą pojemność ($1,04 \text{ mF cm}^{-2}$). Co zaskakujące, dla NiCuGO15 obserwowana powierzchnia elektroaktywna była najniższa ze wszystkich badanych próbek ($0,66 \text{ mF cm}^{-2}$), która był nawet mniejszy niż obserwowana dla próbki przygotowanej przy tej samej gęstości prądu, ale bez dodatku GO ($0,74 \text{ mF cm}^{-2}$). Wyniki te potwierdziły, że dodatek tlenku grafenu do kąpeli elektrolitycznej stosowanej w procesie elektroosadzania może prowadzić do otrzymania materiału o większej pojemności właściwej, jednak efekt ten zależy od zastosowanej gęstości prądu. Uzyskane wyniki sugerowały również, że największą aktywnością elektrochemiczną i elektrokatalityczną charakteryzować powinien się proszek przygotowany przy gęstości prądu $20,8 \text{ A dm}^{-2}$ i z dodatkiem tlenku grafenu, gdyż miał największą powierzchnię aktywną. Efekt ten był zauważalny w czasie doboru optymalnego stężenia wodorotlenku potasu, w czasie którego gęstości prądu pików anodowych zarejestrowane dla materiałów kompozytowych były znacząco wyższe od obserwowanych dla proszków stopów NiCu.

W literaturze opisane są wyniki badań podobnych materiałów z użyciem tej samej metody. Na przykład nanoporowata miedź, otrzymana przez rozтворzenie stopu $\text{Cu}_{68}\text{Ti}_{30}\text{Ni}_2$ w kwasie siarkowym wykazywała pojemność warstwy podwójnej równą $7,55 \text{ mF cm}^{-2}$ [158], czyli około 5,5 razy większą niż najlepszy wynik uzyskany dla katalizatora proponowanego w tej pracy. Z kolei zeolit LTA domieszkowany Cu-Ni charakteryzował się mniejszą wartością pojemności właściwej, tylko $0,04 \text{ mF cm}^{-2}$ [155] czyli 34,5 razy mniejszą niż wynik uzyskany dla NiCuGO20, co obrazuje że elektrodepozycja jest konkurencyjną metodą uzyskiwania materiałów o rozwiniętej powierzchni aktywnej elektrochemicznej.

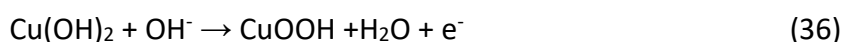
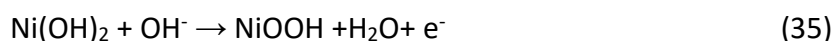
Woltamperometria cykliczna w roztworze KOH

Badania aktywności elektrochemicznej przygotowanych proszków przeprowadzono w 1 M roztworze KOH, co przedstawiono na **rysunku 13**.



Rysunek 13. Woltamperogramy zarejestrowane dla badanych proszków; 1 M KOH

Na woltamperogramach zarejestrowanych dla wszystkich przygotowanych próbek widoczna była jedna para pików. Piki anodowe, rejestrowane podczas skanów w kierunku zwiększającego się potencjału, są związane z tworzeniem oksywodorotlenków metali (**reakcje (35) i (36)**)[136], [138], [159]–[161]:



Wodorotlenek niklu powstaje na powierzchni metalu po jego zanurzeniu w alkalicznym elektrolicie i pod wpływem odpowiedniego potencjału może być dalej utleniany

do oksywodorotlenku, jak pokazano w **reakcji (35)** [159]. Z drugiej strony miedź jest przekształcana w swój wodorotlenek dopiero po polaryzacji do określonego potencjału, a następnie może być dalej utleniana do oksywodorotlenku [159]–[161]. Oznacza to, że po utlenieniu niklu z II na III stopień utlenienia powierzchnia katalizatora zostaje wzbogacona w miedź [162], [163], którą można dalej utlenić do tlenku, a następnie do wodorotlenku, który następnie może zostać przekształcony w oksywodorotlenek.

Obecność tylko jednej pary pików można wiązać z faktem, że przygotowany materiał składał się ze stopu NiCu, co doprowadziło do powstania mieszanego oksywodorotlenku przy jednym potencjale zamiast w dwóch oddzielnych reakcjach zachodzących przy różnych potencjałach [164]. Taka odpowiedź prądowa badanego układu jest bardzo obiecująca, ponieważ zarówno oksywodorotlenek niklu, jak i miedzi wykazuje właściwości katalityczne wobec utleniania prostych cząsteczek organicznych [159], [164]–[168]. Dodatkowo obecność miedzi hamuje powstawanie odmiany γ -NiOOH, co jest bardzo korzystne ze względu na wyższą elektroaktywność β -NiOOH i brak „puchnięcia” powierzchni podczas jego tworzenia (co obserwuje się dla γ -NiOOH) [136], [162], [163], [169]. Kolejną zaletą stosowania miedzi jako domieszki do materiału niklowego jest efekt elektronowy, polegający na przekazaniu wolnych elektronów miedzi, na orbital d niklu, co ułatwia desorpcję produktów reakcji utleniania [163].

Podczas skanu w kierunku potencjałów katodowych zaobserwowano piki katodowe, będące wynikiem zachodzenia reakcji przebiegających w odwrotnym kierunku niż zachodzące w czasie skanu w kierunku rosnącego potencjału, polegających na redukcji oksywodorotlenków metali do ich wodorotlenków [138], [159]–[161].

Potencjały pików anodowych (E_{pa} – ang. *anodic peak potential*) znajdowały się w zakresie potencjałów od 0,438 V obserwowanych dla próbki NiCu20 do 0,501 V dla NiCuGO15. Próbki przygotowane przy gęstości prądu 20,8 A dm⁻² charakteryzowały się niższymi wartościami E_{pa} niż odpowiadające im próbki przygotowane z użyciem niższej gęstości prądu (**tab. 5**). Niższy potencjał piku związany był z niższą barierą energetyczną, którą należało pokonać, aby zaszła reakcja, a tym samym z wyższą aktywnością badanego materiału, co oznacza, że próbki przygotowane przy użyciu gęstości prądu 20,8 A dm⁻² były bardziej aktywne niż próbki przygotowane przy 15,6 A dm⁻². W literaturze takie piki obserwowano dla stopów na bazie NiCu przy 0,380 V [138], 0,395 V [170], czy 0,394 V [136]. Są to wartości znacznie niższe od potencjałów zaobserwowanych w trakcie wyżej opisanych badań, jednak zbliżone

do potencjałów początku pików, obserwowanych dla badanych próbek. Takie wyniki sugerują, że te (głównie nanometryczne) materiały były bardziej aktywne w 1 M roztworze KOH niż otrzymane elektrokatalizatory. Taka różnica była najprawdopodobniej spowodowana ich mniejszą powierzchnią aktywną, co było bezpośrednio związane z ich wyższymi potencjałami pików anodowych. Zbliżone wartości E_{pA} , pomimo różnych stosunków Ni:Cu wynoszących 0,79:0,21 [138], 0,53:0,47 [170] i 1:1 [136] wskazują, że na aktywność elektrokatalizatora na bazie stopów NiCu większy wpływ niż stosunek masowy składowych metali ma wielkość cząstek. Nie oznacza to jednak, że skład materiału nie ma wpływu na jego aktywność. Inni badacze odnotowali wyższe wartości potencjału pików anodowych, rzędu 0,51-0,52 V [171], pomimo nanometrycznych wymiarów badanego katalizatora (o stosunku Ni:Cu 1:1). Wykazano, że nie tylko stosunek masowy niklu do miedzi i wielkość cząstek materiału wpływa na jego aktywność, ale także że może ona zostać zwiększona poprzez dodatek innych pierwiastków (np.: cynku [138] lub fosforu [170]) czy materiału węglowego o nanometrycznej wielkości cząstek (np.: rusztowania węglowe [171] czy wielościenne nanorurki węglowe [138]), co sugeruje że w przyszłości aktywność proponowanych katalizatorów może być dalej zwiększana poprzez modyfikację ich składu.

Potencjał początkowy (E_{onset}) można również wykorzystać do określenia aktywności badanego materiału. Najniższy potencjał początkowy, wynoszący 0,358 V, zaobserwowano dla próbek NiCu15 i NiCu20 (**tab. 5**), co oznacza, że pomimo wyższych potencjałów pików anodowych, proszki bez dodatku tlenku grafenu były bardziej elektroaktywne w 1 M roztworze KOH. Najwyższy potencjał początkowy, 0,423 V, zaobserwowano dla NiCuGO15, co oznacza, że był najmniej aktywny spośród badanych elektrod [172], co zgadza się z wynikami uzyskanymi podczas badania powierzchni elektroaktywnej. Dla kompozytu NiCuGO20 zarejestrowano potencjał początkowy 0,375 V, co oznacza, że zastosowanie większej gęstości prądu podczas elektroosadzania materiałów z dodatkiem tlenku grafenu zwiększyło ich aktywność elektrochemiczną. W literaturze opisywano podobne wartości E_{onset} w zakresie od 0,350 do 0,370 V [171], co sugerowało, że opracowany katalizator powinien wykazywać podobną aktywność.

Najwyższą gęstość prądu pików anodowych, o wartości 0,644 mA cm⁻², zarejestrowano dla proszku NiCuGO20, najniższą z kolei dla NiCu15 (0,301 mA cm⁻²). NiCu20 i NiCuGO15 cechowały się podobnymi odpowiedziami prądowymi, odpowiednio 0,475 i 0,515 mA cm⁻².

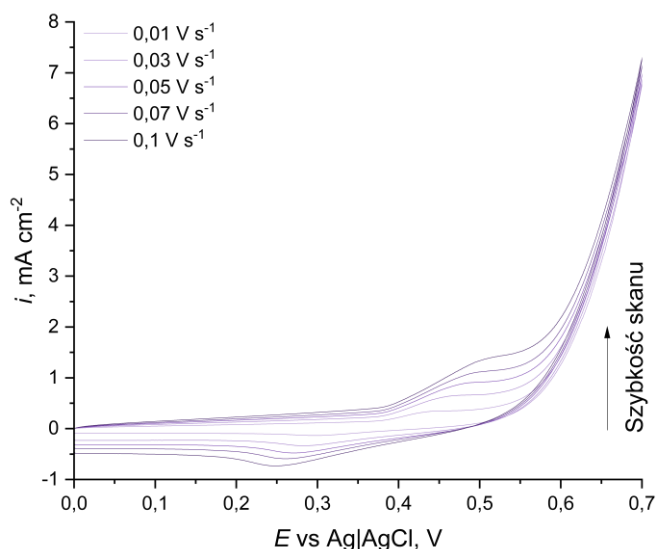
Porównując te wyniki, stwierdzono, że dodatek tlenku grafenu pozytywnie wpłynął na aktywność przygotowanych kompozytów. Gęstości prądu pików anodowych obserwowane dla próbek NiCuGO15 i NiCuGO20 były znacznie wyższe, niż dla odpowiadających im stopów NiCu.

Tabela 5. Wyniki badań woltamperometrycznych

Roztwór	Dane CV	Próbka			
		NiCu15	NiCu20	NiCuGO15	NiCuGO20
1M KOH	$E_{onset a}, V$	0,358	0,358	0,423	0,375
	E_{p_a}, V	0,440	0,438	0,501	0,466
	$ip_a, mA\ cm^{-2}$	0,301	0,475	0,515	0,644
	E_{p_c}, V	0,302	0,312	0,368	0,289
	$ip_c, mA\ cm^{-2}$	-0,091	-0,268	-0,078	-0,333

Kinetyka reakcji w roztworze KOH

Aby zbadać mechanizm reakcji elektrochemicznej zachodzącej na elektrodzie podczas skanu woltamperometrycznego przeprowadzono szereg skanów CV z szybkością skanów od 0,01 do 0,1 V s⁻¹. Reprezentatywny przykład otrzymanych wyników przedstawiono na **rys. 14**.

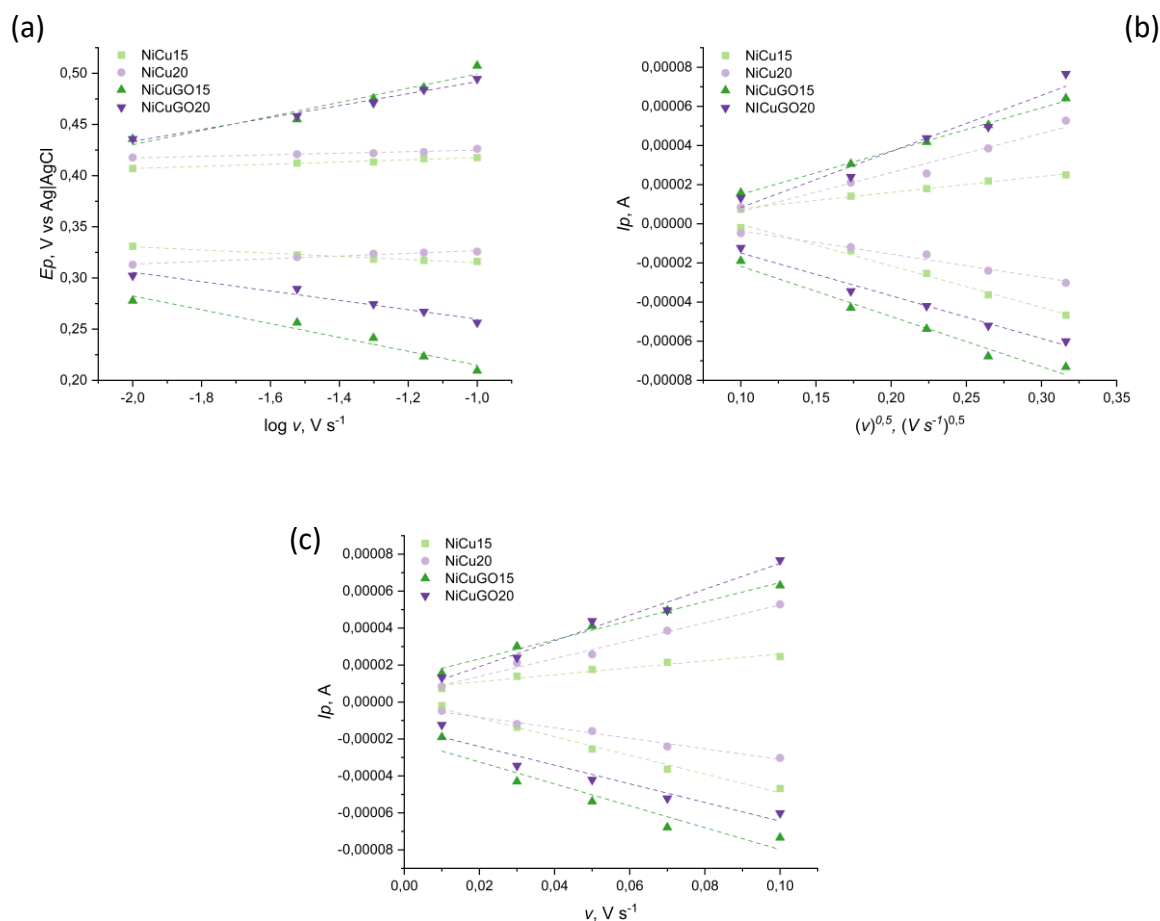


Rysunek 14. Woltamperogramy zarejestrowane w czasie pomiarów cyklicznych z różną szybkością skanu; 1 M KOH; próbka NiCuGO20

W miarę wzrostu szybkości skanu potencjały pików anodowych ulegały przesunięciu w kierunku potencjałów bardziej anodowych, a potencjały pików katodowych ulegały przesunięciu w kierunku katodowym, co jest związane z quasi-odwracalnością reakcji redoks

$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ [138]. Jednocześnie w miarę wzrostu szybkości skanowania wzrastała obserwowana gęstość prądu pików anodowych, a gęstość prądu pików katodowych malała.

Na **rysunku 15** przedstawiono zależności określone na podstawie voltamperogramów zarejestrowanych w czasie badań ze wzrastającą szybkością skanu.



Rysunek 15. Zależność potencjału pików od logarytmu szybkości skanu **(a)**, natężenia prądu pików od pierwiastka kwadratowego szybkości skanu **(b)** i natężenia prądu pików od prędkości skanu **(c)**; 1M KOH

Na **rysunku 15(a)** przedstawiono, jak potencjały pików, zarówno katodowych, jak i anodowych, zmieniały się wraz ze wzrostem logarytmu szybkości skanowania. Wszystkie próbki wykazywały liniową korelację między tymi dwoma parametrami, o wartości r^2 wynoszącej co najmniej 0,93. Taka korelacja oznacza, że odpowiedzi prądowe obserwowane dla wszystkich próbek w czasie skanów voltamperometrycznych były związane z reakcjami o ograniczeniach kinetycznych [138], [173]–[175]. Najwyższe wartości potencjałów pików anodowych zaobserwowano dla próbek z dodatkiem tlenku grafenu. Podobnie podczas skanów w kierunku katodowym te same próbki wykazywały najniższe potencjały pików katodowych.

Rysunek 15(b) pokazuje zależność między gęstościami prądu pików a pierwiastkiem kwadratowym szybkości skanowania. Podczas skanowania w kierunku potencjałów anodowych najwyższe odpowiedzi prądowe zaobserwowano dla próbki NiCuGO20, ale podobnie wysokie wartości i_{pA} odnotowano dla drugiej próbki kompozytowej – NiCuGO15. Co ciekawe, najwyższe wartości gęstości prądu pików katodowych zaobserwowano dla NiCuGO15. Taka różnica pomiędzy gęstościami prądu pików anodowego i katodowego może być związana z obecnością obu odmian krystalograficznych wodorotlenku niklu, które w środowisku alkalicznym ulegają utlenieniu przy różnych potencjałach. Na woltamperogramie ten z pików, który jest związany z utlenieniem odmiany krystalograficznej obecnej w mniejszej ilości, może być niewidoczny, a wysokość wyraźnie zaznaczonego pików anodowego jest niższa niż wynikałoby to z zawartości niklu w badanym materiale. W czasie skanu powrotnego obie formy krystalograficzne oksywodorotlenku mogą jednocześnie ulegać redukcji do odmiany β wodorotlenku niklu z uwagi, przez co odpowiedź katodowa pozornie jest wyższa od anodowej [55].

Zależność między tymi dwoma parametrami była liniowa dla wszystkich zbadanych próbek, przy wartości r^2 co najmniej 0,95, co oznacza że obserwowana reakcja zachodzi z udziałem kontroli dyfuzyjnej [136], [138], [163], [170], [174], [176].

Na podstawie analizy uzyskanych wyników można stwierdzić, że zarówno ograniczenia dyfuzyjne, jak i kinetyczne silnie wpłynęły na proces powstawania aktywnych oksywodorotlenków i ich redukcję na powierzchni próbek. Może to oznaczać, że taka reakcja miała mieszany mechanizm kontrolowany kinetyczno-dyfuzyjnie. W czasie polaryzacji próbki przeniesienie ładunku było kontrolowane kinetycznie, podczas gdy jednocześnie neutralizacja ładunku na powierzchni próbki była kontrolowana przez szybkość dyfuzji jonów OH^- z głębi roztworu do powierzchni elektrody. Inni badacze zaobserwowali podobne ograniczenia dla próbek takich jak NiCoG [177] lub NiCu/ZnO@MWCNT [138] lub Ni-Cu/RCQGs@GCE [174], gdzie autorzy również wykazali mieszane, kinetyczno – dyfuzyjne, ograniczenia reakcji.

Rysunek 15(c) obrazuje zależność między gęstościami prądu pików a szybkościami skanowania. Wszystkie próbki wykazały liniową korelację między tymi dwoma parametrami o wartości r^2 co najmniej 0,95. Takie zachowanie jest związane z ograniczonym powierzchniowym charakterem pary redoks [173].

Liniowość tej zależności pozwala na obliczenie stężenia powierzchniowego substancji elektroaktywnych, czyli par redoks $M(OH)_2/MOOH$ (gdzie $M=Ni$ i Cu), na powierzchni elektrody z **równaniem (37)** [135], [178]:

$$I_p = (n^2 F^2 / 4RT) \nu A \Gamma^* \quad (37)$$

gdzie I_p to natężenie prądu obserwowane w czasie pików anodowych w amperach, n to liczba elektronów wymienionych w czasie reakcji elektrodowej ($n=1$), F to stała Faradaya (96485 C mol^{-1}), R to stała gazowa ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T to temperatura roztworu (293 K), ν to szybkość skanowania (V s^{-1}), A to powierzchnia geometryczna próbki ($0,196 \text{ cm}^2$), a Γ^* to stężenie powierzchniowe substancji elektroaktywnych na powierzchni elektrody (mol cm^{-2}).

Obliczone wartości zestawione zostały w **tabeli 6**.

Co ciekawe, największe pokrycie powierzchni formami aktywnymi zaobserwowano dla proszków kompozytowych – próbka NiCuGO15 pokryta w ilości $1,06 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2}$, podobną wartość $0,98 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2}$ zaobserwowano dla próbki NiCuGO20. Próbki bez dodatku tlenku grafenu charakteryzowały się prawie dwukrotnie mniejszymi wartościami pokrycia powierzchni, odpowiednio dla NiCu15 i NiCu20 wynoszącymi $0,52 \cdot 10^{-6}$ i $0,58 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2}$. Dowodzi to, że dodatek związków węgla o rozmiarach nanometrycznych (w naszym przypadku GO) zwiększył powierzchnię aktywną materiału, a tym samym zwiększył liczbę centrów aktywnych obecnych na powierzchni próbki, co powinno przełożyć się na wyższą aktywność elektrochemiczną katalizatora. Zaobserwowano jednak, że pomimo podobnego pokrycia powierzchni formami aktywnymi, próbka NiCuGO20 jest znacznie bardziej aktywna niż próbka NiCuGO15, zarówno podczas skanów CV, jak i podczas skanów LSV. Może to sugerować, że kompozyt otrzymany z użyciem niższej gęstości prądu może być mniej stabilny podczas reakcji w 1 M roztworze KOH.

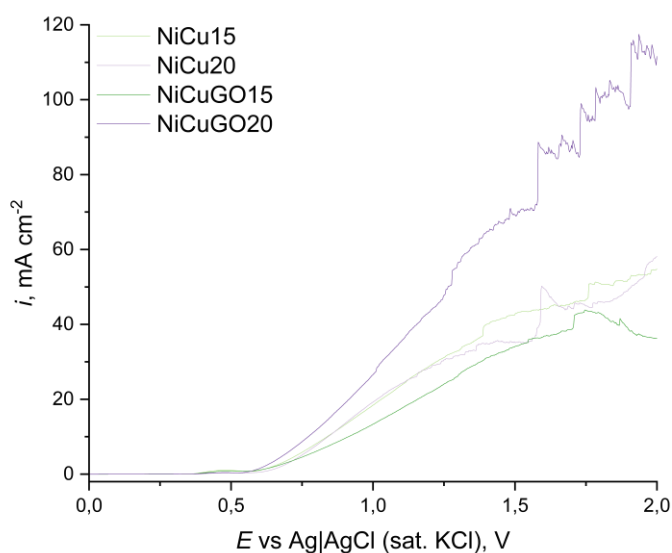
Tabela 6. Porównanie obliczonych wartości stężenia powierzchniowego substancji elektroaktywnych z wynikami literaturowymi

Materiał	$\Gamma^* \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2}$	Bibliografia
NiCu15	0,52	
NiCu20	0,58	
NiCuGO15	1,06	-
NiCuGO20	0,98	
G/Ni _{0,9} Cu _{0,1}	1,14	[135]
NiO/Gt-15	0,09	[178]
NP-NiCuP-3	0,41	[170]
TNF-NiNPs	0,42	[179]
Co-GO-7	0,25	[180]
Ni _{0,5} CO _{0,5}	0,16	[181]

gdzie: NP – nanoporowate; TNF – nanowłókna TiO₂; NiNPs – nanocząstki niklu; Gt- grafit. Przygotowane materiały katalityczne charakteryzowały się zbliżonym, lub nawet większym stopniem pokrycia ich powierzchni centrami aktywnymi od tworzyw opisanych w literaturze, co sugeruje że ich aktywność wobec utleniania prostych związków organicznych powinna być tak samo wysoka lub nawet wyższa od aktywności podobnych materiałów.

Woltamperometria liniowa w roztworze KOH

Aktywność badanych próbek w środowisku 1M KOH zbadano także za pomocą woltamperometrii liniowej (**rysunek 16**).



Rysunek 16. Woltamperogramy zarejestrowane w zakresie od 0 do 2V; 1 M KOH

Najwyższą odpowiedź prądową zaobserwowano dla próbki kompozytowej – NiCuGO20, wynoszącą 117 mA cm⁻² przy potencjale 1,94 V. Ze względu na intensywne

wydzielanie gazu krzywa LSV tej próbki jest bardziej postrzępiona niż krzywe zarejestrowane dla innych próbek, zwłaszcza po przekroczeniu potencjału 1,6 V.

W celu porównania aktywności przygotowanego katalizatora z innymi materiałami przedstawionymi w literaturze określono potencjał potrzebny dla uzyskania odpowiedzi prądowej odpowiadającej gęstości prądu wynoszącej 10 mA cm^{-2} . Oba proszki stopowe: NiCu15 i NiCu20 wykazują podobny potencjał potrzebny do uzyskania gęstości prądu 10 mA cm^{-2} , odpowiednio 0,837 i 0,840 V. Dodatek tlenku grafenu do materiału w przypadku próbek przygotowanych z większą gęstością prądu spowodował obniżenie potencjału, przy którym obserwuje się gęstość prądu 10 mA cm^{-2} , do 0,771 V (próbka NiCuGO20). Natomiast dla próbek przygotowanych z mniejszą gęstością prądu dodatek GO spowodował wzrost potencjału, przy którym obserwuje się 10 mA cm^{-2} z 0,837 V zarejestrowanego dla próbki NiCu15 do 0,910 V obserwowanego dla proszku kompozytowego NiCuGO15. Tego rodzaju zmiana potwierdza, że zwiększenie gęstości prądu w czasie elektrodepozycji prowadzi do otrzymania kompozytów o wyższej aktywności.

W celu porównania aktywności otrzymanych proszków katalitycznych z innymi materiałami prezentowanymi w literaturze wykorzystano **równania (38) i (39)** do obliczenia nadpotencjału reakcji wydzielania tlenu (OER) przy gęstości prądu 10 mA cm^{-2} . Wyniki tych obliczeń przedstawiono w **tabeli 7**.

$$E_{RHE} = E^{\circ}_{AgCl} + 0.059 \text{ pH} + E_{AgCl} \quad (38)$$

$$\eta = E_{RHE} - 1.23 \text{ V} \quad (39)$$

gdzie, E_{RHE} to obliczona wartość potencjału względem odwracalnej elektrody wodorowej (RHE – ang. *Reversible Hydrogen Electrode*), E°_{AgCl} to potencjał standardowy elektrody Ag|AgCl wypełnionej nasyconym roztworem KCl, który wynosi 0,196 V, a E_{AgCl} to potencjał zarejestrowany podczas pomiarów w stosunku do elektrody Ag|AgCl (nas. KCl), a η to nadpotencjał reakcji wydzielania tlenu w V.

Tabela 7. Zestawienie potencjałów potrzebnych do osiągnięcia 10 mA cm^{-2} dla badanych katalizatorów

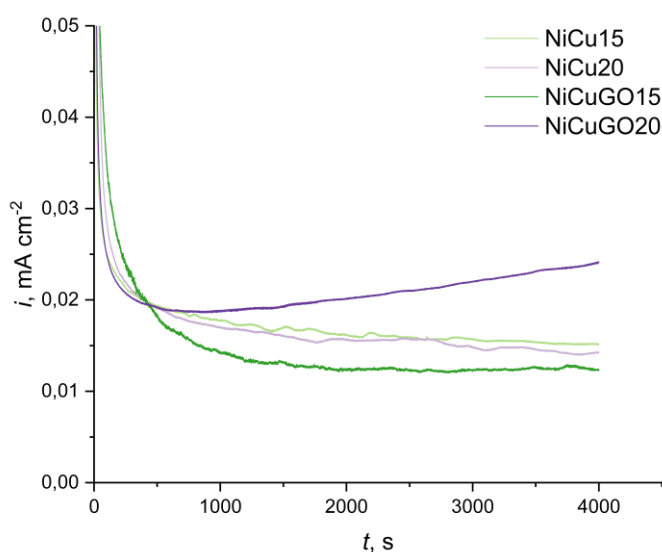
Próbka	$E_{AgCl}, \text{ V}$	$E_{RHE}, \text{ V}$	$\eta_{10 \text{ mA cm}^{-2}}, \text{ V}$
NiCu15	0,837	1,859	0,629
NiCu20	0,840	1,862	0,632
NiCuGO15	0,913	1,935	0,705
NiCuGO20	0,771	1,793	0,563

Najniższy nadpotencjał wydzielania tlenu, o wartości 0,563 V zaobserwowano dla próbki NiCuGO20, natomiast największy, o wartości 0,705 V zarejestrowano dla próbki NiCuGO15. Reakcja wydzielania tlenu jest związana z adsorpcją jonów OH⁻, która korzystniej zachodzi na centrach aktywnych Ni(OH)₂ [182], [183]. W badaniach EDX wykazano, że próbkę NiCu15 charakteryzowała dość wysoka zawartość miedzi, przy stosunku Ni:Cu wynoszącym 0,66:0,33. Co ciekawe, drugi materiał stopowy, NiCu20, który charakteryzował się najniższą zawartością miedzi, przy stosunku Ni:Cu równym 0,76:0,23, wykazuje wyższy nadpotencjał wydzielania tlenu dla 10 mA cm⁻² pomimo wyższej zawartości niklu w materiale. Taka różnica może być spowodowana stabilizacją centrów aktywnych Ni(OH)₂ przez miedź [183]. Dodatek tlenku grafenu drastycznie zmienił właściwości otrzymanych materiałów, nie tylko wyrównując ich stosunek Ni:Cu, ale co ważniejsze, powodując obniżenie nadpotencjału wydzielania tlenu dla próbek przygotowanych z użyciem większej gęstości prądu. Ta obserwacja potwierdza poprzedni wniosek, że kompozytowe proszki NiCuGO są bardziej aktywne, gdy w czasie ich elektrodepozycji stosuje się większą gęstość prądu.

W literaturze podobne materiały wykazały znacznie niższe wartości nadpotencjału wydzielania tlenu, od 0,37 V [184]; 0,308 V [185]; 0,29 V [186], [187]; 0,272 [188], czy 0,25 V [189], co oznacza, że przygotowany materiał nie będzie konkurencyjny jako katalizator reakcji wydzielania tlenu, przez co skupiono się na zbadaniu jego właściwości wobec utleniania niskocząsteczkowych związków organicznych.

Chronoamperometria w roztworze KOH

Aby zbadać stabilność proszków w warunkach reakcji, zastosowano metodę chronoamperometryczną (**rys. 17**) w 1 M roztworze KOH.



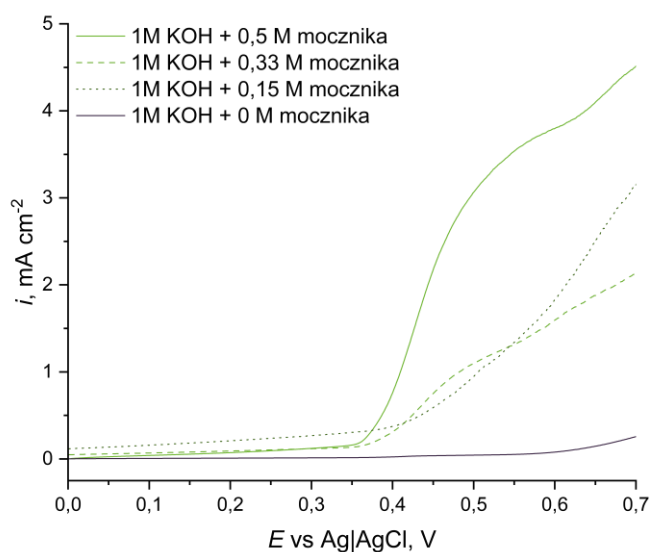
Rysunek 17. Krzywe chronoamperometryczne zarejestrowane przy potencjale pikowego; 1 M KOH

Wszystkie próbki były stabilne podczas całego okresu polaryzacji, z początkowym obniżeniem odpowiedzi prądowej, związanym ze spadkiem prądu pojemnościowego z powodu ich polaryzacji do stałego potencjału [135]. Najwyższą odpowiedź prądową zaobserwowano dla próbki NiCuGO20, co wraz z jej najwyższymi odpowiedziami prądowymi obserwowanymi podczas skanów CV i LSV sugeruje, że ta modyfikacja powinna charakteryzować się najlepszymi parametrami jako katalizator pracujący w środowisku 1 M KOH. Co ciekawe pomimo podobnych odpowiedzi prądowych zarejestrowanych w czasie skanów CV próbka NiCuGO15 wykazała się najniższą długofalową aktywnością w 1 M roztworze KOH, co potwierdza że przy wytwarzaniu materiałów kompozytowych z użyciem technik elektrodpozycji zastosowanie wyższej gęstości prądu pozytywnie wpływa na aktywność osadzanych cząstek.

4.2.2. Badania elektrochemiczne roztworze KOH z dodatkiem mocznika

Dobór stężenia mocznika

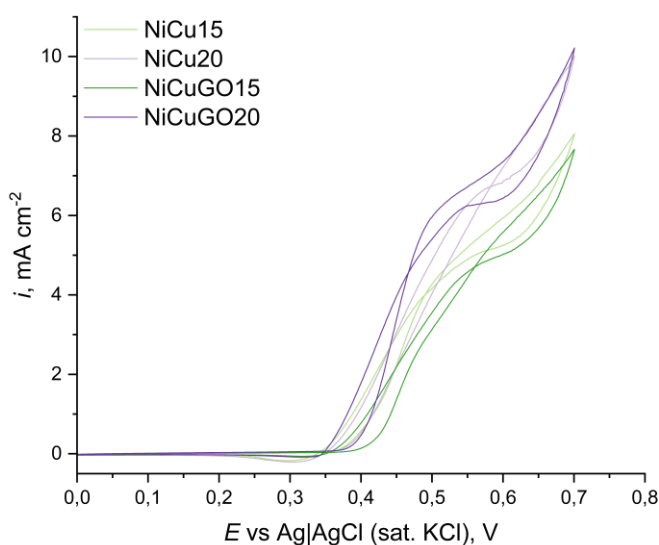
Pierwszym krokiem mającym na celu zbadania aktywności wytworzonych materiałów wobec reakcji utleniania mocznika (UOR – ang. *Urea Oxidation Reaction*) był dobór stężenia, przy którym powinny być prowadzone badania. Na podstawie przeglądu literaturowego wybrano trzy możliwe stężenia: 0,15; 0,33 i 0,5 M mocznika w 1 M KOH. Aktywność zbadano za pomocą techniki liniowego skanu woltamperometrycznego, reprezentatywne wyniki zarejestrowane dla próbki NiCu15 przedstawiono na **rysunku 18**.



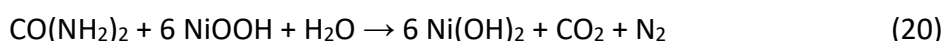
Rysunek 18. Woltamperogramy zarejestrowane w zakresie potencjałów do 0,7 V w roztworach o różnej zawartości mocznika; próbka NiCu15

Najwyższą odpowiedź prądową zaobserwowano dla najmniej stężonego roztworu: 0,15 M mocznika w 1 M KOH, co zdecydowało o wyborze tego środowiska do dalszych badań. W wyższych stężeniach mocznika: 0,5 M i 0,33 M rejestrowano niższe odpowiedzi prądowe, które w zakresie potencjałów do 0,5 V malały w miarę wzrostu zawartości mocznika. Różnica ta mogła być spowodowana blokowaniem części centrów aktywnych przez produkty pośrednie reakcji utleniania mocznika [73]. W roztworach o niższym stężeniu mogły one zostać utlenione dzięki obecności większej ilości jonów hydroksylowych na powierzchni katalizatora, lub w jej pobliżu, co pozytywnie wpłynęło na desorpcję produktów końcowych, a następnie ich dyfuzję w głąb elektrolitu oraz dyfuzję cząstek mocznika w przeciwnym kierunku [190], [191].

W celu zbadania właściwości katalitycznych proszków przygotowanych do reakcji utleniania mocznika wykonano pomiary z użyciem woltamperometrii cyklicznej, których wyniki przedstawiono na **rys. 19**. Wszystkie badane próbki wykazały zwiększoną odpowiedź prądową w porównaniu z CV zarejestrowanym w roztworze 1 M KOH, co świadczy o tym, że przygotowane materiały wykazują właściwości katalityczne w kierunku elektrochemicznego utleniania mocznika.



Rysunek 19. Woltamperogramy zarejestrowane w czasie badań aktywności próbek; 1M KOH + 0,15 M mocznika. Potencjały początkowe obserwowane podczas skanowania w kierunku anodowym, o wartościach 0,37-0,39 V, są podobne do E_{onset} rejestrowanych w 1 M roztworze KOH, co potwierdza, że czynnikami aktywnymi utleniania mocznika są NiOOH i CuOOH. Wszystkie badane próbki wykazują podobne potencjały pików anodowych, w okolicach 0,5 V. Potencjały początku pików były zbliżone do tych obserwowanych w 1M KOH, jednak potencjał przy którym obserwowana jest maksymalna odpowiedź prądowa był dużo wyższy po dodaniu mocznika do badanego roztworu. Ta różnica w kształtach CV związana jest z **reakcjami (20)** i **(40)** proponowanymi w literaturze [135]:



Podczas zwiększania potencjału w czasie skanowania w kierunku anodowym powstają najpierw oksywodorotlenki metali, które następnie reagują z mocznikiem utleniając go, podczas gdy same są redukowane do wodorotlenków [135]. Piki utleniania obserwowano również podczas skanu w kierunku katodowym, co było związane z dalszym utlenianiem zaadsorbowanych produktów pośrednich UOR [68], [135]. Piki redukcji, związane z redukcją centrów aktywnych Ni^{3+} i Cu^{3+} , które nie wzięły udziału w utlenianiu mocznika [135], widoczne były dla wszystkich badanych proszków. Sugeruje to, że część wytworzonych centrów aktywnych nie wzięła udziału w reakcji utleniania mocznika, jednak niewielka odpowiedź prądowa związana z reakcją redukcji sugeruje, że stężenie mocznika było prawidłowo dobrane

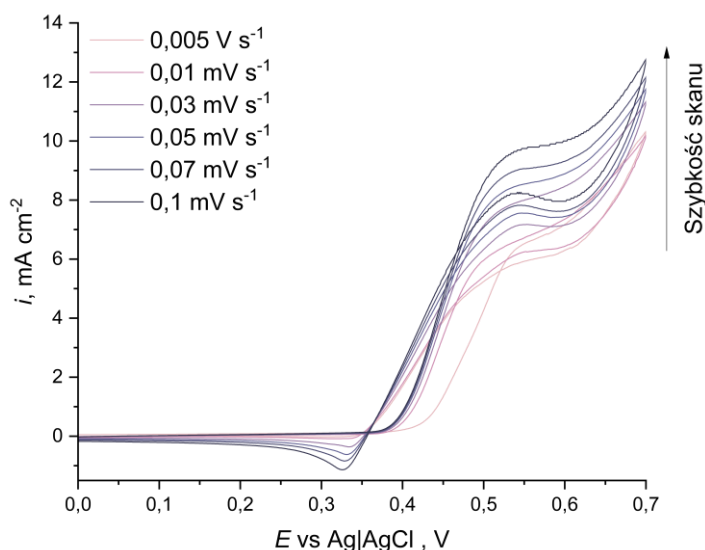
w czasie badań wstępnych. Co ciekawe, gęstości prądu pików wykazują inne tendencje niż w roztworze 1 M KOH. Najwyższą odpowiedź prądową, nadal wykazywała próbka NiCuGO20, ale najmniejszą i_{pA} zarejestrowano dla próbki NiCuGO15 (**tab. 8**) co jest wartością ponad dwukrotnie niższą niż dla NiCuGO20. Obserwacja ta sugeruje, że przy użyciu mniejszej gęstości prądu w czasie procesu elektrodpozycji dodatek tlenku grafenu do kąpieli elektrolitycznej nie zwiększa aktywności materiału względem UOR, a wręcz ją pogarsza, gdyż oba proszki stopowe NiCu dały podobnej wielkości gęstości prądu pików, wyższe niż NiCuGO15.

Tabela 8. Zestawienie wyników badanych proszków z materiałami opisanymi w literaturze, potencjały podano względem odwracalnej elektrody wodorowej (RHE)

Materiał	E_{pA} , V	i_{pA} , mA cm ⁻²	$E_{@10\text{ mA}}$ cm ⁻² , V	$E_{@50\text{ mA}}$ cm ⁻² , V	$E_{@100\text{ mA}}$ cm ⁻² , V	Bibliografia
NiCu15	0,716	3,87	1,38 ± 0,39	2,10 ± 0,05	-	
NiCu20	0,706	3,92	1,24 ± 0,39	1,98 ± 0,04	-	
NiCuGO15	0,689	2,79	1,02 ± 0,01	2,09 ± 0,16	-	
NiCuGO20	0,711	5,88	1,03 ± 0,05	2,05 ± 0,05	1,95 ± 0,07	
Ni _{0,9} Cu _{0,1}	0,777	32				[135]
NiO/Gt 15	0,837	17,63				[178]
Ni(OH) ₂ /Cu(OH) ₂ NWs/CF					1,33	[182]
a-Ni(OH) ₂ /NF/1%Cu					1,41	[192]
Fe-NiCo ₂ S ₂ /Ni ₃ S ₂				1,37		[193]
Cu-Ni ₃ S ₂ @NiFe LDH-200			1,41	1,53	1,59	[188]
Ni ₂ P/Ni(Y ₂)					1,48	[194]
Ni@C	0,797	30,3				[195]
Ni-NiO/Gr-450 °C	0,741	38,24				[196]
Ni/Cu foam			1,38	1,43		[184]
NiCu/ZnO@MWCNTs	0,58	30,02				[138]
NiWO ₄					1,36	[197]
CuWO ₄					1,42	[197]
SS-NiCo					1,34	[198]
NiCo-ZLDH/NF				1,36	1,37	[199]
Ni@GO	0,73	17,1				[190]
NiSe ₂ -NiMoO ₂ /NF			1,32			[200]
Ni/W ₅ N ₄ /NF			1,34			[201]
Ni-Co ₂ VO ₄ /NF			1,28			[202]
CoNi@CN-CoNiMoO			1,29			[203]
CoNi@CN			1,32			[203]
FeNi/NiFe ₂ O ₄ @NC			1,32			[204]
Ni ₃ S ₂ -NiMoO ₄ /NF			1,3			[205]
Ni-N@C-400			1,37			[206]

Kinetyka reakcji utleniania mocznika

Aby zbadać mechanizm elektrokatalitycznego utleniania mocznika, prowadzono badania z użyciem wolamperometrii cyklicznej z różnymi szybkościami skanowania, od $0,005$ do $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Na **rys. 20** przedstawiono przykładowe woltamperogramy zarejestrowane z różnymi szybkościami skanowania dla próbki NiCuGO20.



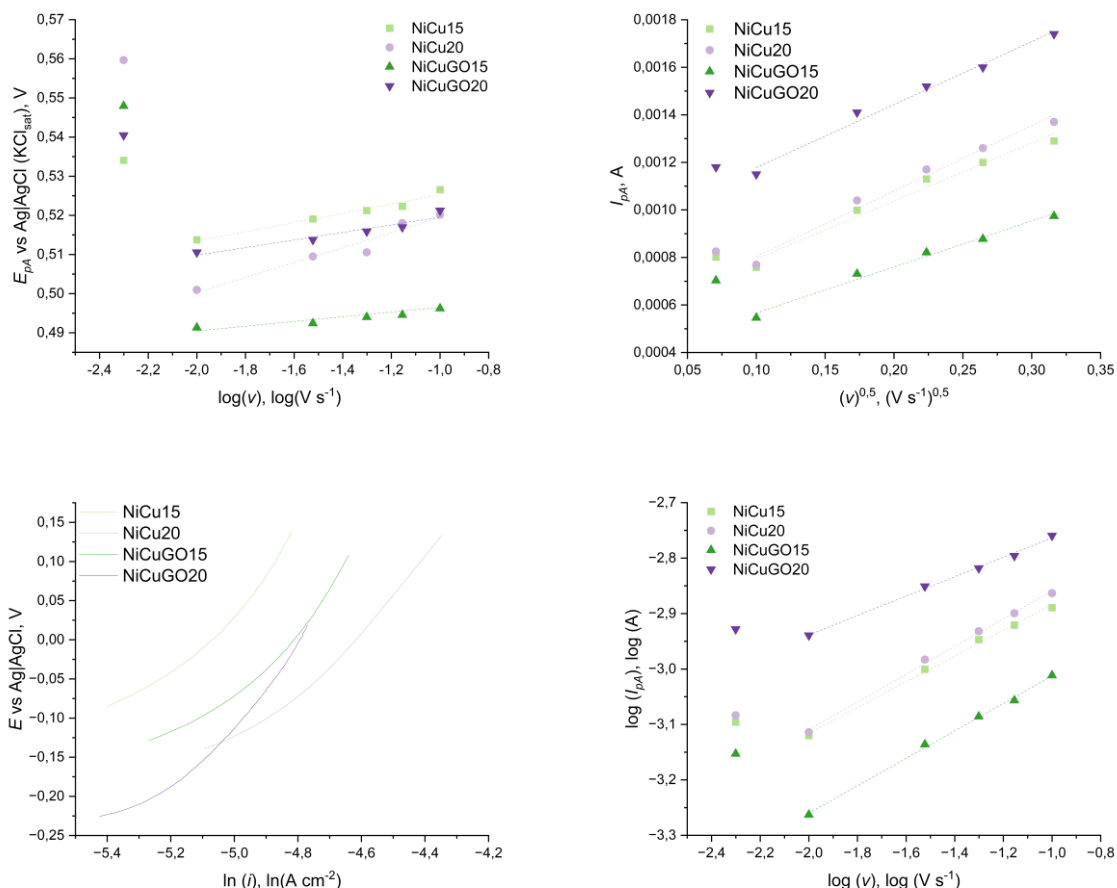
Rysunek 20. Woltamperogramy zarejestrowane w czasie skanów CV z różnymi szybkościami skanu; $1 \text{ M KOH} + 0,15 \text{ M}$ mocznika; próbka NiCuGO20

Wraz ze wzrostem szybkości skanowania gęstości prądu pików uległy zwiększeniu anodowych, a gęstości prądu pików katodowych zmalały. Potencjały pików przesunęły się w kierunku bardziej anodowym i bardziej katodowym odpowiednio dla pików anodowych i katodowych, co jest związane z quasi-odwracalnością reakcji redoks $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ [138].

Pomiary wykonywano w zakresie szybkości skanowania od $0,005$ do $0,1 \text{ V s}^{-1}$, jednak z uwagi na to że pierwsze pomiary, zarejestrowane przy szybkości skanowania $0,005 \text{ V s}^{-1}$, tak silnie różniły się od pozostałych pomiarów pominięto je w czasie dalszej analizy. Różnicę tę zaobserwowali także inni badacze [207], co wiązali z tworzeniem się węglanu niklu na powierzchni katalizatora [68], [207]. Obecność osadu z węglanów na powierzchni elektrody prowadzi do zmniejszenia aktywności materiału, co widoczne jest jako niższa gęstość prądu pików, oraz do zmiany struktury powierzchni katalizatora, co z kolei skutkuje zmianą potencjału pików.

Na podstawie analizy woltamperogramów zarejestrowanych z różnymi szybkościami skanu wyznaczono zależności przedstawione na **rysunku 21**.

Zależność między potencjałem piku a logarytmem szybkości skanowania przedstawiono na **rys. 21(a)**. Dla wszystkich próbek zaobserwowano liniową zależność łączącą te dwa parametry, z r^2 wynoszącą co najmniej 0,91, co świadczy o kinetycznym ograniczeniu procesów, który zachodziły na elektrodach [68].



Rysunek 21. Zależność potencjału piku anodowego od logarytmu szybkości skanowania **(a)**, zależność natężenia prądu piku od pierwiastka kwadratowego szybkości skanowania **(b)**, krzywe Tafela **(c)** i zależność logarytmu natężenia prądu piku od logarytmu szybkości skanowania **(d)**; 1M KOH + 0,15M mocznika

Na **rys. 21(b)** przedstawiono zależność pomiędzy natężeniem prądu piku a pierwiastkiem kwadratowym szybkości skanowania. Dla wszystkich próbek zaobserwowano liniową zależność między tymi dwiema zmiennymi, z r^2 równym co najmniej 0,96. Taka korelacja sugeruje dyfuzyjną kontrolę utleniania mocznika [68], [135], [138], [178], a także umożliwia obliczenie współczynników dyfuzji za pomocą **równania 41** [135], [178], [208]:

$$I_p = 2.99 \cdot 10^5 n [(1 - \alpha)n_0]^{0.5} AC_0 D^{0.5} \nu^{0.5} \quad (41)$$

gdzie n to liczba elektronów wymienionych podczas reakcji (dla UOR $n = 6$), α to współczynnik przeniesienia ładunku, n_0 to liczba elektronów wymienionych podczas reakcji ograniczającej szybkość procesu (dla procesu utleniania mocznika jest to utlenienie Ni(OH)_2 do NiOOH , i Cu(OH)_2 do CuOOH , gdzie $n_0 = 1$), C_0 to stężenie mocznika w roztworze, w mol cm^{-3} , A to powierzchnia geometryczna elektrody w cm^2 , D to współczynnik dyfuzji w mol cm^{-2} , a ν to szybkość skanu w V s^{-1} .

Współczynnik przenoszenia ładunku anodowego α obliczono na podstawie nachyleń krzywych Tafela (**rys. 21(c)**) za pomocą **równania 5** [135]:

$$a = \frac{2.303 nF}{(1-\alpha) nF} \quad (1)$$

gdzie a to współczynnik kierunkowy liniowego odcinka krzywej Tafela, n to liczba wymienianych elektronów, a F to stała Faradaya. Obliczone zmienne przedstawiono w **tabeli 9**.

Tabela 9. Wyniki badań aktywności otrzymanych materiałów względem utleniania mocznika z porównaniem do danych literaturowych

Materiał	$D_{\text{UOR}} 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	α_{UOR}	Współczynnik kierunkowy Tafela, mV dec^{-1}	Bibliografia
NiCu15	1,87	0,96	54	
NiCu20	3,12	0,97	82	
NiCuGO15	0,77	0,94	41	-
NiCuGO20	2,32	0,94	36	
G/Ni _{0,9} Cu _{0,1}	20,90	0,8	47,19	[135]
NiO/Gt-15	0,92		116,08	[178]
Ni(OH) ₂ /Cu(OH) ₂ N Ws/CF			14	[182]
Ni-Cu-CNFs	60 300			[145]
$\alpha\text{Ni(OH)}_2/\text{NF 1\%Cu}$			35,3–42,2	[192]
Fe-NiCo ₂ S ₄ /Ni ₃ S ₂			48,86	[193]
Ni@S-C 400			279,2	
Ni@S-C 500			98,9	[209]
Cu-Ni ₃ S ₂ @NiFe LDH-200			37,78	[188]
Ni ₂ P/Ni(Y2)			87,6	[194]

Najwyższy współczynnik dyfuzji zaobserwowano dla próbki NiCu20, natomiast najmniejszy dla próbki NiCuGO15. W przypadku obu serii dodatek GO do materiału obniżył współczynnik dyfuzji. Również współczynniki przenoszenia ładunku anodowego były wyższe

dla proszków stopu NiCu, niż dla kompozytów. Jednak nachylenia krzywych Tafela, związane z szybkością reakcji [135], [178], są mniejsze dla materiałów kompozytowych co świadczy o tym, że proces elektROUTLENIANIA mocznika wymaga mniejszego potencjału inicjacji niż w przypadku proszków stopu NiCu [135]. Tłumaczy to ich wyższą aktywność wobec utleniania mocznika pomimo niższego współczynnika dyfuzji i współczynnika przenikania anodowego.

Dla podobnych materiałów zaobserwowano niższy współczynnik anodowego przeniesienia ładunku o wartości 0,8 [135] dla stopu Ni_{0,9}Cu_{0,1}, co świadczy o lepszej jakości opracowanego materiału pod tym względem preferencji reakcji w kierunku procesu utleniania. Mniejsze nachylenie krzywych Tafela niż dla kompozytu NiCuGO20, o wartości 14 [182], 26 [205] czy 31,5 [206] zaobserwowano kolejno dla mieszanych nanodrutów Ni(OH)₂/Cu(OH)₂ [182], Ni₃S₂-NiMoO₄ na gąbce niklowej [205] i niklu osadzonego na węglu domieszkowanym azotem [206]. Większość materiałów na bazie NiCu wykazywały podobne lub wyższe nachylenia Tafela niż próbka NiCuGO20, co świadczy o jej wysokiej aktywności.

Zależność logarytmu szybkości skanowania od logarytmu natężenia prądu piku anodowego przedstawiono na **rys. 21(d)**. Przygotowane próbki wykazują wartości nachylenia od 0,23 dla NiCu15, przez 0,25 dla NiCu20 i NiCuGO15 oraz 0,17 dla NiCuGO20, przy r^2 co najmniej 0,995. Wszystkie obliczone wartości są niższe niż 0,5, co wskazuje na skomplikowany i mieszany mechanizm reakcji UOR na przygotowanych katalizatorach, ograniczony przez adsorpcję reagentów, dyfuzję substratów i produktów oraz przenoszenie elektronów [210], co zgadza się z wnioskami z powyższej analizy, która wskazywała zarówno na ograniczenia kinetyczne, jak i dyfuzyjne procesu utleniania mocznika. Taki mechanizm został już opisany w literaturze dla materiałów na bazie NiCu, tj. dla Ni-Cu/ZnO na wielościennych nanorurkach węglowych (MWCNT) [138].

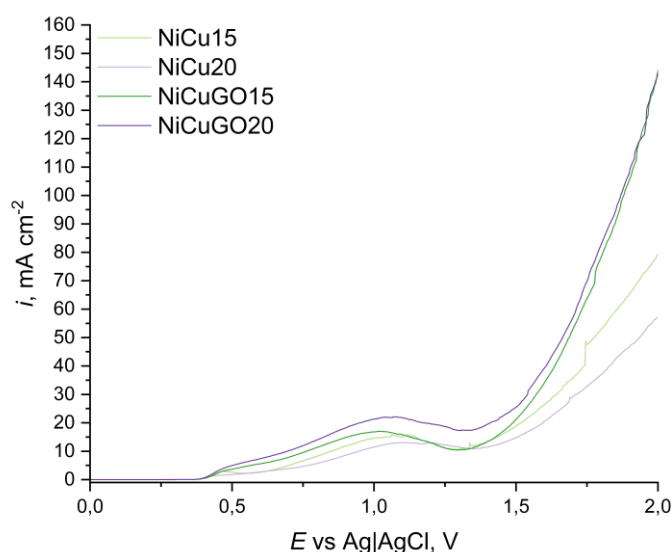
Woltamperometria liniowa w roztworze KOH z dodatkiem mocznika

By ułatwić porównanie wytworzonych materiałów z opisanymi w literaturze przeprowadzono badanie ich aktywności z użyciem techniki woltamperometrii liniowej. Jak pokazano na **rysunku 22**, próbka wytworzona z użyciem wyższej gęstości prądu z dodatkiem tlenu grafenu wykazuje znacznie wyższe odpowiedzi prądowe. Najniższy potencjał potrzebny do uzyskania gęstości prądu równej 10 mA cm⁻² zarejestrowano dla próbki NiCuGO20, natomiast najwyższy dla próbki NiCuGO15 (**tab. 8**). Krzywe LSV próbek stopu NiCu – NiCu15 i NiCu20 są znacznie bardziej postrzępione niż w przypadku próbek kompozytowych, co mogło być

związane z silniejszym powinowactwem gazowych produktów reakcji do powierzchni proszków metalicznych.

Kształt krzywych LSV zarejestrowanych dla wszystkich badanych próbek był podobny: zaobserwować można, że po początkowym szybkim wzroście odpowiedzi prądowej ulegają wypłaszczeniu, a następnie obniżeniu z powodu ograniczeń dyfuzyjnych.

Próbka NiCuGO20, która wykazuje największą aktywność wobec UOR przy niższych potencjałach, wykazała niższą aktywność w zakresie potencjałów 0,8-1,6 V niż odpowiadający jej proszek stopu NiCu – NiCu20. Taka różnica może być związana z ograniczeniami dyfuzyjnymi procesu lub blokowaniem miejsc aktywnych materiału produktami reakcji. Po przekroczeniu 1,6 V odpowiedź prądowa próbki NiCuGO20 szybko wzrasta, by wykazać najwyższą odpowiedź prądową, o wartości 143 mA cm^{-2} , pod koniec pomiaru, przy czym próbka ta była jedyną, której odpowiedź prądowa osiągnęła więcej niż 100 mA cm^{-2} .



Rysunek 22. Woltamperogramy zarejestrowane w zakresie potencjałów od 0 do 2V; 1 M KOH + 0,15 M mocznika

Wysoka odpowiedź prądowa i gładkie krzywe LSV sugerują, że przygotowane proszki kompozytowe są lepszymi katalizatorami reakcji utleniania mocznika, ale tylko w przypadku materiału osadzanego elektrolitycznie przy użyciu większej gęstości prądu. Taka obserwacja potwierdza, że podczas elektroosadzania materiałów kompozytowych gęstość prądu była kluczowym parametrem, który determinował aktywność preparowanego materiału.

Porównując krzywe LSV pomiędzy roztworami 1 M KOH (**rys. 17**) i 1 M KOH z dodatkiem 0,15 M mocznika (**rys. 22**) można zauważyć, że zmienił się charakter zarejestrowanych odpowiedzi prądowych. Dla obu roztworów najpierw widoczne są niewielkie piki w okolicach potencjału 0,5 V dla wszystkich badanych próbek. Dalsza polaryzacja wyraźnie pokazuje, jak różne są reakcje w obu roztworach. Dla 1 M KOH drugie piki anodowe są widoczne dla wszystkich badanych próbek w okolicach 1,5 V, co sugeruje że są one związane z reakcją wydzielania tlenu. Dodanie mocznika do elektrolitu prowadzi do powstania drugich pików przy znacznie niższych potencjałach, w okolicach 1,1-1,25 V. Po drugim pikie, w roztworze zawierającym mocznik, odpowiedź prądowa ulega obniżeniu, prawdopodobnie z powodu nieznacznego zatrucia katalizatorów produktami reakcji, by dalej silnie wzrastać po przekroczeniu potencjału 1,4 V. Dodatkowo krzywe LSV zarejestrowane w 1 M KOH są znacznie bardziej postrzępione, od krzywych zarejestrowanych w roztworze zawierającym mocznik, co sugeruje że pęcherzyki gazu formowane w czasie reakcji wydzielania tlenu znacznie silniej przywierają do powierzchni katalizatora, niż gazowe produkty utleniania mocznika, co potwierdza że wytworzone materiały są lepszymi kandydatami do zastosowania w roli katalizatora reakcji utleniania mocznika, niż reakcji wydzielania tlenu.

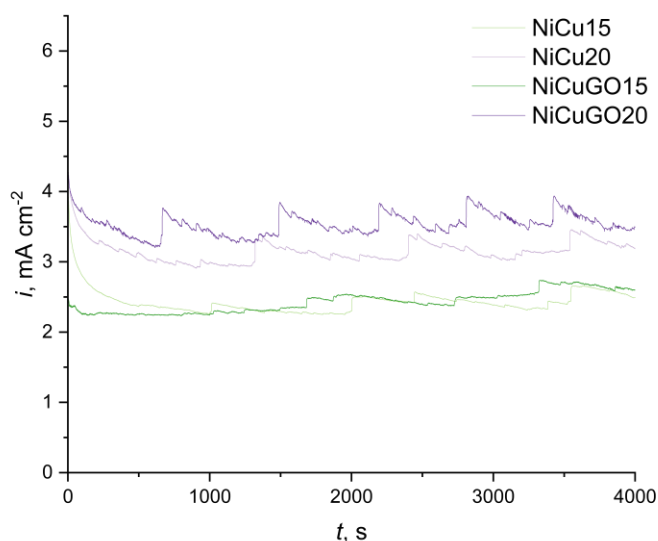
Utlenianie mocznika uznano za obiecującą alternatywę dla reakcji wydzielania tlenu (OER), w celu zwiększenia wydajności elektrolizy wody [184], [211]–[214]. Zaobserwowane wartości potencjałów pików są znacznie niższe niż potencjał reakcji wydzielania tlenu w czasie elektrolizy wody (1,23 V [184], [214]), co pokazuje, że proponowane materiały mogą być dobrymi kandydatami do zastosowania w roli anod dla reakcji elektrolizy wody w środowisku mocznika. Proces ten jednak może okazać się problematyczny przy zwiększeniu skali. Ze względu na alkaliczne środowisko reakcji dwutlenek węgla powstający w wyniku utleniania mocznika znajduje się w roztworze w formie jonów CO_3^{2-} . Obecność jonów węglanowych może prowadzić do tworzenia się węglanów metali elektrodowych, co skutkuje ich dezaktywacją [135], [207]. Możliwe jest także formowanie węglanów jonów pochodzących z wodorotlenków środowiska alkalicznego [55], [215]–[217], które należałoby okresowo usuwać z elektrolizerów, a ich utylizacja byłaby w dłuższej perspektywie czasowa problematyczna, przez co proces stałby się nieopłacalny.

Dla badanych próbek gęstości prądu rzędu 10 mA cm^{-2} rejestrowano przy wyższych potencjałach niż dla podobnych materiałów opisanych w literaturze, jak np.: pianka Ni/Cu [184] czy $\text{Cu-Ni}_3\text{S}_2@ \text{NiFe LDH-200}$ (LDH – ang. *Layered double hydroxide*, warstwowy

wodorotlenek podwójny) [195] (**tab.8**), co oznacza że były one aktywniejsze od proponowanego katalizatora. Różnice te, wraz z kształtem krzywych LSV sugerują, że pomimo dodatku miedzi powierzchnia proponowanych materiałów mogła zostać zatruta produktami reakcji, które dezaktywowały katalizator [68], [207].

Chronoamperometria w roztworze KOH z dodatkiem mocznika

Aby określić stabilność pracy katalizatorów, próbki poddano badaniom chronoamperometrycznym (**rys. 23**) w 1 M roztworze KOH z dodatkiem 0,15 M mocznika. Wszystkie badane próbki wykazały obniżenie odpowiedzi prądowej na początku polaryzacji. Po tym początkowym okresie wszystkie próbki wykazywały podobny, postrzępiony kształt krzywych odpowiedzi prądowej, co było związane z okresowym generowaniem pęcherzyków produktów gazowych na powierzchni próbki i ich odrywaniem. Podobne krzywe zaobserwowano dla katalizatorów na bazie miedzi ($\text{Cu}_2\text{O-g-C}_3\text{N}_4$ ($\text{g-C}_3\text{N}_4$ - grafitowy azotek węgla) [218] oraz materiału Ni-GO [190].



Rysunek 23. Chronoamperogramy badanych materiałów zarejestrowane przy potencjale odpowiadającym potencjałowi piku anodowego; 1 M KOH + 0,15 M mocznika

Po wstępnej stabilizacji, dla próbek NiCu15, NiCu20, NiCuGO15 i NiCuGO20 zarejestrowano gęstości prądu wynoszące odpowiednio 2,35; 2,94; 2,26 i 3,24 mA cm⁻². Po 4000 s polaryzacji wartości te wzrosły odpowiednio do 2,49; 3,19; 2,6 i 3,49 mA cm⁻². Po polaryzacji badane próbki wykazały odpowiedź prądową wyższą od tej obserwowanej po stabilizacji na początku pomiaru, co świadczy o ich dobrej stabilności w warunkach procesu. Największą odpowiedź

prądową zaobserwowano dla próbki NiCuGO20, co zdecydowało o jej wyborze do dalszych badań mechanizmu utleniania mocznika.

Elektroliza mocznika

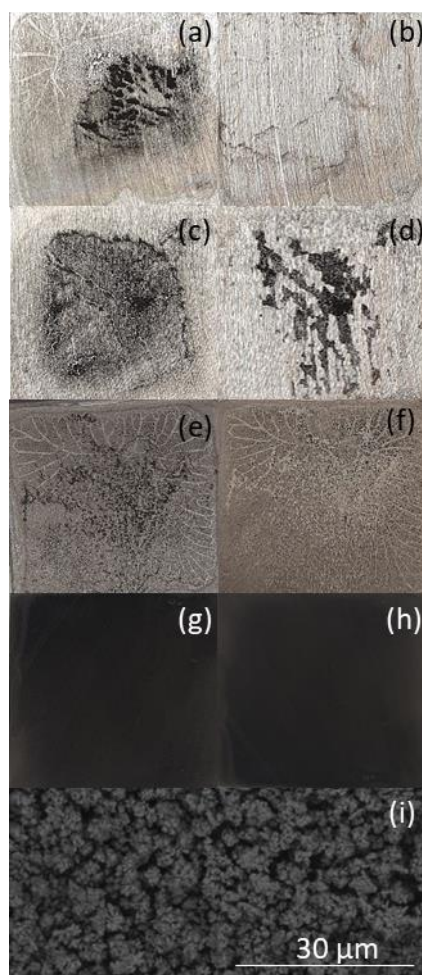
Celem określenia wpływu materiału katalitycznego na proces utleniania mocznika przeprowadzono proces jego elektrolizy. Zbadano kilka różnych układów, w których proszek NiCuGO20 pełnił rolę elektrokatalizatora osadzanego na różnego rodzaju podłożach. Jako materiał odniesienia użyto niklu, by porównać aktywność nowo otrzymanych elektrod do szeroko stosowanego katalizatora do utleniania mocznika.

Ze względu na właściwości elektrokatalityczne niklu materiał ten został przebadany jako pierwszy pod kątem roli podłoża dla badanego proszku kompozytowego. Zastosowanie podłoża o właściwościach elektrokatalitycznych wobec żądanej reakcji mogłoby zwiększyć wydajność procesu poprzez utlenianie mocznika nawet w miejscach nie pokrytych katalizatorem. Jednak, jak pokazano na **rys. 24(a) i (b)**, okazało się, że warstwa katalizatora, którą przygotowano poprzez naniesienie atramentu katalitycznego na wyszlifowaną płytkę niklową, nie była na tyle zwarta, aby uniemożliwić transport przez nią roztworu zawierającego mocznik. W konsekwencji mocznik utleniał się pod warstwą katalityczną, a tworzące się w wyniku tej reakcji pęcherzyki gazów powodowały delaminację katalizatora.

Pierwszą próbą rozwiązania tego problemu była zmiana składu atramentu katalitycznego, polegająca na eliminacji wody i izopropanolu z mieszanki, co miało spowodować powstanie gęstszej warstwy, przez którą roztwór nie będzie tak łatwo penetrował. Jednak, jak pokazano na **rys. 24(c) i (d)**, zaobserwowano bardzo podobny przebieg eksperymentu jak w przypadku „klasycznego” atramentu katalitycznego, składającego się z wody, izopropanolu i roztworu Nafionu®. Na powierzchni elektrody można zaobserwować obszary, z których nie zdelaminowała warstwa katalizatora, jednak ich powierzchnia była zbyt mała by móc kontynuować eksperymenty.

Kolejnym rozwiązaniem, które zostało sprawdzone, była zamiana aktywnego elektrokatalitycznie podłoża niklowego na obojętne podłoże tytanowe. Aby zapewnić dobry kontakt między atramentem katalitycznym a podłożem, przed nałożeniem elektrokatalizatora tytan został wytrawiony we wrzącym roztworze kwasu solnego (o stosunku objętościowym HCl:H₂O wynoszącym 1:1). Po naniesieniu „klasycznego” atramentu katalitycznego na tytan zaobserwowano, że zamiast dużej ilości niewielkich pęcherzyków gazowych produktów

reakcji, jak to miało miejsce w przypadku podłoża niklowego, widoczna były duże pęcherzyki gazów. Zmiana ta jednak nie przyczyniła się do zwiększenia trwałości przygotowanych elektrod, ponieważ niezależnie od ich rozmiaru pęcherzyki gazów podczas odrywania się od powierzchni elektrody powodowały odrywanie warstwy aktywnej od podłoża (**rys. 24(e) i (f)**).

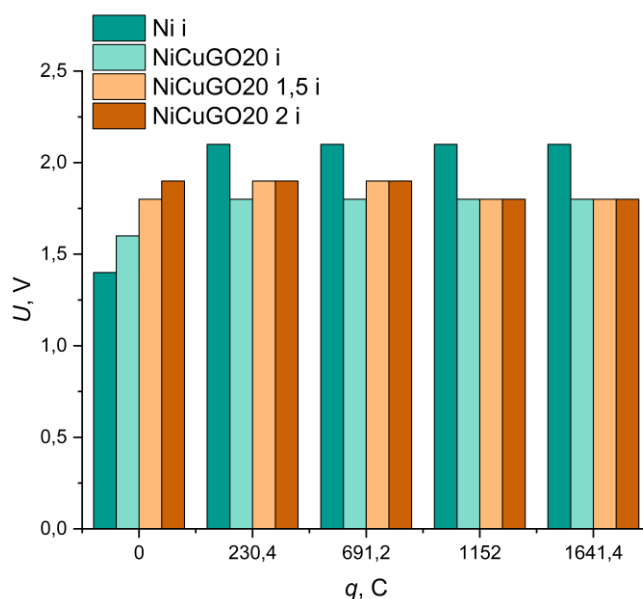


Rysunek 24. Zdjęcia makroskopowe podłoży anodowych przed i po elektrolizie w moczniku: szlifowany nikiel pokryty atramentem katalitycznym zawierającym w fazie ciekłej wodę, izopropanol i roztwór Nafionu® (**a**) przed i (**b**) po procesie; szlifowany nikiel pokryty atramentem katalitycznym zawierającym w fazie ciekłej wyłącznie roztwór Nafionu® (**c**) przed i (**d**) po procesie; trawiony tytan pokryty atramentem katalitycznym zawierającym w fazie ciekłej z wodę, izopropanol i roztwór Nafionu® (**e**) przed i (**f**) po procesie; płytka miedziana z osadzonym elektrolitycznie katalizatorem przed (**g**) i (**h**) po procesie oraz jej (**i**) obraz SEM

Ponieważ zwiększenie skali w przypadku metody badania materiałów elektrokatalitycznych, polegającej na przygotowywaniu ich zawiesiny w roztworze z dodatkiem Nafionu® nie powiodło się, kolejne rozwiązanie, które testowano nie wykorzystywało takiej metody immobilizacji materiałów elektrokatalitycznych. Rolę anody w elektrolizie mocznika pełniło podłoże miedziane, które wykorzystano w procesie elektroosadzania proszków. Po procesie elektroosadzania proszek elektrokatalityczny może być oddzielony od podłoża z użyciem ultradźwięków, jednak nigdy nie był to proces w pełni

skuteczny – na powierzchni płytki miedzianej pozostawała cienka warstwa proszku katalitycznego. Z uwagi na silne związanie katalizatora z podłożem zdecydowano się na wykorzystanie tego rodzaju materiału w roli anody do elektrolizy mocznika. W czasie procesu elektrolizy mocznika na powierzchni elektrody wytworzonej w procesie elektrodepozycji nie zaobserwowano odrywania materiału elektrokatalitycznego od podłoża. Jak pokazano na **rys. 24(g) i (h)** po przeprowadzeniu procesu, trwającego 7 godzin, powierzchnia elektrody nie nosiła śladów uszkodzenia, co skłoniło do zastosowania tego rodzaju materiału anodowego w dalszych badaniach. Ponadto analiza SEM powierzchni elektrody po procesie (**rys. 24(i)**) nie wykazała obecności luźnego materiału, co świadczy o jego stabilności mechanicznej w warunkach reakcji.

W ramach analizy procesu elektrolizy mocznika anodę polaryzowano z zastosowaniem różnych gęstości prądu: 8 mA cm^{-2} (oznaczone jako i), 12 A cm^{-2} (oznaczone jako $1,5 i$) i 16 mA cm^{-2} (oznaczone jako $2 i$). Wynikowe napięcia zaciskowe (U) przedstawiono na **rys. 25**.



Rysunek 25. Zmiana napięcia zaciskowego w trakcie elektrolizy mocznika

W początkowej fazie procesu elektrolizy mocznika napięcie zaciskowe było najniższe dla anody niklowej, a największe dla kompozytu NiCuGO20 polaryzowanego przy gęstości prądu $2 i$. Jednak po początkowym okresie procesu najniższe napięcie zaciskowe zaobserwowano dla kompozytu NiCuGO20 polaryzowanego przy gęstości prądu 8 mA cm^{-2} (i), a najwyższe dla płytki niklowej. Biorąc pod uwagę zmianę napięcia zaciskowego w czasie trwania procesu

zauważyć można, że choć w czasie rozpoczęcia procesu materiały kompozytowe potrzebowały więcej energii, niż w przypadku elektrody niklowej, bardziej opłacalne jest zastosowanie jako materiału anodowego kompozytu NiCuGO, gdyż w czasie trwania elektrolizy do utrzymania tej samej gęstości prądu potrzebne jest niższe napięcie zaciskowe.

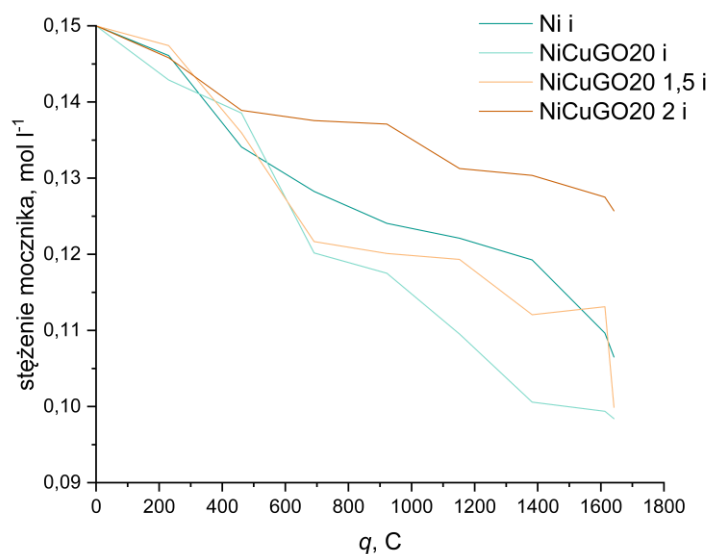
Porównanie przygotowanych elektrod z przykładami literaturowymi przedstawiono w **tabeli 10**. Katalizator NiCuGO20 charakteryzował się wyższym napięciem zaciskowym w czasie procesu utleniania mocznika niż materiały opisywane w literaturze. Może to być jednak związane z faktem, że w czasie prezentowanych badań rolę katody pełniła stal nierdzewna 316L, a nie materiał bardziej aktywny wobec wydzielania wodoru.

Tabela 10. Porównanie przygotowanych elektrod z przykładami literaturowymi

Badany układ	C_{OH}, M	C_{urea}, M	U, V	$i, mA\ cm^{-2}$	Literatura
			1,6	8	
NiCuGO20@Cu(+)// stal nierdzewna 316L (-)	1	0,15	1,8	12	-
			1,9	16	
Cu-Ni ₃ S ₂ @NiFe LDH-200 ⁽⁺⁾ //Cu-Ni ₃ S ₂ @NiFe LDH-100 ⁽⁻⁾	1	0,5	1,413	100	[188]
			1,47	10	
Ni ₂ P/NF (+-)	1	0,33	1,6	30	[194]
			1,72	30	
Zn-Co-S NN(+/-)	1	0,33	1,72	30	[219]
			1,81	30	
MnO ₂ (+)//CoP _x (-)	1	0,5	1,81	30	[220]

NN – nano-igły (ang. *Nano-needels*)

Podczas elektrolizy periodicznie pobierano próbki elektrolitu w ustalonych punktach czasowych, związanych z ilością ładunku elektrycznego, który przepłynął przez układ, w celu zbadania składu chemicznego roztworu. Zmianę stężenia mocznika w trakcie procesu przedstawiono na **rys. 26**.

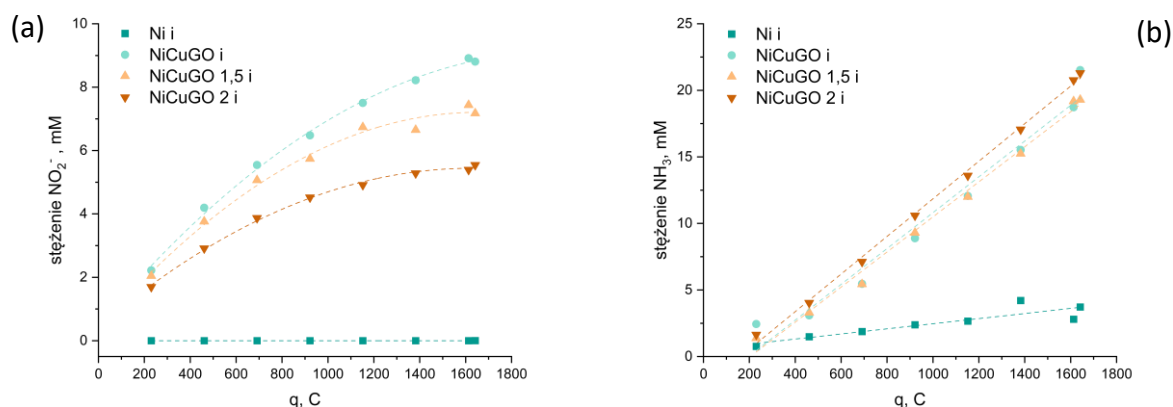


Rysunek 26. Zmiana stężenia mocznika w elektrolicie w trakcie procesu

Czas trwania procesu tak dobrano, aby utlenić 25% mocznika znajdującego się w elektrolicie, zakładając 100% wydajność prądową i utlenianie mocznika do CO₂ i N₂. Jednak dla trzech wariantów – Ni *i*, NiCuGO20 *i* oraz NiCuGO20 1,5 *i* rzeczywista wydajność była wyższa – stężenie mocznika uległo obniżeniu odpowiednio o 29%, 34,4% i 33,4%, zamiast o zakładane 25%. W przypadku NiCuGO20 2 *i* zaobserwowano najniższą wydajność o wartości zaledwie 16,2%. Dla tej próbki zaobserwowano najwyższe napięcie zaciskowe na początku procesu, co wraz z niską wydajnością prądową UOR sugeruje, że oprócz utleniania mocznika zachodziła inna reakcja anodowa, czyli najprawdopodobniej wydzielanie tlenu.

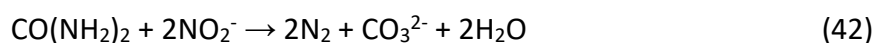
Z przeprowadzonych badań wynika, że proponowany katalizator nie tylko wymaga niższego napięcia zaciskowego, przy tej samej gęstości prądu, niż katalizator niklowy, ale jest również od niego bardziej efektywny w utlenianiu mocznika. W przypadku próbek, dla których wydajność prądowa procesu przekraczała teoretyczne 25% utlenianie mocznika zachodziło ono prawdopodobnie nie tylko na drodze elektrochemicznej, ale także podczas niektórych reakcji chemicznych w elektrolicie.

Aby zbadać mechanizm reakcji zbadano pobrane próbki elektrolitów na obecność w nich produktów reakcji utleniania mocznika, takich jak jony azotanowe(III) (**rys. 27(a)**), czy amoniak (**rys. 27(b)**), których zmianę stężenia w trakcie procesu przedstawiono na **rys. 27**.



Rysunek 27. Zmiana zawartości produktów utleniania mocznika w trakcie elektrolizy **(a)** jonów NO_2^- i **(b)** NH_3

Pomimo niższego napięcia zaciskowego katalizator kompozytowy NiCuGO20 spowodował utlenienie mocznika do jonów azotanowych(III) zamiast do azotu cząsteczkowego, podczas gdy w przypadku czystego niklu nie zaobserwowano obecności tego rodzaju jonów w badanych próbkach elektrolitu. Sugeruje to, że użycie materiału kompozytowego NiCuGO20, mimo że daje wyższą odpowiedź prądową podczas woltamperometrii cyklicznej, prowadzi do mniejszej liczby pożądanych produktów utleniania mocznika. Analiza stężeń produktów reakcji jednoznacznie wskazuje, że mechanizm badanej reakcji na elektrodach niklowych jest inny niż na kompozycie NiCuGO20. Zawartość NH_3 zależała liniowo od ilości ładunku, który przepłynął przez układ, z r^2 co najmniej 0,97, natomiast stężenie NO_2^- związane z nim było relacją kwadratową z r^2 co najmniej 0,99. Stabilizacja zawartości jonów NO_2^- sugeruje, że uległy one reakcji następczej (**reakcja (42)**) [221]:

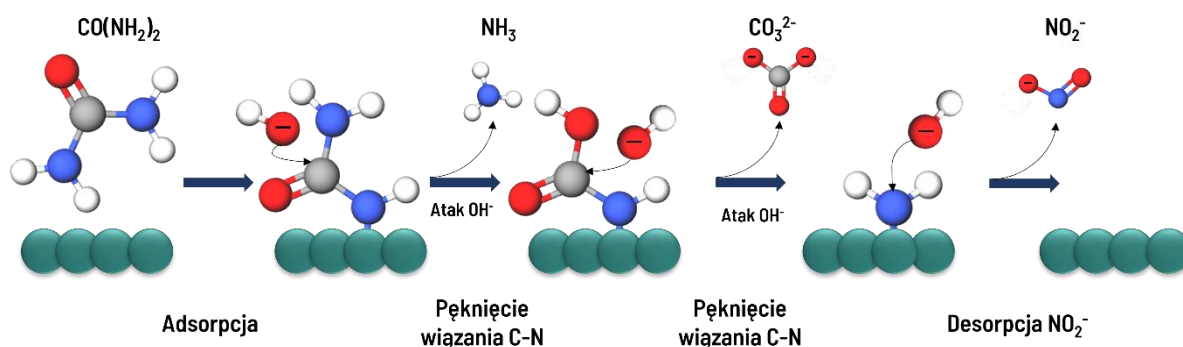


Taki mechanizm reakcji utlenienia mocznika zgadzałby się z obserwacją dot. próbki NiCuGO *i*, wykazującą najwyższą wydajność reakcji, która związana była z generacją najwyższej ilości jonów NO_2^- . Elektroda niklowa charakteryzowała się najwyższym napięciem zaciskowym, ale także najniższą zawartością jonów NO_2^- i cząsteczek NH_3 w mieszaninie reakcyjnej, co dobrze świadczy mechanizmie reakcji, której wydajność była najbliższa teoretycznej wartości 25%. Taka obserwacja potwierdza, że utlenianie mocznika na elektrodzie niklowej przebiega według innego mechanizmu niż na kompozycie NiCuGO, a wysoka wydajność obserwowana dla kompozytu związana jest z następczym chemicznym utlenianiem mocznika w całej masie roztworu przez utworzone wcześniej jony NO_2^- . Ponieważ jednak na początku procesu stężenia

NO_2^- i NH_3 są do siebie zbliżone, możliwe, że mechanizm utlenienia mocznika na elektrodzie kompozytowej NiCuGO przebiega jak **reakcja 43**:

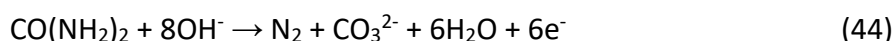


po czym następuje chemiczne utlenianie mocznika przez uwolnione do roztworu jony NO_2^- (**reakcja (42)**). W takim przypadku ilość wymienianych elektronów na jedną cząsteczkę mocznika jest taka sama jak w powszechnie przyjętej **reakcji (44)**, ale produkty reakcji zmieniają się drastycznie. Proponowany mechanizm przedstawiono na **rys. 28**:

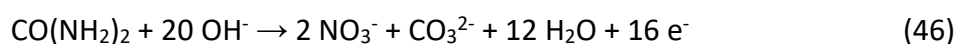
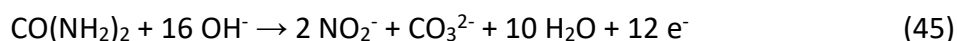


Rysunek 28. Schemat proponowanego mechanizmu utlenienia mocznika na kompozycie NiCuGO

Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że większość badaczy w czasie prac nad materiałami elektrokatalitycznymi do utleniania mocznika nie bada do jakich produktów reakcji prowadzi, proponowany przez nich materiałów. Większość danych literaturowych ogranicza się do założenia, że wzrost odpowiedzi prądowej w czasie badań małoskalowych jest wystarczającym dowodem na wyższość proponowanego rozwiązania nad innymi materiałami, a odpowiedź prądowa związana z reakcją anodową jest przypisywana **reakcji (44)**:



Jednocześnie ignorowana możliwość utleniania mocznika wg innych mechanizmów których przykłady przedstawiono powyżej (**reakcja (42)** i **(43)**) oraz poniżej (**reakcja (45)** i **(46)**):



Reakcje (45) i **(46)** wykazują wyższe potencjały standardowe (-0,166 V i -0,126 V vs NEW odpowiednio dla **reakcji (45)** i **(46)**) niż **reakcja (44)** (-0,746 V vs NEW). Nie świadczy to jednak o mniejszym prawdopodobieństwie ich zachodzenia, zwłaszcza w przypadku układów wykorzystujących nikiel, gdzie mocznik ulega utlenieniu dopiero po utworzeniu centrów aktywnych, po przekroczeniu potencjału 0,49 V vs RHE. Ignorowanie tych faktów prowadzi do przeoczenia istotnego aspektu reakcji ubocznych i następczych. Badanie produktów reakcji

utleniania jest kluczowe z punktu widzenia możliwości przemysłowego zastosowania ogniw paliwowych zasilanych mocznikiem, ponieważ reakcja anodowa może prowadzić do powstania produktów niebezpiecznych dla środowiska, takich jak azotany(III) i azotki, tlenek azotu(I), czy amoniak [78], których uwolnienie do środowiska znacząco zmniejszałoby pozytywny wpływ mocznikowych ogniw paliwowych na środowisko.

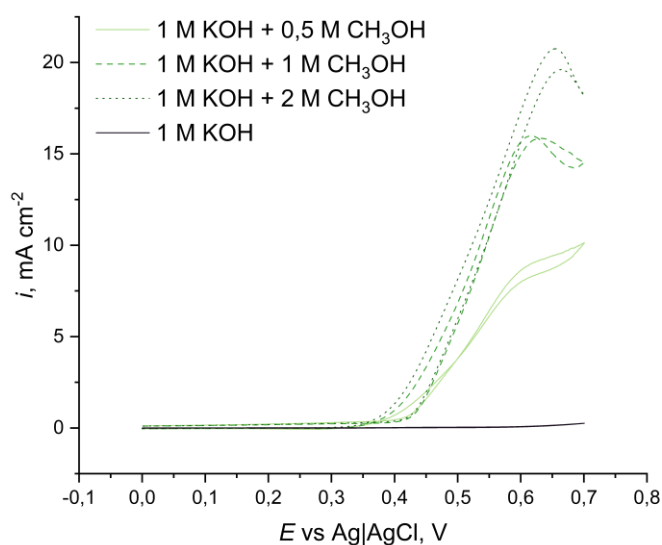
Podobne wnioski zostały niedawno opublikowane przez innych badaczy [78], którzy udowodnili, że wewnątrzcząsteczkowe sprzężenie N-N, które do tej pory uznawano za mechanizm utleniania mocznika, nie jest termodynamicznie preferowane. Na katalizatorze na bazie niklu głównie wiązanie C-N ulega rozszczepieniu, co najpierw prowadzi do powstania zaadsorbowanego $-NH_2$, który może odłączyć się od powierzchni katalizatora i być obecny w roztworze w postaci jonów amonowych lub zostać utleniony do jonów NO_2^- . Jony azotanowe(III) mogą być dalej utleniane do NO_3^- , którego nie wykryto w przypadku badanego w ramach tej pracy katalizatora, lub do N_2O , którego nie można było wykryć za pomocą chromatografii cieczowej.

4.2.3. Badania elektrochemiczne w roztworze KOH z dodatkiem metanolu

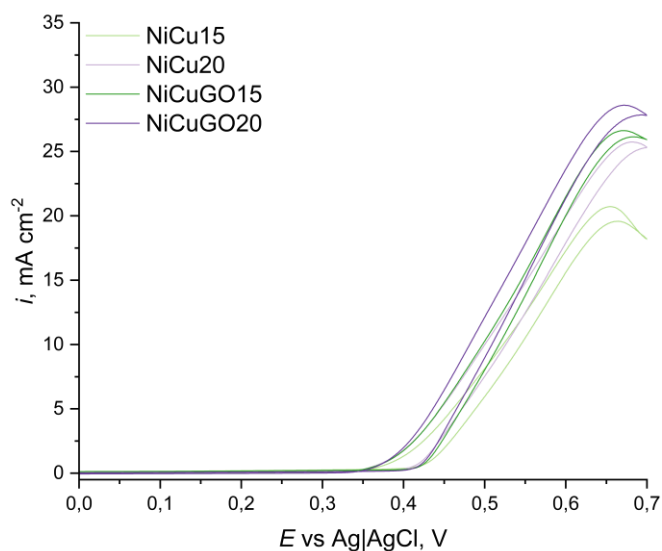
Woltamperometria cykliczne w roztworze KOH z dodatkiem metanolu

Kolejnym związkiem, który potencjalnie mógłby znaleźć zastosowanie w roli paliwa zasilającego alternatywne źródła energii, jakimi są ogniwa paliwowe, jest metanol. Pierwszym krokiem badania aktywności otrzymanych materiałów wobec jego utleniania był dobór optymalnego stężenia CH_3OH .

Reprezentatywny przykład zmiany wielkości gęstości prądu pików anodowych pod wpływem zmiany stężenia metanolu w elektrolicie, zarejestrowany dla próbki NiCu15, przedstawiono na **rys. 29**. Najniższą gęstość prądu piku, wielkości $9,00 \text{ mA cm}^{-2}$ zarejestrowano w roztworze o stężeniu $0,5 \text{ M}$. Po zwiększeniu zawartości metanolu do stężenia 1 M zarejestrowana gęstość prądu piku uległa zwiększeniu do $15,98 \text{ mA cm}^{-2}$, a po zwiększeniu stężenia CH_3OH do 2 M uzyskano odpowiedź prądową wielkości $20,75 \text{ mA cm}^{-2}$.



Rysunek 29. Woltamperogramy zarejestrowane w roztworach metanolu o różnym stężeniu; próbka NiCu15. Z uwagi na to, że najwyższe odpowiedzi prądowe zarejestrowano w 1 M roztworze KOH z dodatkiem 2 M metanolu dalsze badania aktywności otrzymanych materiałów wobec utleniania CH_3OH przeprowadzono w takim właśnie środowisku. Zestawienie woltamperogramów wszystkich przygotowanych proszków katalitycznych przedstawiono na **rys. 30**.



Rysunek 30. Woltamperogramy zarejestrowane dla badanych próbek; 1 M KOH + 2 M CH_3OH

Wszystkie przygotowane próbki wykazywały aktywność katalityczną w alkalicznym roztworze metanolu przy zbliżonych wartościach potencjałów pików anodowych od 0,654 V

obserwowanych dla NiCu20, przez odpowiednio 0,668 i 0,671 V dla NiCuGO15 i NiCuGO20, do 0,678 V dla NiCu20. Takie przesunięcie potencjałów pików anodowych do wartości bardziej dodatnich w porównaniu z roztworem bez metanolu było związane z jego adsorpcją [222]. Obecność pików anodowych była związana z reakcją utleniania CH₃OH [162] (**reakcja (26)**).

Dodatek tlenu grafenu zwiększył potencjał piku anodowego proszków przygotowanych przy użyciu gęstości prądu 15,6 A dm⁻² i obniżał E_{pa} dla proszków osadzanych przy użyciu 20,8 A dm⁻². Podobnie jak ich stosunki Ni:Cu, wartości E_{pa} próbek zawierających tlenek grafenu były zbliżone, co po raz kolejny potwierdziło, że dodatek cząstek węgla o nanometrycznej wielkości cząstek do kąpeli elektrolitycznej silnie wpływała na właściwości osadzanego materiału.

Dla wszystkich badanych próbek zaobserwowano dwa piki anodowe: jeden w czasie skanu w kierunku potencjałów anodowych, z wyższą odpowiedzią prądową, i drugi w czasie skanu w kierunku potencjałów katodowych. Obecność piku anodowego podczas skanu w kierunku katodowym mogła być spowodowana utlenianiem świeżo zaadsorbowanego metanolu [163], [222], [223] lub z dalszym utlenianiem pośrednich produktów reakcji [158].

Brak widocznego piku katodowego w czasie skanu w kierunku potencjałów katodowych potwierdził, że oksywodorotlenki niklu i miedzi, utworzone podczas skanowania w kierunku potencjałów anodowych, były zużywane w czasie reakcji utlenienia metanolu. [163], [170], [223]. Inni badacze zaobserwowali podobne właściwości katalizatorów niklowo-miedziowych w roztworach metanolowych [163], [170], [171], [223].

Potencjały początkowe pików, które przedstawiono w **tabeli 11**, były podobne dla wszystkich przygotowanych próbek, przy czym najniższą wartość (0,395 V) zarejestrowano dla próbki NiCu20, a najwyższą (0,411 V) dla NiCu15. Podobieństwo zarejestrowanych E_{onset} do tych zarejestrowanych w 1 M roztworze KOH potwierdziło, że oksywodorotlenki niklu i miedzi były czynnikami aktywnymi w reakcji utlenienia metanolu (MOR – ang. *Methanol Oxidation Reaction*) [162], [163], [170], [171].

Największą aktywność zaobserwowano dla próbki NiCuGO20, z i_{pa} 28,6 mA cm⁻². NiCu15 wykazywała najniższą aktywność, z i_{pa} 20,7 mA cm⁻², natomiast NiCu20 i NiCuGO15 wykazywały podobną aktywność przy wartościach i_{pa} odpowiednio 25,7 i 26,6 mA cm⁻². Na podstawie tych wyników po raz kolejny można wywnioskować, że dodatek tlenu grafenu do materiału podstawowego zwiększył jego aktywność niezależnie od gęstości prądu

zastosowanej w czasie procesu elektroosadzania, przy czym wyższą aktywność wykazywała modyfikacja NiCuGO20.

Tabela 11. Rezultaty badań aktywności elektrochemicznej wobec utleniania metanolu podobnych materiałów katalitycznych, opartych na miedzi i niklu

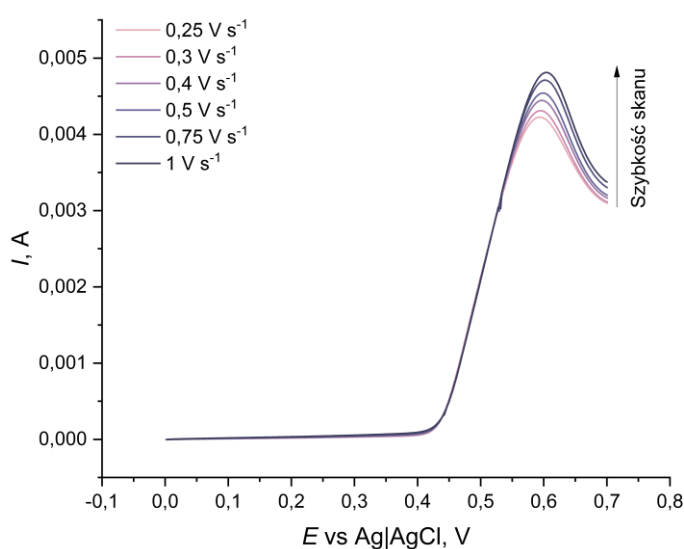
Katalizator	Stosunek masowy Ni:Cu	Roztwór	E_{onset} vs Ag AgCl, V	E_{pA} vs Ag AgCl, V	i_{pA} , mA cm ⁻²	Bibliografia
NiCu15	0,66:0,33		0,411	0,654	20,7	
NiCu20	0,76:0,23	2 M CH ₃ OH	0,395	0,678	25,7	
NiCuGO15	0,63:0,34	w 1M KOH	0,407	0,668	26,6	
NiCuGO20	0,62:0,38		0,401	0,671	28,6	
Mieszane tlenki Ni-Cu osadzone na MCS	0,5:0,5	2 M CH ₃ OH w 1M KOH	0,35	0,8 (E_{rev})	182	[171]
NiO/CuO MOF	0,59:0,41	3 M CH ₃ OH w 1M NaOH	0,5*	0,9	67,5	[146]
NiO/CuO MOF + 5% rGO	0,56:0,44	3M CH ₃ OH w 1M NaOH	0,5*	0,9	437,3	[146]
NPC 68	0,03:97	1 M CH ₃ OH w 1M KOH	0,45*	1*	298	[158]
NiCu/TiN	0,85:0,15	1 M CH ₃ OH w 1M KOH	0,4	0,7	100,1	[172]
NP NiCu	0,53:0,47	0,3 M CH ₃ OH w 1M KOH	0,38	0,425*	11	[170]
Galwanicznie oadzany Ni	1:0	0,5 M CH ₃ OH w 1M KOH	0,42*	0,56*	90	[222]
NiCu/GC	0,79:0,21	0,3 M CH ₃ OH w 1M KOH	0,42*	0,58*	130*	[162]
NiCu alloy	0,6:0,4	0,5 M CH ₃ OH w 1M NaOH	0,25*	0,42	133,3	[223]
Ni-Cu/RCQDs/GCE		0,5 M CH ₃ OH w 0,5M KOH	0,31	0,72	90,41	[174]
NiCu/CU NWS-220/C		1 M CH ₃ OH w 1M KOH		1,55 vs RHE	34,9	[175]

*- wartości na podstawie wykresu; $E_{(rev)}$ – potencjał powrotu; MCS – mezoporowate skafoldy węglowe (Ang. *mesoporous carbon scaffolds*); NPC – nanoporowata miedź (ang. *nanoporous copper*); MOF – struktura metaliczno – organiczna (ang. *metal organic framework*); RCQDs – zredukowane nanopunkty węglowe (ang. *Reduced carbon quantum dots*)

W literaturze wyższą aktywność obserwowano dla układu $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ni}(\text{OH})_2$ osadzonego na zeolitach Y (1760 mA cm^{-2}) [224], co prawdopodobnie było związane z jego porowatą nanostrukturą, która zwiększała jego powierzchnię aktywną. Wyższą aktywność wobec utleniania metanolu zareportowano również dla stopu NiCu (Ni:Cu 0,685:0,225) ($41,12 \text{ mA cm}^{-2}$) [176]. Zeolity LTA domieszkowane NiCu wykazywały z kolei niższą aktywność, z gęstością prądu pikowego rzędu $2,8 \text{ mA cm}^{-2}$ (stosunek Ni:Cu 0,05:0,95) [155]. Różnice zaobserwowane dla katalizatorów na bazie niklu i miedzi były najprawdopodobniej związane z ich stosunkiem masowym Ni:Cu. Zbyt wysokie stężenie miedzi (powyżej 50% masy katalizatora) może negatywnie wpływać na aktywność takiego materiału wobec elektrotleniania metanolu co obserwuje się jako niższe wartości i_{pA} i wyższe wartości E_{pA} [171], [224], [225]. Nanometryczny rozmiar innych katalizatorów może również wyjaśniać ich wyższą aktywność, dzięki większej powierzchni aktywnej [158]. Tendencje te prowadzą do wniosku, że aktywność katalizatorów można zwiększyć poprzez zmianę warunków procesu elektrodepozycji, prowadzącą do różnych stosunków Ni:Cu i mniejszych rozmiarów cząstek.

Kinetyka reakcji utleniania metanolu

Kinetykę reakcji utleniania metanolu zbadano poprzez przeprowadzenie kilku skanów woltamperometrycznych, z różną szybkością skanu: od $0,250$ do 1 V s^{-1} . Na **rysunku 31** przedstawiono reprezentatywny przykład zmiany odpowiedzi prądowej badanego katalizatora pod wpływem zmiany szybkości skanu, zarejestrowany dla próbki NiCuGO20.



Rysunek 31. Woltamperogramy zarejestrowane z różną szybkością skanowania; 1M KOH + 2 M CH₃OH; próbka NiCuGO20

Wraz ze wzrostem szybkości skanowania rejestrowane gęstości prądu pików ulegały zwiększeniu, podczas gdy potencjały pików przesuwają się w kierunku bardziej anodowym, co było spowodowane quasi-odwracalnością reakcji redoks Ni(OH)₂/NiOOH [138].

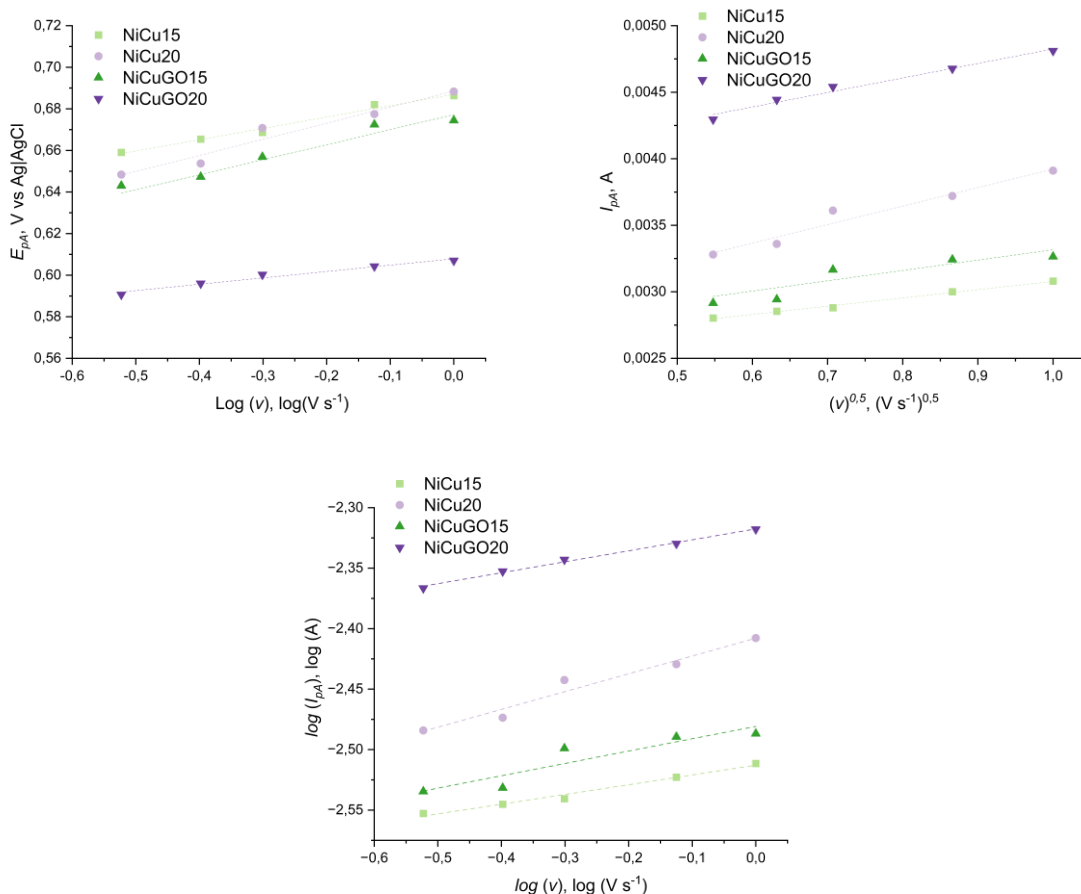
Obliczone na podstawie **rys. 31** zależności przedstawiono na **rysunku 32**. Zależność między potencjałem pików a logarytmem szybkości skanowania przedstawiono na **rys. 32(a)**. Dla wszystkich próbek zaobserwowano liniową zależność łączącą te dwa parametry, z r² wynoszącą co najmniej 0,95. Taka zależność jest związana z kinetycznym ograniczeniem procesu, który zachodzi na elektrodzie, czyli utlenianiu metanolu [68].

Współczynnik przeniesienia ładunku anodowego α obliczono na podstawie nachyleń krzywych zależności potencjału pików anodowego od logarytmu szybkości skanu (**rys. 32(a)**) za pomocą **równania (47)** [135]:

$$E_{pA} = \frac{0,03}{\alpha n_0} \log v + const. \quad (47)$$

Gdzie n_0 to ilość elektronów wymieniana w czasie etapu limitującego prędkość reakcji (dla reakcji Ni(OH)₂ → NiOOH i Cu(OH)₂ → CuOOH $n_0=1$), a v to prędkość skanu, w V s⁻¹.

Współczynnik przeniesienia ładunku, podobnie jak współczynnik dyfuzji, dla próbki NiCu15 był wyższy niż dla próbki NiCuGO15, wynosiły one odpowiednio 0,5 i 0,45. Zastosowanie wyższej gęstości prądu w czasie procesu elektrodpozycji spowodowało znaczne obniżenie współczynnika przeniesienia ładunku dla proszku stopu NiCu20, do wartości 0,39. Dodatek tlenku grafenu do tego materiału znacząco poprawił jego przewodnictwo, a co za tym idzie zwiększył współczynnik przeniesienia ładunku do wartości 0,83. Podobne materiały opisywane w literaturze wykazywały współczynnik przeniesienia ładunku w zakresie od 0,34 dla kompozytu Ni-Co-G [177]; 0,52 dla stopu NiCo osadzonego na mezoporowatym zeolicie [173] aż po 0,68 dla kompozytu niklowo kobaltowego z zredukowanym tlenkiem grafenu [226]. Wszystkie z tych wartości są niższe od wyniku obserwowanego dla proponowanego materiału NiCuGO20, co sugeruje że przeniesienie ładunku w czasie reakcji utleniania metanolu powinno być łatwiejsze.



Rysunek 32. Zależność potencjału pików anodowych od logarytmu szybkości skanowania **(a)**, zależność natężenia prądu pików od pierwiastka kwadratowego szybkości skanowania **(b)**, zależność logarytmu natężenia prądu pików od logarytmu szybkości skanowania **(c)**; 1M KOH + 2 M CH₃OH

Zależność pomiędzy natężeniem prądu pików a pierwiastkiem kwadratowym szybkości skanowania przedstawiono na **rys. 32(b)**. Dla wszystkich próbek zaobserwowano liniową zależność między tymi dwoma parametrami, z r^2 równym co najmniej 0,96. Taka zależność sugeruje dyfuzyjną kontrolę utleniania metanolu [68], [135], [138], [178] i umożliwiła obliczenie współczynników dyfuzji za pomocą **równania 39** [135], [178], [208]:

$$I_p = 2.99 \cdot 10^5 n [(1 - \alpha)n_0]^{0.5} A C_0 D^{0.5} v^{0.5} \quad (39)$$

gdzie n to liczba elektronów wymienionych podczas reakcji (dla MOR $n = 6$), n_0 to liczba elektronów wymienionych podczas reakcji ograniczającej szybkość procesu (dla procesu utleniania mocznika jest to utlenienie Ni(OH)₂ do NiOOH, gdzie $n_0 = 1$), C_0 to stężenie metanolu w roztworze, w mol cm⁻³, A to powierzchnia geometryczna elektrody w cm², D to współczynnik dyfuzji w mol cm⁻².

Obliczone współczynniki dyfuzji wynosiły: $6,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $7,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $5,8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ i $4,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, kolejno dla próbek NiCu15, NiCu20, NiCuGO15 i NiCuGO20. Wysoki współczynnik dyfuzji obserwowany dla próbki NiCuGO20 wyjaśnia wysoką aktywność tej modyfikacji elektrokatalizatora kompozytowego względem utleniania metanolu. Najwyższy współczynnik dyfuzji zaobserwowano dla próbki NiCuGO20, natomiast najmniejszy dla próbki NiCuGO15. W przypadku serii otrzymanej przy użyciu niższej gęstości prądu, tj. $15,6 \text{ A dm}^{-2}$, podobnie jak w przypadku badań prowadzonych w roztworze mocznika, dodatek tlenku grafenu do materiału obniżył współczynnik dyfuzji. Dla serii osadzonej przy użyciu wyższej gęstości prądu, tj. $20,8 \text{ A dm}^{-2}$ dodatek tlenku grafenu do elektrokatalizatora spowodował zwiększenie współczynnika dyfuzji metanolu.

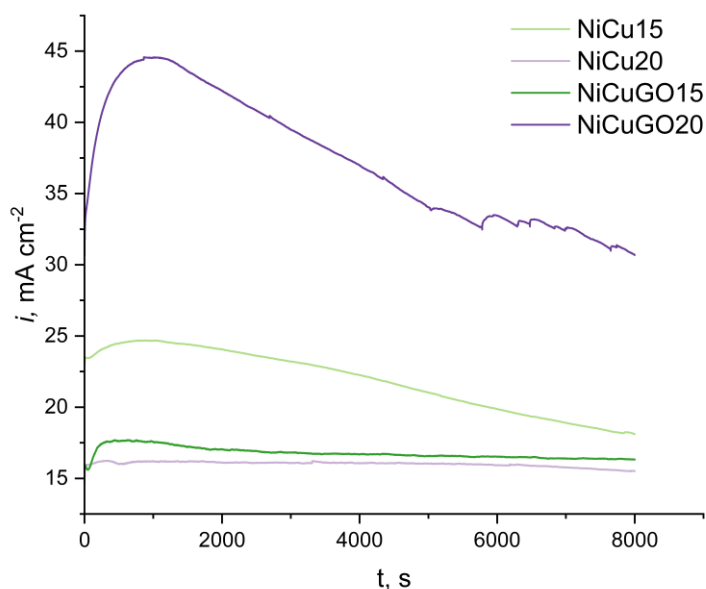
Opisane w literaturze materiały wykazywały zróżnicowane współczynniki dyfuzji, od wartości $3,65 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ obserwowanego dla stopu NiCu z dodatkiem fosforu [170], który był niższy od obserwowanego dla kompozytu NiCuGO20, aż po wartości dużo wyższe, takie jak $8,75 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dla kompozytu Ni-Co-rGO [226]; $5,1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dla kompozytu Ni-Co-G [177]; $2,65 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dla trójskładnikowego stopu NiCuCo [227], $2,68 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dla stopu NiCu osadzonego na mezoporowatym zeolicie [228]; $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dla stopu NiCu (79%Ni, 21%Cu) [163]; $1,05 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ tlenku niklu osadzonego na zredukowanym tlenku grafenu z dodatkami organicznymi [229] czy $2,16 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dla stopu NiCu (60%Ni, 40%Cu) [223]. Różnica pomiędzy wynikami opisanymi w literaturze, a obserwowanymi dla proponowanych kompozytów sugeruje, że ograniczenia dyfuzyjne procesu utleniania metanolu mogą w większym stopniu zmniejszać aktywność otrzymanego kompozytu, niż w przypadku konkurencyjnych materiałów. Obserwacja ta sugeruje że w czasie dalszych badań aspekt ten powinien być szczególnie uwzględniony, by zwiększyć aktywność elektrokatalityczną wytwarzanych proszków wobec utleniania metanolu.

Rys. 32(c). pokazuje zależność logarytmu szybkości skanowania od logarytmu natężenia prądu pikowego anodowego. Badane materiały wykazują wartości nachylenia krzywych, obrazujących te zależności od 0,08 dla NiCu15, przez 0,09 dla NiCuGO20; 0,102 dla NiCuGO15 oraz 0,147 dla NiCu20 przy r^2 co najmniej 0,92. Wszystkie obliczone wartości są niższe niż 0,5, co wskazuje na skomplikowany i mieszany mechanizm reakcji utleniania metanolu na przygotowanych katalizatorach, ograniczony przez adsorpcję reagentów, dyfuzję substratów

i produktów oraz przeniesienie ładunku [210], zgodnie z wnioskami z powyższej analizy, która wskazywała zarówno na ograniczenia kinetyczne, jak i dyfuzyjne procesu utleniania metanolu.

Chronoamperometria w roztworze KOH z dodatkiem metanolu

W celu zbadania stabilności przygotowanych materiałów w warunkach procesu utleniania metanolu przeprowadzono badanie chronoamperometryczne, którego wynik przedstawiono na **rysunku 33**. Interesującą odpowiedź prądową zarejestrowano dla próbek przygotowanych przy użyciu gęstości prądu $20,83 \text{ A dm}^{-2}$. Próbką NiCu20 po początkowym obniżeniu gęstości prądu, typowym dla badań chronoamperometrycznych, wykazała stabilną pracę przez 8000 s. W przypadku próbki NiCuGO20 można zaobserwować odmienny kształt krzywej chronoamperometrycznej – zamiast początkowego obniżenia gęstości prądu zaobserwowano wzrost odpowiedzi prądowej. Przez pierwsze 1000 s gęstość prądu narasta do wartości 1,5 raza większej niż i_{pA} zarejestrowanej podczas badań voltamperometrycznych. Po osiągnięciu maksimum obserwowana gęstość prądu stale ulegała spadkowi, aż do 5000 s, kiedy to zaobserwowano się niewielkie wahania odpowiedzi prądowej związane z powstawaniem i desorpcją pęcherzyków produktów gazowych. Końcowa gęstość prądu, przy 8000 s, była mniej więcej taka sama, jak obserwowana na początku polaryzacji.



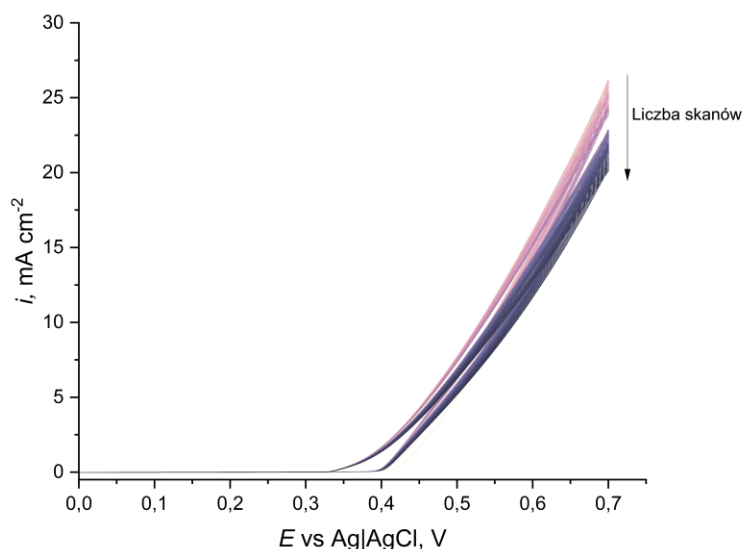
Rysunek 33. Krzywe chronoamperometryczne rejestrowane przy potencjale pików anodowych przez 8000 s; 1M KOH + 2M CH₃OH

Podobne wyniki zaobserwowano dla drugiej z próbek kompozytowych – NiCuGO15, która również wykazała wzrost odpowiedzi prądowej po początkowym nieznacznym jej

obniżeniu, związanym z powstawaniem warstwy dielektrycznej. Po około 60 s można zaobserwować wzrost odpowiedzi prądowej, która przez 8000 s pomiaru była mniej więcej stała, a pod koniec okresu polaryzacji wciąż była wyższa od obserwowanej na jej początku. Co ciekawe drugą najwyższą odpowiedź prądową zaobserwowano dla próbki NiCu15, gdzie również po początkowym obniżeniu widoczny jest wzrost odpowiedzi prądowej, która jednak ulegała ciągłemu zmniejszaniu w miarę trwania polaryzacji i pod jej koniec wynosiła jedynie ok. 80% początkowej odpowiedzi prądowej. Opisywane w literaturze materiały oparte na niklu i miedzi wykazywały podobny charakter krzywych woltamperometrycznych, z tendencją wzrostową na początku polaryzacji [176], [230], jednak w mniejszym stopniu niż jest to obserwowane w przypadku badanych materiałów.

Badanie stabilności w czasie wielokrotnych skanów woltamperometrycznych

Kolejną procedurą badającą stabilność badanych materiałów w czasie reakcji utleniania metanolu było przeprowadzenie 60 następujących po sobie skanów woltamperometrycznych. Badania te, których wyniki przedstawiono **rysunku 34** na przeprowadzono dla próbki dającej najlepsze rezultaty pod względem aktywności wobec utleniania metanolu – NiCuGO20.



Rysunek 34. Woltamperogramy zarejestrowane w czasie 60 skanów CV w roztworze 1 M KOH+2 M CH₃OH; próbka NiCuGO20

Podczas pierwszych 5 skanów zaobserwowano nieznaczny wzrost i_{pa} do 102% wartości początkowej (obserwowanej podczas 5 skanu). Rejestrowana gęstość prądu piku pozostawała zbliżona lub nawet wyższa od gęstości prądu piku obserwowanej podczas pierwszego skanu

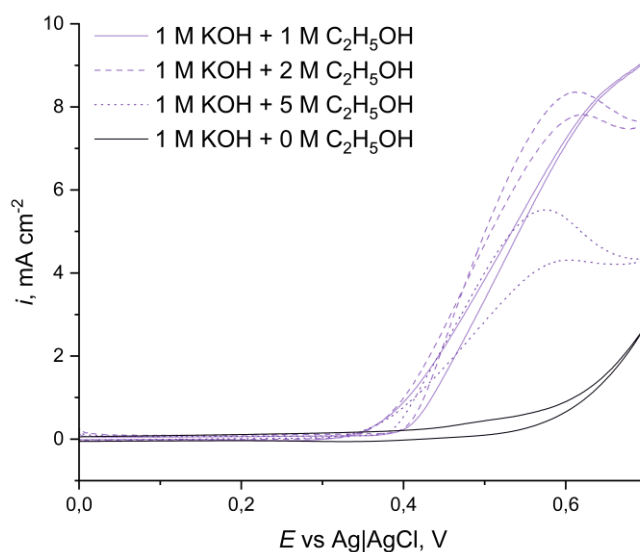
aż do 15-tego powtórzenia. Następnie zaobserwować można było nieznaczny spadek odpowiedzi prądowej, do 93% pierwszego i_{pa} obserwowanego podczas 29-go skanu. Podczas 30-go skanu zaobserwowano znaczny spadek odpowiedzi prądowej, do 88% wartości początkowej gęstości prądu pikowego, ale dalsze zmiany były znacznie bardziej subtelne – w 31-szym skanie obserwujemy nieznaczny wzrost odpowiedzi prądowej (89% wartości początkowej), a następnie spadek, z maksymalną różnicą 0,5% odpowiedzi prądowej pomiędzy skanami. Ostatecznie w czasie 60-tego skanu zarejestrowana gęstość prądu pikowego była o 21% niższa od początkowej i_{pA} , co świadczy o dobrej stabilności przygotowanego katalizatora. Charakterystyczny spadek po 29 skanach, mógł być związane z powstawaniem większych pęcherzyków gazu na powierzchni próbki. Podczas wydzielania się gazu niektóre fragmenty osadzonego atramentu katalitycznego mogły zostać oderwane od powierzchni węgla szklanego. Wyjaśnia to wzrost gęstości prądu obserwowany na 31 skanie, pierwszym po znacznym (5%) spadku – oderwanie się niektórych cząstek katalizatora mogło doprowadzić do odsłonięcia świeżych centrów aktywnych, które wcześniej nie miały kontaktu z roztworem.

4.2.4. Badania elektrochemiczne w roztworze KOH z dodatkiem etanolu

Woltamperometria cykliczna w roztworze KOH z dodatkiem etanolu

Ostatnim związkiem, który potencjalnie może znaleźć zastosowanie jako paliwo do ogniw paliwowych, wobec którego w ramach niniejszych badań zbadano aktywność przygotowanych materiałów był etanol. Podobnie jak w przypadku metanolu i mocznika charakterystykę aktywności proszków katalitycznych wobec utleniania tego związku rozpoczęto od doboru odpowiedniego stężenia.

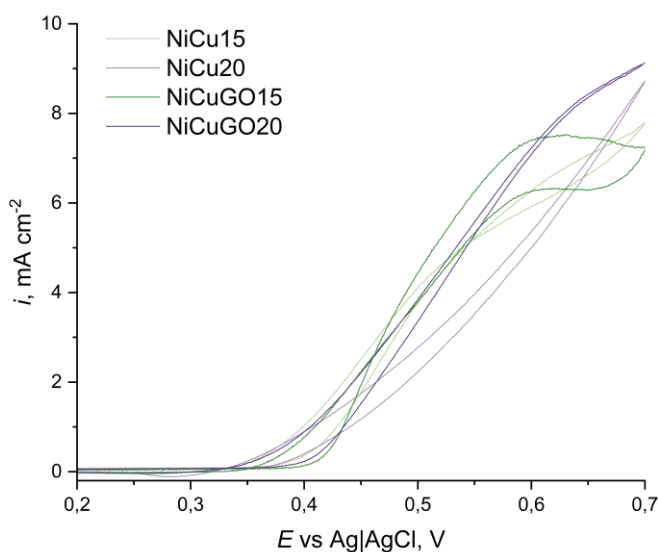
Na **rysunku 35** przedstawiono jak zmieniała się odpowiedź prądowa badanych materiałów pod wpływem zmiany stężenia C_2H_5OH w zakresie od 1 do 5 M, na przykładzie próbki NiCuGO20. Co ciekawe największe stężenie etanolu, 5 M było związane z najniższą gęstością prądu pikowego, rzędu $5,50 \text{ mA cm}^{-2}$. 2 M stężenie etanolu związane było z i_{pA} na poziomie $8,35 \text{ mA cm}^{-2}$. Najwyższą gęstość prądu pikowego, $8,60 \text{ mA cm}^{-2}$ zaobserwowano w czasie skanów woltamperometrycznym w roztworze etanolu o stężeniu 1 M.



Rysunek 35. Woltamperogramy zarejestrowane w alkalicznych roztworach etanolu o różnych stężeniach; próbka NiCuGO20

Wraz ze zmianą stężenia etanolu zmianie ulegały także kształty krzywych woltamperometrycznych, których piki anodowe obserwowane w czasie skanu w kierunku potencjałów katodowych ulegały zmniejszeniu wraz ze wzrostem zawartości etanolu w elektrolicie. Reakcja anodowa przy skanie w kierunku katodowym zwykle jest związana z utlenianiem świeżo zaadsorbowanych cząstek reagenta, bądź z dalszym utlenianiem produktów pośrednich, zaadsorbowanych w trakcie skanu w kierunku potencjałów anodowych, przez co wysoki pik anodowy przy skanie powrotnym jest korzystny z punktu widzenia katalizowania reakcji utleniania etanolu. Z uwagi na najwyższą gęstość prądu piku i najwyższą odpowiedź anodową przy skanie katodowym do dalszych badań wybrano środowisko 1 M KOH z dodatkiem 1 M etanolu.

Woltamperogramy zarejestrowane dla wszystkich badanych próbek przedstawiono na **rys. 36**. Najwyższą gęstość prądu piku, na poziomie $8,60 \text{ mA cm}^{-2}$ zarejestrowano dla próbki NiCuGO20 przy potencjale $0,66 \text{ V}$, a przy potencjale powrotu zarejestrowana gęstość prądu wzrosła do $9,10 \text{ mA cm}^{-2}$. Kolejną próbką, którą charakteryzowała wysoka odpowiedź prądowa była próbka NiCu20, której kształt krzywej CV silnie odbiega od pozostałych, z uwagi na brak widocznego piku anodowego. Najprawdopodobniej dla tej próbki ograniczenia dyfuzyjne procesu były na tyle małe, że utworzenie charakterystycznego kształtu krzywej CV nastąpiłoby dopiero przy wyższym potencjale powrotu. Gęstość prądu obserwowana przy potencjale powrotu dla tej próbki wynosiła $8,70 \text{ mA cm}^{-2}$.



Rysunek 36. Krzywe voltamperometryczne zarejestrowane dla badanych próbek; 1 M KOH + 1 M C₂H₅OH

Dla próbki NiCuGO15 zaobserwowano gęstość prądu pików rzędu 7,50 mA cm⁻² przy potencjale 0,63 V i 7,25 mA cm⁻² przy potencjale powrotu, z charakterystyczną szeroką pętlą stworzoną przez różnice wysokości pików anodowych między skanem w kierunku potencjałów anodowych, a skanem w kierunku katodowym. Dla próbki NiCu15 zaobserwowano gęstość prądu pików wielkości 7,05 mA cm⁻² przy potencjale 0,65 V i 7,75 mA cm⁻² przy potencjale powrotu.

Dodatek tlenku grafenu w przypadku próbek z obu serii spowodował zwiększenie odpowiedzi prądowych, przy czym dla próbek osadzanych z użyciem gęstości prądu 15,6 A dm⁻² zaobserwować można wyższą aktywność próbki NiCu15, w porównaniu do odpowiadającego jej kompozytu NiCuGO15 w zakresie potencjałów zbliżonych do potencjału powrotu. Najprawdopodobniej jest to związane z ograniczeniami dyfuzyjnymi, utrudniającymi transport produktów reakcji w głąb roztworu i reagentów z głębi roztworu do powierzchni elektrody, a tym samym zmniejszającymi odpowiedź prądową układu.

Podobne materiały opisane w literaturze wykazywały niższe gęstości prądu pików, od 4,03 mA cm⁻² obserwowanych dla trójskładnikowego nanomateriału Ni₂₀@Pd₆₀Rh₂₀ [231], czy 5,6 mA cm⁻² dla platyny domieszkowanej niklem [120]. Podobny rząd wielkości odpowiedzi prądowej opisano dla stopu NiCu osadzanego z użyciem elektrodepozycji, dla których gęstość prądu pików wynosiła 12,4 mA cm⁻² [143]. Kompozytowy materiał niklowo-kobaltowy osadzony na zredukowanym elektrochemicznie tlenku grafenu domieszkowanym azotem wykazywał

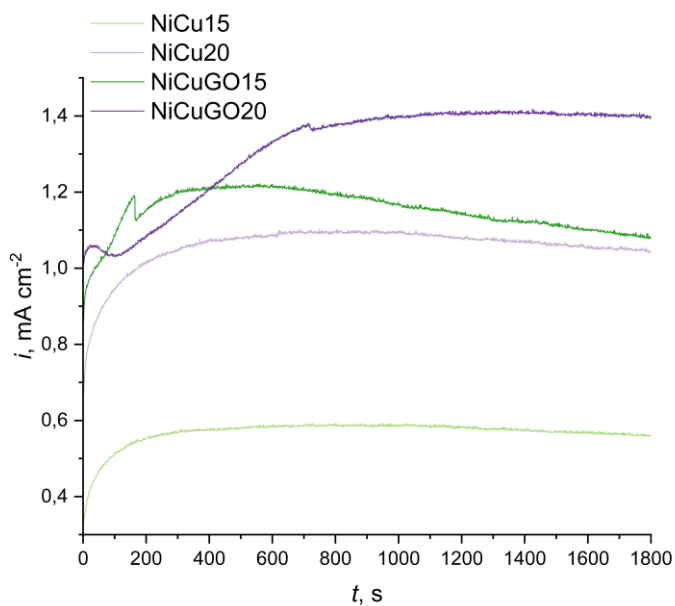
wyższą aktywność, związaną z gęstością prądu pikowego wielkości $64,23 \text{ mA cm}^{-2}$ [232]. Dla nanodrutów miedziowo-niklowych zarejestrowano gęstość prądu pikowego $86,10 \text{ mA cm}^{-2}$ [136]. Trójkatalizatorowy katalizator $\text{Cu,Ni,Fe}_2\text{O}_3$ wykazywał znacznie wyższą aktywność, widoczną jako gęstość prądu pikowego rzędu 101 mA cm^{-2} [233], podobnie jak katalizator mieszany nikiel-tlenek niklu który wykazywał i_{pA} rzędu 120 mA cm^{-2} [234]. Katalizatory zawierające pallad domieszkiowany miedzią [128] czy kadmem z dodatkiem zredukowanego tlenku grafenu [235] wykazywały znacznie wyższe gęstości prądu pikowego, odpowiednio 166 i 179 mA cm^{-2} . Inne dodatki do katalizatorów niklowych, jak np. kobalt czy chrom(III) również prowadziły do zwiększenia gęstości prądu pikowego do, odpowiednio 181 mA cm^{-2} [236] i 327 mA cm^{-2} [237]. Przygotowany materiał kompozytowy, mimo niższej odpowiedzi prądowej niż opisana dla części podobnych materiałów w literaturze, może być konkurencyjnym materiałem na elektrokatalizator dla procesu utleniania etanolu z uwagi na łatwość i szybkość jego wytworzenia.

W przyszłości aktywność opracowanego materiału może zostać zwiększona poprzez dodatek kolejnego metalu lub zmianę warunków prądowych procesu elektrodpozycji w celu wytworzenia proszków o mniejszej średnicy cząstek, co powinno skutkować zwiększeniem powierzchni aktywnej materiału, a w konsekwencji zwiększeniem aktywności materiału.

Chronoamperometria w roztworze KOH z dodatkiem etanolu

Ostatnim krokiem mającym na celu zbadanie właściwości elektrochemicznych przygotowanych proszków katalitycznych wobec reakcji utleniania etanolu było zbadanie ich stabilności w czasie procesu (**rys. 37**).

Obserwowane odpowiedzi prądowe są niższe od odpowiedzi prądowych obserwowanych w czasie badań woltamperometrycznych na skutek formowania warstwy dyfuzyjnej na początku polaryzacji, która utrudnia dyfuzję produktów reakcji do wnętrza roztworu i dyfuzję metanolu w kierunku powierzchni próbki. Dla wszystkich próbek odpowiedź prądowa układu rosła w początkowym okresie polaryzacji, przy czym dla próbek NiCu15, NiCu20 i NiCuGO15 sygnał prądowy uległ stabilizacji po ok. 300 sekundach, podczas gdy w przypadku próbki NiCuGO20 prąd wzrastał przez ok 700 sekund, po czym jego wartość pozostała stabilna aż do zakończenia pomiaru.



Rysunek 37. Krzywe chronoamperometryczne zarejestrowane dla badanych próbek przy potencjale pikowym; 1 M KOH + 1 M C₂H₅OH

Stabilność rejestrowanych sygnałów prądowych jest związana ze stabilnością badanych materiałów w warunkach procesu, co pozytywnie świadczy o ich potencjalnym zastosowaniu w roli materiałów elektrokatalitycznych do procesu utleniania etanolu. Podobny kształt krzywych voltamperometrycznych opisano dla materiałów elektrokatalitycznych dla utleniania etanolu w środowisku kwaśnym [238].

5. Podsumowanie

W ramach realizowanej pracy doktorskiej wykorzystano proces elektrodpozycji z użyciem dwóch różnych gęstości prądu: 15,6 i 20,8 A dm⁻² do wytworzenia proszków stopowych składających się z niklu i miedzi oraz ich kompozytowych odpowiedników z dodatkiem tlenku grafenu. Z użyciem metod charakterystyki fizykochemicznej materiałów, takich jak spektroskopia dyspersji promieniowania rentgenowskiego, dyfrakcja rentgenowska, spektroskopia Ramana i spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego potwierdzono obecność niklu i miedzi w postaci stopu w proszkach bez dodatku cząsteczek węglowych, jak i obu metali oraz tlenku grafenu w materiałach kompozytowych. Biorąc pod uwagę morfologię cząstek, ich średnią wielkość, stosunek niklu do miedzi oraz pokrycie cząstek tlenkiem grafenu wykazano, że proszek kompozytowy NiCuGO20 powinien charakteryzować się największą aktywnością elektrochemiczną, co oznacza że prowadzenie procesu elektrodpozycji z użyciem większej gęstości prądu w elektrolicie zawierającym dodatek tlenku grafenu było najbardziej korzystnym wariantem spośród wszystkich zbadanych. Wniosek ten potwierdzono w czasie badań aktywności elektrochemicznej przygotowanych proszków w roztworze wodorotlenku potasu, gdzie kompozyt NiCuGO20 wykazywał najwyższą odpowiedź prądową oraz najwyższą pojemność warstwy podwójnej, wskazująca na największą powierzchnię aktywną elektrochemicznie, spośród badanych materiałów, co jest potwierdzeniem sformułowanej tezy badawczej. Wniosek ten potwierdziły także badania stężenia powierzchniowego par redoks.

Otrzymane proszki zbadano pod kątem aktywności wobec elektrotleniania trzech związków: mocznika, metanolu i etanolu, które potencjalnie mogłyby znaleźć zastosowanie w roli paliw zasilających alternatywne źródła energii jakimi są bezpośrednie ogniwa paliwowe.

W czasie badań nad elektrotlenianiem mocznika z użyciem proponowanych materiałów wykazano, że proces ten ma mieszany kinetyczno-dyfuzyjny charakter limitujący szybkość reakcji. Wytworzone materiały były stabilne w warunkach procesu, a najwyższą aktywność obserwowano dla kompozytowej próbki NiCuGO20. Po udanej próbie przeprowadzenia badań aktywności wytworzonego materiału w większej skali wykazano, że mechanizm reakcji utleniania mocznika na proponowanym materiale różni się od szeroko przyjętego w literaturze, co udowodniono poprzez analizę ciekłych produktów reakcji. Wniosek ten jest niezwykle istotny w dyskusji na temat materiałów elektrokatalitycznych do ogniw paliwowych

zasilanych bezpośrednio mocznikiem, ponieważ jedynie niewielka część środowiska naukowego w ramach badań nad nowymi materiałami elektrokatalitycznymi analizuje do jakich produktów prowadzi reakcja katalizowana przez proponowane przez nich materiały. Maksymalizacja odpowiedzi prądowej nie powinna być jedynym celem inżynierii nowej generacji elektrokatalizatorów, która powinna uwzględniać również wpływ produktów reakcji na środowisko naturalne. W przypadku reakcji utleniania mocznika mogą nimi być aktywne formy azotu, co biorąc pod uwagę możliwość doprowadzenia do procesu eutrofizacji na skutek ich nagromadzenia w środowisku wodnym, wymaga wyjątkowej uwagi ze strony środowiska naukowego.

Proces elektroutleniania metanolu, katalizowany przez proponowany kompozyt również zachodzi według mieszanego, dyfuzyjno-kinetycznego charakteru etapu limitującego. Wszystkie z badanych materiałów wykazały aktywność wobec elektrokatalizowania badanej reakcji, przy czym najwyższą odpowiedź prądową zaobserwowano dla materiału NiCuGO20. Podobnie w czasie badań nad stabilnością proponowanych materiałów w warunkach prowadzenia reakcji wszystkie próbki wykazywały stabilną odpowiedź prądową, przy czym najwyższą obserwowano dla kompozytu NiCuGO20.

Elektroutlenianie etanolu, podobnie jak w przypadku prostszego alkoholu, również było elektrokatalizowane przez wszystkie z badanych wariantów proszków otrzymanych w procesie elektrodepozycji, z najwyższą odpowiedzią prądową obserwowaną dla próbki NiCuGO20. Wszystkie z badanych modyfikacji wykazały się stabilnością w warunkach procesu, przy czym najwyższą odpowiedź prądową zaobserwowano dla próbki NiCuGO20.

Wykazano, że wykorzystanie procesu elektordepozycji pozwala na otrzymanie kompozytowych materiałów, o właściwościach elektrokatalitycznych wobec utleniania prostych związków organicznych. Badane materiały były najbardziej aktywne względem reakcji utleniania metanolu. Kolejno najwyższe odpowiedzi prądowe obserwowano dla reakcji utleniania etanolu, a następnie elektrochemicznego utleniania mocznika. Badane materiały wykazywały stabilność w warunkach procesu, w tym także w czasie elektrolizy mocznika przeprowadzonej w większej skali, niż badania aktywności. Aktywność proponowanych materiałów mogłaby zostać zwiększona w czasie dalszych badań, np. poprzez dodatek zarówno substancji metalicznych, jak i niemetalicznych wpływających na przewodnictwo elektryczne materiału, czy jego powinowactwo do utlenianych związków i produktów tych

reakcji, jak również poprzez zmianę warunków prądowych procesu elektroosadzania w celu zmniejszenia średniej średnicy cząstek, a tym samym zwiększenie ich powierzchni aktywnej.

6. Literatura

- [1] S. R. Sinsel, R. L. Riemke, and V. H. Hoffmann, "Challenges and solution technologies for the integration of variable renewable energy sources—a review," *Renew. Energy*, vol. 145, pp. 2271–2285, 2020, doi: 10.1016/j.renene.2019.06.147.
- [2] A. Qazi *et al.*, "Towards Sustainable Energy: A Systematic Review of Renewable Energy Sources, Technologies, and Public Opinions," *IEEE Access*, vol. 7, pp. 63837–63851, 2019, doi: 10.1109/ACCESS.2019.2906402.
- [3] S. T. Le, T. N. Nguyen, D.-K. Bui, and T. D. Ngo, "Optimal sizing of renewable energy storage: A comparative study of hydrogen and battery system considering degradation and seasonal storage," *Appl. Energy*, vol. 336, no. January, p. 120817, 2022, doi: 10.1016/j.apenergy.2023.120817.
- [4] S. Weitemeyer, D. Kleinhans, T. Vogt, and C. Agert, "Integration of Renewable Energy Sources in future power systems: The role of storage," *Renew. Energy*, vol. 75, pp. 14–20, 2015, doi: 10.1016/j.renene.2014.09.028.
- [5] M. K. Singla, P. Nijhawan, and A. S. Oberoi, "Hydrogen fuel and fuel cell technology for cleaner future: a review," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 13, pp. 15607–15626, 2021, doi: 10.1007/s11356-020-12231-8.
- [6] A. Dyczko, P. Kaminski, K. Stecula, D. Prostanski, M. Kopacz, and D. Kowol, "Thermal and mechanical energy storage as a chance for energy transformation in Poland," *Polityka Energ.*, vol. 24, no. 3, pp. 43–60, 2021, doi: 10.33223/EPJ/141867.
- [7] J. Milewski, K. Badyda, and Ł. Szablowski, "Compressed Air Energy Storage Systems," *J. Power Technol.*, vol. 96, no. 4, pp. 245–260, 2016.
- [8] B. E. Conway, V. Briss, and J. Wojtowicz, "The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 66, pp. 1–14, Apr. 1997, doi: 10.4134/CKMS.2010.25.2.313.
- [9] C. Saigustia and S. Robak, "Review of potential energy storage in abandoned mines in poland," *Energies*, vol. 14, no. 6272, 2021, doi: 10.3390/en14196272.
- [10] H. Machrafi, *Underground thermal energy storage*. 2012. doi: 10.2174/97816080528511120101.
- [11] F. T. Bacon, "Fuel cells: Will they soon became a major source of electrical energy?," *Nature*, vol. 186, pp. 589–592, 1960.

- [12] E. Moioli, R. Mutschler, and A. Züttel, “Renewable energy storage via CO₂ and H₂ conversion to methane and methanol: Assessment for small scale applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 107, no. March, pp. 497–506, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.03.022.
- [13] Z. Zhang *et al.*, “Electro-conversion of carbon dioxide (CO₂) to low-carbon methane by bioelectromethanogenesis process in microbial electrolysis cells: The current status and future perspective,” *Bioresour. Technol.*, vol. 279, no. December 2018, pp. 339–349, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.01.145.
- [14] F. T. Bacon, “Fuel cells, past, present and future,” *Electrochim. Acta*, vol. 14, no. April 1968, pp. 569–585, 1969.
- [15] G. Centi, S. Perathoner, A. Salladini, and G. Iaquaniello, “Economics of CO₂ Utilization: A Critical Analysis,” *Front. Energy Res.*, vol. 8, no. September, pp. 1–16, 2020, doi: 10.3389/fenrg.2020.567986.
- [16] S. V. M. Guaitolini, I. Yahyaoui, J. F. Fardin, L. F. Encarnacao, and F. Tadeo, “A review of fuel cell and energy cogeneration technologies,” *2018 9th Int. Renew. Energy Congr. IREC 2018*, no. Irec, pp. 1–6, 2018, doi: 10.1109/IREC.2018.8362573.
- [17] S. V. M. Guaitolini and J. F. Fardin, “Fuel Cells: History, Principles of Operation, Main Features, and Applications,” *Adv. Renew. Energies Power Technol.*, vol. 2, pp. 123–150, 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-813185-5.00013-9.
- [18] E. Katz and P. Bollella, “Fuel Cells and Biofuel Cells: From Past to Perspectives,” *Isr. J. Chem.*, vol. 61, no. 1–2, pp. 68–84, 2021, doi: 10.1002/ijch.202000039.
- [19] N. Sazali, W. N. Wan Salleh, A. S. Jamaludin, and M. N. Mhd Razali, “New Perspectives on Fuel Cell Technology: A Brief Review,” *Membranes (Basel)*, vol. 10, no. 99, 2020, doi: 10.3390/membranes10050099.
- [20] C.-J. Zhong *et al.*, “Nanostructured catalysts in fuel cells,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 6, p. 062001, 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/6/062001.
- [21] M. Wala and W. Simka, “Effect of anode material on electrochemical oxidation of low molecular weight alcohols—a review,” *Molecules*, vol. 26, no. 2144, 2021, doi: 10.3390/molecules26082144.
- [22] W. R. Grove, “On a new voltaic combination,” *London Edinburgh Philos. Mag. J. Sci.*, no. 56, pp. 430–431, 1837.

- [23] L. Mond and C. Langer, "A new form of gas battery," *Proc. R. Soc. London*, vol. 46, pp. 296–304, 1889.
- [24] S. Meibuhr, "Review of United States fuel-cell patents issued from 1860 to 1947," *Electrochim. Acta*, vol. 11, no. November, pp. 1301–1308, 1965.
- [25] F. Chemistry, A. City, and G. Austin, "The High Pressure Hydrogen-Oxygen Fuel Cell," vol. 52, no. 4, pp. 301–303, 1960.
- [26] F. Segura and J. M. Andu, "Fuel cells : History and updating . A walk along two centuries," vol. 13, pp. 2309–2322, 2009, doi: 10.1016/j.rser.2009.03.015.
- [27] National Museum of American History, "Allis-Chalmers Fuel Cell Tractor." https://americanhistory.si.edu/collections/search/object/nmah_687671
- [28] A. L. Dicks, "Molten carbonate fuel cells," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8, no. 5, pp. 379–383, 2004, doi: 10.1016/j.cossms.2004.12.005.
- [29] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, "Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 17, pp. 9349–9384, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.05.017.
- [30] P. Boldrin and N. P. Brandon, "Progress and outlook for solid oxide fuel cells for transportation applications," *Nat. Catal.*, vol. 2, no. 7, pp. 571–577, 2019, doi: 10.1038/s41929-019-0310-y.
- [31] S. Zarabi Golkhatmi, M. I. Asghar, and P. D. Lund, "A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 161, no. October 2021, p. 112339, 2022, doi: 10.1016/j.rser.2022.112339.
- [32] "WATT Imperium™." <https://www.wattfuelcell.com/portable-power/watt-imperium/>
- [33] "Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) System|Bosch Global." <https://www.bosch.com/stories/sofc-system/>
- [34] C. Cui *et al.*, "Review of molten carbonate-based direct carbon fuel cells," *Mater. Renew. Sustain. Energy*, vol. 10, no. 2, pp. 1–24, 2021, doi: 10.1007/s40243-021-00197-7.
- [35] M. J. Glenn, J. A. Allen, and S. W. Donne, "Carbon electro-catalysis in the direct carbon fuel cell utilising alkali metal molten carbonates: A mechanistic review," *J. Power Sources*, vol. 453, no. February, p. 227662, 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227662.

- [36] T. A. Barckholtz, K. M. Taylor, S. Narayanan, S. Jolly, and H. Ghezal-Ayagh, "Molten carbonate fuel cells for simultaneous CO₂ capture, power generation, and H₂ generation," *Appl. Energy*, vol. 313, no. January, p. 118553, 2022, doi: 10.1016/j.apenergy.2022.118553.
- [37] I. FuelCell Energy, "Carbonate Fuel Cell Power Plants," 2023. <https://www.fuelcellenergy.com/platform/fuel-cell-power-plants>
- [38] Wolfgang Boller, "First Ship with High Temperature Fuel Cell for greener Power Supply," 2009. https://www.mtu-solutions.com/eu/en/pressreleases/2009/first_ship_with_high_temperature_fuel_cell_for_greener_power_supply.html
- [39] "Ansaldo to expand MCFC roll-out with new design," *Fuel Cells Bull.*, vol. 2006, no. 7, pp. 5–6, Jul. 2006, doi: 10.1016/S1464-2859(06)71115-4.
- [40] "Fuji Electric Fuel Cells." <https://www.fujielectric.com/products/fuelcell/>
- [41] "Toshiba's 100kW Pure Hydrogen Fuel Cell System Realizing CO₂ Free Electricity Generation is now Operating in Japan," 2017. <https://www.global.toshiba/ww/news/corporate/2017/04/pr2701.html>
- [42] X. A. Walter, I. Merino-Jiménez, J. Greenman, and I. Ieropoulos, "PEE POWER® urinal II - Urinal scale-up with microbial fuel cell scale-down for improved lighting," *J. Power Sources*, vol. 392, no. January, pp. 150–158, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.047.
- [43] "Brennstoffzellen-Boot Hydra." <http://www.diebrennstoffzelle.de/h2projekte/mobil/hydra.shtml>
- [44] K. Schaller, "Conference report: Fuel Cell 2000," *Fuel Cells Bull.*, vol. 3, no. 24, pp. 11–12, 2000, doi: 10.1016/s1464-2859(00)80002-4.
- [45] G. Das, J. H. Choi, P. K. T. Nguyen, D. J. Kim, and Y. S. Yoon, "Anion Exchange Membranes for Fuel Cell Application: A Review," *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 6, 2022, doi: 10.3390/polym14061197.
- [46] *Norma PN-EN 573-3:1998 Aluminium i stopy aluminium – Skład chemiczny i rodzaje wyrobów przerobionych plastycznie - Skład chemiczny.*
- [47] *Norma PN-EN 12164:2016-10 Miedź i stopy miedzi.*
- [48] "Horizon Educational H-cell." <https://www.horizoneducational.com/horizon-h-cell-2-0/p1233>

- [49] "Horizon educational hydrostik pro." <https://www.horizeducational.com/hydrostik-pro/p1222>
- [50] "Horizon Educational Hydrofil Pro." <https://www.horizeducational.com/hydrofil-pro/p1221>
- [51] "The fuel cell: function and savings potential." <https://www.viessmann.co.uk/en/knowledge/technology-and-systems/fuel-cell.html>
- [52] "Hydrogen Fuel Cells for Heat and Electricity." <https://industry.panasonic.eu/products/energy-building/fuel-cell>
- [53] "Accelerating E-Mobility with Fuel Cells." <https://www.plugpower.com/fuel-cell-power/progen/>
- [54] C. A. C. Sequeira, D. S. P. Cardoso, M. Martins, and L. Amaral, "Novel materials for fuel cells operating on liquid fuels," *AIMS Energy*, vol. 5, no. 3, pp. 458–481, 2017, doi: 10.3934/energy.2017.3.458.
- [55] R. K. Singh, K. Rajavelu, M. Montag, and A. Schechter, "Advances in Catalytic Electrooxidation of Urea: A Review," *Energy Technol.*, vol. 9, no. 8, 2021, doi: 10.1002/ente.202100017.
- [56] M. Panfilov, *Underground and pipeline hydrogen storage*. Elsevier Ltd., 2016. doi: 10.1016/b978-1-78242-362-1.00004-3.
- [57] R. A. Felseghi, E. Carcadea, M. S. Raboaca, C. N. Trufin, and C. Filote, "Hydrogen fuel cell technology for the sustainable future of stationary applications," *Energies*, vol. 12, no. 23, 2019, doi: 10.3390/en12234593.
- [58] Y. Wang, Y. Pang, H. Xu, A. Martinez, and K. S. Chen, "PEM Fuel cell and electrolysis cell technologies and hydrogen infrastructure development - a review," *Energy Environ. Sci.*, vol. 15, no. 6, pp. 2288–2328, 2022, doi: 10.1039/d2ee00790h.
- [59] A. Ajanovic, M. Sayer, and R. Haas, "The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 57, pp. 24136–24154, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.02.094.
- [60] O. R. Hansen, "Hydrogen infrastructure—Efficient risk assessment and design optimization approach to ensure safe and practical solutions," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 143, pp. 164–176, 2020, doi: 10.1016/j.psep.2020.06.028.

- [61] H. K. Abdel-Aal, M. Sadik, M. Bassyouni, and M. Shalabi, "A new approach to utilize Hydrogen as a safe fuel," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 13–14, pp. 1511–1514, Oct. 2005, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2005.07.007.
- [62] Y. Li, Z. Wang, X. Shi, and R. Fan, "Safety analysis of hydrogen leakage accident with a mobile hydrogen refueling station," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 171, pp. 619–629, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.PSEP.2023.01.051.
- [63] R. K. Ahluwalia, X. Wang, A. Rousseau, and R. Kumar, "Fuel economy of hydrogen fuel cell vehicles," *J. Power Sources*, vol. 130, no. 1–2, pp. 192–201, 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.12.061.
- [64] L. Ren, S. Zhou, and X. Ou, "Life-cycle energy consumption and greenhouse-gas emissions of hydrogen supply chains for fuel-cell vehicles in China," *Energy*, vol. 209, p. 118482, 2020, doi: 10.1016/j.energy.2020.118482.
- [65] P. Ahmadi and A. Khoshnevisan, "Dynamic simulation and lifecycle assessment of hydrogen fuel cell electric vehicles considering various hydrogen production methods," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 62, pp. 26758–26769, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2022.06.215.
- [66] X. He *et al.*, "Prediction model for the evolution of hydrogen concentration under leakage in hydrogen refueling station using deep neural networks," *Int. J. Hydrogen Energy*, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2022.12.102.
- [67] I. M. Held and B. J. Soden, "Water vapor feedback and global warming," *Annu. Rev. Environ. Resour.*, vol. 25, pp. 441–475, 2000.
- [68] E. T. Sayed *et al.*, "Direct urea fuel cells: Challenges and opportunities," *J. Power Sources*, vol. 417, no. January, pp. 159–175, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.12.024.
- [69] J. Li, J. Li, M. Gong, C. Peng, H. Wang, and X. Yang, "Catalyst Design and Progresses for Urea Oxidation Electrolysis in Alkaline Media," *Top. Catal.*, vol. 64, no. 7–8, pp. 532–558, 2021, doi: 10.1007/s11244-021-01453-w.
- [70] W. Xu, Z. Wu, and S. Tao, "Urea-Based Fuel Cells and Electrocatalysts for Urea Oxidation," *Energy Technol.*, vol. 4, no. 11, pp. 1329–1337, 2016, doi: 10.1002/ente.201600185.

- [71] E. Urbańczyk, M. Sowa, and W. Simka, "Urea removal from aqueous solutions—a review," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 46, no. 10, pp. 1011–1029, Oct. 2016, doi: 10.1007/s10800-016-0993-6.
- [72] Z. Fan, Y. H. Kwon, X. Yang, W. Xu, and Z. Wu, "In-situ Production of Hydrogen Peroxide as Oxidant for Direct Urea Fuel Cell," *Energy Procedia*, vol. 105, pp. 1858–1863, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.544.
- [73] Y. Ma, C. Ma, Y. Wang, and K. Wang, "Advanced Nickel-Based Catalysts for Urea Oxidation Reaction: Challenges and Developments," *Catalysts*, vol. 12, no. 337, 2022, doi: 10.3390/catal12030337.
- [74] N. Radenahmad, A. Afif, P. I. Petra, S. M. H. Rahman, S. G. Eriksson, and A. K. Azad, "Proton-conducting electrolytes for direct methanol and direct urea fuel cells - A state-of-the-art review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 1347–1358, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.103.
- [75] J. Meessen and H. Petersen, "Urea," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2005.
- [76] A. N. Rollinson, J. Jones, V. Dupont, and M. V. Twigg, "Urea as a hydrogen carrier: A perspective on its potential for safe, sustainable and long-term energy supply," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 4, pp. 1216–1224, 2011, doi: 10.1039/c0ee00705f.
- [77] V. Vedharathinam and G. G. Botte, "Understanding the electro-catalytic oxidation mechanism of urea on nickel electrodes in alkaline medium," *Electrochim. Acta*, vol. 81, pp. 292–300, 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.07.007.
- [78] J. Li *et al.*, "Deciphering and Suppressing Over-Oxidized Nitrogen in Nickel-Catalyzed Urea Electrolysis," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 60, no. 51, pp. 26656–26662, 2021, doi: 10.1002/anie.202107886.
- [79] D. A. Daramola, D. Singh, and G. G. Botte, "Dissociation rates of urea in the presence of NiOOH catalyst: A DFT analysis," *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, no. 43, pp. 11513–11521, 2010, doi: 10.1021/jp105159t.
- [80] S. Chakrabarty, I. Offen-Polak, T. Y. Burshtein, E. M. Farber, L. Kornblum, and D. Eisenberg, "Urea oxidation electrocatalysis on nickel hydroxide: the role of disorder," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 25, pp. 159–171, 2020, doi: 10.1007/s10008-020-04744-6.

- [81] J. Vilana, E. Gómez, and E. Vallés, "Influence of the composition and crystalline phase of electrodeposited CoNi films in the preparation of CoNi oxidized surfaces as electrodes for urea electro-oxidation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 360, pp. 816–825, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.11.072.
- [82] C. Lamy, E. M. Belgsir, and J. M. Léger, "Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC)," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 31, no. 7, pp. 799–809, 2001, doi: 10.1023/A:1017587310150.
- [83] J. Y. Zhu, S. H. Yoon, P. H. Liu, and X. S. Chai, "Methanol formation during alkaline wood pulping," *TAPPI J.*, vol. 83, no. 7, 2000.
- [84] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, and D. P. Wilkinson, "A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 155, no. 2, pp. 95–110, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.01.030.
- [85] M. H. de Sá, A. M. F. R. Pinto, and V. B. Oliveira, "Passive direct methanol fuel cells as a sustainable alternative to batteries in hearing aid devices – An overview," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 37, pp. 16552–16567, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.03.146.
- [86] J. Sarkar and S. Bhattacharyya, "Application of graphene and graphene-based materials in clean energy-related devices Minghui," *Arch. Thermodyn.*, vol. 33, no. 4, pp. 23–40, 2012, doi: 10.1002/er.
- [87] Z. Jusys, J. Kaiser, and R. J. Behm, "Methanol electrooxidation over Pt/C fuel cell. Catalysts: Dependence of product yields on catalyst loading," *Langmuir*, vol. 19, no. 17, pp. 6759–6769, 2003, doi: 10.1021/la020932b.
- [88] D. Kaplan, L. Burstein, Y. Rosenberg, and E. Peled, "Comparison of methanol and ethylene glycol oxidation by alloy and Core-Shell platinum based catalysts," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 20, pp. 8286–8292, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.06.023.
- [89] S. Ravichandran, N. Bhuvanendran, Q. Xu, T. Maiyalagan, and H. Su, "Improved methanol electrooxidation catalyzed by ordered mesoporous Pt-Ru-Ir alloy nanostructures with trace Ir content," *Electrochim. Acta*, vol. 394, no. 139148, 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.139148.

- [90] B. G. Abraham, R. Bhaskaran, and R. Chetty, "Electrodeposited Bimetallic (PtPd, PtRu, PtSn) Catalysts on Titanium Support for Methanol Oxidation in Direct Methanol Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 024512, 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab6a7d.
- [91] J. H. Kim, S. M. Choi, S. H. Nam, M. H. Seo, S. H. Choi, and W. B. Kim, "Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1-C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 82, no. 1–2, pp. 89–102, 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.01.011.
- [92] P. J. Kulesza *et al.*, "Electrocatalytic oxidation of small organic molecules in acid medium: Enhancement of activity of noble metal nanoparticles and their alloys by supporting or modifying them with metal oxides," *Electrochim. Acta*, vol. 110, pp. 474–483, 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.06.052.
- [93] Q. Jiang, L. Jiang, S. Wang, J. Qi, and G. Sun, "A highly active PtNi/C electrocatalyst for methanol electro-oxidation in alkaline media," *Catal. Commun.*, vol. 12, no. 1, pp. 67–70, 2010, doi: 10.1016/j.catcom.2010.08.001.
- [94] A. B. A. A. Nassr, I. Sinev, W. Grünert, and M. Bron, "PtNi supported on oxygen functionalized carbon nanotubes: In depth structural characterization and activity for methanol electrooxidation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 142–143, pp. 849–860, 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.06.013.
- [95] S. Gao, X. Yang, S. Liang, Y. H. Wang, H. Y. Zang, and Y. G. Li, "One step synthesis of PtNi electrocatalyst for methanol oxidation," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 106, no. May, pp. 104–110, 2019, doi: 10.1016/j.inoche.2019.05.036.
- [96] X. Peng *et al.*, "One-pot synthesis of reduced graphene oxide supported PtCu_y catalysts with enhanced electro-catalytic activity for the methanol oxidation reaction," *Electrochim. Acta*, vol. 136, pp. 292–300, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.05.110.
- [97] X. Ji *et al.*, "Nanocrystalline intermetallics on mesoporous carbon for direct formic acid fuel cell anodes," *Nat. Chem.*, vol. 2, no. 4, pp. 286–293, 2010, doi: 10.1038/nchem.553.

- [98] H. Shi, F. Liao, W. Zhu, C. Shao, and M. Shao, "Effective PtAu nanowire network catalysts with ultralow Pt content for formic acid oxidation and methanol oxidation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 32, pp. 16071–16079, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.003.
- [99] W. Ren *et al.*, "PtCo bimetallic nanoparticles encapsulated in N-doped carbon nanorod arrays for efficient electrocatalysis," *Carbon N. Y.*, vol. 142, pp. 206–216, 2019, doi: S0008622318309692.
- [100] Z. Li *et al.*, "Concave PtCo Nanocrosses for Methanol Oxidation Reaction," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 277, no. 119135, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119135.
- [101] Y. Wei, X. Zhang, Y. Liu, C. Jia, and P. Yang, "Ternary PtNiCu self-assembled nanocubes for plasmon-enhanced electrocatalytic hydrogen evolution and methanol oxidation reaction in visible light," *Electrochim. Acta*, vol. 349, no. 136366, 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.136366.
- [102] J. Li *et al.*, "Ternary CoPtAu Nanoparticles as a General Catalyst for Highly Efficient Electro-Oxidation of Liquid Fuels," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 58, pp. 11527–11533, 2019, doi: 10.1002/anie.201906137.
- [103] T. Hussaina, M. Naumana, S. Sabahat, and S. Arif, "Synthesis of ternary electrocatalysts for exploration of methanol electrooxidation in alkaline media," *Mater. reserach express*, vol. 6, no. 1250g6, 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab6886.
- [104] W. Yan, D. Wang, and G. G. Botte, "Nickel and cobalt bimetallic hydroxide catalysts for urea electro-oxidation," *Electrochim. Acta*, vol. 61, pp. 25–30, 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2011.11.044.
- [105] F. Yang *et al.*, "Reduced graphene oxide supported Pd-Cu-Co trimetallic catalyst: synthesis, characterization and methanol electrooxidation properties," *J. Energy Chem.*, vol. 29, pp. 72–78, 2018, doi: S209549561730949X.
- [106] "Methanol Fuel cell-based power generation CellPack™." <https://www.blue.world/products/cellpack-stationary/>
- [107] "Direct methanol fuel cell power." <https://www.mgctrading.co.jp/en/products/dmfc.html#third>
- [108] "The SFC fuel cell technology." <https://www.sfc.com/en/technology/direct-methanol/>

- [109] A. Kvist, "A carbon-neutral methanol fuel cell system is taking shape at the Alfa Laval Test & Training Centre." <https://www.alfalaval.com/industries/marine-transportation/marine/marine-news/a-carbon-neutral-methanol-fuel-cell-system-is-taking-shape-at-the-alfa-laval-test-training-centre/>
- [110] R. von Burg and T. Stout, "Toxicology Update," *J. Appl. Toxicol.*, vol. 12, no. 2, pp. 153–156, 1992, doi: 10.1002/jat.2550120214.
- [111] K. K. Maniam, R. Chetty, R. Thimmappa, and S. Paul, "Progress in the Development of Electrodeposited Catalysts for Direct Liquid Fuel Cell Applications," *Appl. Sci.*, vol. 12, no. 501, 2022.
- [112] J. Wang, S. Wasmus, and R. F. Savinell, "Evaluation of Ethanol, 1-Propanol, and 2-Propanol in a Direct Oxidation Polymer-Electrolyte Fuel Cell," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 12, pp. 4218–4224, 1995.
- [113] M. Chatterjee, A. Chatterjee, S. Ghosh, and I. Basumallick, "Electro-oxidation of ethanol and ethylene glycol on carbon-supported nano-Pt and -PtRu catalyst in acid solution," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 28, pp. 7299–7304, 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2009.07.054.
- [114] J. M. Sieben and M. M. E. Duarte, "Methanol, ethanol and ethylene glycol electro-oxidation at Pt and Pt-Ru catalysts electrodeposited over oxidized carbon nanotubes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 13, pp. 9941–9947, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.01.173.
- [115] L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou, W. Zhou, and Q. Xin, "Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell," *Catal. Today*, vol. 93–95, pp. 665–670, 2004, doi: 10.1016/j.cattod.2004.06.029.
- [116] R. Rizo *et al.*, "Pt-Richcore/Sn-Richsubsurface/Ptskin Nanocubes As Highly Active and Stable Electrocatalysts for the Ethanol Oxidation Reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, no. 10, pp. 3791–3797, 2018, doi: 10.1021/jacs.8b00588.
- [117] J. M. Sieben and M. M. E. Duarte, "Nanostructured Pt and Pt-Sn catalysts supported on oxidized carbon nanotubes for ethanol and ethylene glycol electro-oxidation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 5, pp. 3313–3321, 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.12.020.

- [118] L. Wang *et al.*, “High-Performance Alcohol Electrooxidation on Pt₃Sn-SnO₂ Nanocatalysts through Transformation of Pt-Sn Nanoparticles,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, pp. 592–598, 2020, doi: 10.1039/c9ta10886f.
- [119] Y. Zhu, L. Bu, Q. Shao, and X. Huang, “Structurally Ordered Pt₃Sn Nanofibers with Highlighted Antipoisoning Property as Efficient Ethanol Oxidation Electrocatalysts,” *ACS Catal.*, vol. 10, pp. 3455–3461, 2020, doi: 10.1021/acscatal.9b04313.
- [120] R. M. Altarawneh, T. M. Brueckner, B. Chen, and P. G. Pickup, “Product distributions and efficiencies for ethanol oxidation at PtNi octahedra,” *J. Power Sources*, vol. 400, pp. 369–376, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.08.052.
- [121] M. L. Chelaghmia *et al.*, “Electrocatalytic performance of Pt-Ni nanoparticles supported on an activated graphite electrode for ethanol and 2-propanol oxidation,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 61, pp. 36941–36948, 2020, doi: 10.1039/d0ra07331h.
- [122] M. T. X. Nguyen, M. K. Nguyen, P. T. T. Pham, H. K. P. Huynh, and S. T. Nguyen, “Pd coated one-dimensional Ag nanostructures: Controllable architecture and their electrocatalytic performance for ethanol oxidation in alkaline media,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 5, pp. 3909–3921, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.10.226.
- [123] Y. Y. Zhang, Q. F. Yi, H. Chu, and H. D. Nie, “Catalytic activity of Pd-Ag nanoparticles supported on carbon nanotubes for the electro-oxidation of ethanol and propanol,” *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol.*, vol. 45, no. 4, pp. 475–483, 2017, doi: 10.1016/s1872-5813(17)30026-9.
- [124] S. Roy Chowdhury, M. S. Banik, A. Mahajan, and S. Kumar Bhattacharya, “Anode Catalytic Activity of Palladium-Nickel Alloy Nanoparticles for Ethanol Oxidation in Alkali,” *ChemistrySelect*, vol. 5, no. 31, pp. 9848–9856, 2020, doi: 10.1002/slct.202002382.
- [125] D. Martín-Yerga, G. Henriksson, and A. Cornell, “Insights on the ethanol oxidation reaction at electrodeposited PdNi catalysts under conditions of increased mass transport,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 2, pp. 1615–1626, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.10.103.
- [126] S. Mandikarappa Subramani and K. Gantigiah, “Deposition of cobalt nanoparticles on reduced graphene oxide and the electrocatalytic activity for methanol and ethanol oxidation,” *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 124001, 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab5320.

- [127] T. Song *et al.*, "From bimetallic PdCu nanowires to ternary PdCu-SnO₂ nanowires: Interface control for efficient ethanol electrooxidation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 560, no. xxxx, pp. 802–810, 2020, doi: 10.1016/j.jcis.2019.11.009.
- [128] J. Cai, Y. Zeng, and Y. Guo, "Copper@palladium-copper core-shell nanospheres as a highly effective electrocatalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline media," *J. Power Sources*, vol. 270, pp. 257–261, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.131.
- [129] "Offenburg students test world's first ethanol powered fuel cell vehicle," 2007. <https://global.mongabay.com/news/bioenergy/2007/05/worlds-first-ethanol-powered-fuel-cell.html>
- [130] J. Coro, M. Suárez, L. S. R. Silva, K. I. B. Eguiluz, and G. R. Salazar-Banda, "Fullerene applications in fuel cells: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 40, pp. 17944–17959, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.043.
- [131] R. M. Abdel Hameed and S. S. Medany, "Influence of support material on the electrocatalytic activity of nickel oxide nanoparticles for urea electro-oxidation reaction," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 513, pp. 536–548, 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2017.11.032.
- [132] Y. Zhao, X. Yang, J. Tian, F. Wang, and L. Zhan, "Methanol electro-oxidation on Ni@Pd core-shell nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes in alkaline media," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 8, pp. 3249–3257, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.01.112.
- [133] W. Simka, J. Piotrowski, and G. Nawrat, "Influence of anode material on electrochemical decomposition of urea," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 18, pp. 5696–5703, 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2006.12.017.
- [134] A. C. Lua and H. Y. Wang, "Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni-Cu-Co alloy particles," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 156–157, pp. 84–93, 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.02.046.
- [135] M. A. Hefnawy, S. A. Fadlallah, R. M. El-Sherif, and S. S. Medany, "Synergistic effect of Cu-doped NiO for enhancing urea electrooxidation: Comparative electrochemical and DFT studies," *J. Alloys Compd.*, vol. 896, p. 162857, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.162857.

- [136] Z. Miao, C. Xu, J. Zhan, and Z. Xu, "Morphology-control and template-free fabrication of bimetallic Cu–Ni alloy rods for ethanol electro-oxidation in alkaline media," *J. Alloys Compd.*, vol. 855, p. 157438, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.157438.
- [137] A. Kitla, O. V. Safonova, and K. Föttinger, "Infrared studies on bimetallic copper/nickel catalysts supported on zirconia and ceria/zirconia," *Catal. Letters*, vol. 143, no. 6, pp. 517–530, 2013, doi: 10.1007/s10562-013-1001-y.
- [138] P. Basumatary, D. Konwar, and Y. S. Yoon, "A novel Ni–Cu/ZnO@MWCNT anode employed in urea fuel cell to attain superior performances," *Electrochim. Acta*, vol. 261, pp. 78–85, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2017.12.123.
- [139] R.M. Obodo, F. Ezema, I. Ahman, *Graphene and Its Derivatives: Synthesis and Applications, Introductory Chapter*. Londok, United Kingdom, 2019.
- [140] B. J. Plowman, L. A. Jones, and S. K. Bhargava, "Building with bubbles: The formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition," *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 21, pp. 4331–4346, 2015, doi: 10.1039/c4cc06638c.
- [141] Y. Li, W. Z. Jia, Y. Y. Song, and X. H. Xia, "Superhydrophobicity of 3D porous copper films prepared using the hydrogen bubble dynamic template," *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 23, pp. 5758–5764, 2007, doi: 10.1021/cm071738j.
- [142] H. Zhang, Y. Ye, R. Shen, C. Ru, and Y. Hu, "Effect of Bubble Behavior on the Morphology of Foamed Porous Copper Prepared via Electrodeposition," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 10, pp. D441–D445, 2013, doi: 10.1149/2.019310jes.
- [143] S. K. Guchhait and S. Paul, "Electrochemical development of Ni-Cu electrodes by direct and pulse current coating in ethanol electro-oxidation for DEFC," *Port. Electrochim. Acta*, vol. 36, no. 5, pp. 293–307, 2018, doi: 10.4152/pea.201805293.
- [144] M. Fang, G. Dong, R. Wei, and J. C. Ho, "Hierarchical nanostructures: Design for sustainable water splitting," *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 1700559, 2017, doi: 10.1002/aenm.201700559.
- [145] A. Abutaleb, "Electrochemical oxidation of urea on NiCu alloy nanoparticles decorated carbon nanofibers," *Catalysts*, vol. 9, no. 5, pp. 16–18, 2019, doi: 10.3390/catal9050397.

- [146] T. Noor *et al.*, "Nanocomposites of NiO/CuO based MOF with rGO: An efficient and robust electrocatalyst for methanol oxidation reaction in DMFC," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 8, pp. 1–18, 2020, doi: 10.3390/nano10081601.
- [147] R. E. Dietz, W. F. Brinkman, A. E. Meixner, and H. J. Guggenheim, "Raman Scattering by Four Magnons in NiO and KNiF₃," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 27, no. 12, pp. 814–817, 1971, doi: 0.1103/PhysRevLett.27.814.
- [148] M. Rincón-Joya, J. Barba Ortega, and A. Raba, "Vibrational Raman modes and particle size analysis of cupric oxide with calcination temperature," *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 57, pp. 268–271, 2019, [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/journal/Indian-Journal-of-Pure-and-Applied-Physics-0019-5596>
- [149] P. A. Korzhavyi and B. Johansson, "Technical report: Literature review on the properties of cuprous oxide Cu₂O and the process of copper oxidation," 2011.
- [150] M. I. Alymov *et al.*, "Passivation of Compact Samples of Nickel Nanopowders and Modes of Their Interaction with Air," *Dokl. Chem.*, vol. 495, no. 1, pp. 182–185, 2020, doi: 10.1134/S0012500820110014.
- [151] N. Díez, A. Śliwak, S. Gryglewicz, B. Grzyba, and G. Gryglewicz, "Enhanced reduction of graphene oxide by high-pressure hydrothermal treatment," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 100, pp. 81831–81837, 2015, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1039/C5RA14461B>
- [152] T. L. Barr and S. Seal, "Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 13, no. 3, pp. 1239–1246, May 1995, doi: 10.1116/1.579868.
- [153] K. Haubner *et al.*, "The Route to Functional Graphene Oxide," *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 10, pp. 2131–2139, Jul. 2010, doi: 10.1002/CPHC.201000132.
- [154] L. Stobinski *et al.*, "Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 195, pp. 145–154, Aug. 2014, doi: 10.1016/J.ELSPEC.2014.07.003.
- [155] K. Qian, L. Li, P. Chen, Y. Xiu, Y. E, and H. Gies, "Copper-nickel doped LTA zeolite as a high- efficiency methanol oxidation reaction catalyst in alkaline solution," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 46, pp. 23898–23905, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.04.155.

- [156] S. P. Zankowski and P. M. Vereecken, "Electrochemical determination of porosity and surface area of thin films of interconnected nickel nanowires," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 6, pp. D227–D235, 2019, doi: 10.1149/2.0311906jes.
- [157] S. B. Yang, Y. C. Tsai, and M. S. Wu, "Honeycomb-like copper/cuprous oxide with supported nickel hydroxide layer as an electrode material for electrochemical oxidation of urea," *J. Alloys Compd.*, vol. 836, no. 155533, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155533.
- [158] G. Chen, Y. Pan, T. Lu, N. Wang, and X. Li, "Highly catalytical performance of nanoporous copper for electro-oxidation of methanol in alkaline media," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 218, pp. 108–115, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.07.034.
- [159] M. Mansor, S. N. Timmiati, K. L. Lim, W. Y. Wong, S. K. Kamarudin, and N. H. Nazirah Kamarudin, "Recent progress of anode catalysts and their support materials for methanol electrooxidation reaction," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 29, pp. 14744–14769, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.100.
- [160] N. A. M. Barakat, M. El-Newehy, S. S. Al-Deyab, and H. Y. Kim, "Cobalt/copper-decorated carbon nanofibers as novel non-precious electrocatalyst for methanol electrooxidation," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 2, 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-2.
- [161] W. Shi and J. Lian, "Mesoporous Cu(OH)₂ nanowire arrays for urea electrooxidation in alkaline medium," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 242, no. December 2019, p. 122517, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122517.
- [162] I. Danaee, M. Jafarian, F. Forouzandeh, F. Gobal, and M. G. Mahjani, "Electrochemical impedance studies of methanol oxidation on GC/Ni and GC/NiCu electrode," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 2, pp. 859–869, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.10.067.
- [163] I. Danaee, M. Jafarian, F. Forouzandeh, F. Gobal, and M. G. Mahjani, "Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 16, pp. 4367–4376, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.05.075.
- [164] Z. K. Ghouri, N. A. M. Barakat, and H. Y. Kim, "Influence of copper content on the electrocatalytic activity toward methanol oxidation of Co \ddagger Cu γ alloy nanoparticles-decorated CNFs," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 16695, 2015, doi: 10.1038/srep16695.

- [165] G. S. Ferdowsi, S. A. Seyedsadjadi, and A. Ghaffarinejad, "Ni nanoparticle modified graphite electrode for methanol electrocatalytic oxidation in alkaline media," *J. Nanostructure Chem.*, vol. 5, no. 1, pp. 17–23, 2015, doi: 10.1007/s40097-014-0124-z.
- [166] H. Javan, E. Asghari, H. Ashassi-Sorkhabi, and M. moradi-haghighi, "Nickel nanoparticles decorated on carbon quantum dots as a novel non-platinum catalyst for methanol oxidation; a green, low-cost, electrochemically-synthesized electrocatalyst," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 217, no. 115534, 2020, doi: 10.1016/j.ces.2020.115534.
- [167] M. Asgari, M. G. Maragheh, R. Davarkhah, E. Lohrasbi, and A. N. Golikand, "Electrocatalytic oxidation of methanol on the nickel-cobalt modified glassy carbon electrode in alkaline medium," *Electrochim. Acta*, vol. 59, pp. 284–289, 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2011.10.091.
- [168] R. Venkatasubramanian, J. He, M. W. Johnson, I. Stern, D. H. Kim, and N. S. Pesika, "Additive-mediated electrochemical synthesis of platelike copper crystals for methanol electrooxidation," *Langmuir*, vol. 29, no. 43, pp. 13135–13139, 2013, doi: 10.1021/la4027078.
- [169] C. R. Ravikumar *et al.*, "CuO embedded β -Ni(OH)₂ nanocomposite as advanced electrode materials for supercapacitors," *J. Alloys Compd.*, vol. 736, pp. 332–339, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.11.111.
- [170] L. S. Yuan, Y. X. Zheng, M. L. Jia, S. J. Zhang, X. L. Wang, and C. Peng, "Nanoporous nickel-copper-phosphorus amorphous alloy film for methanol electro-oxidation in alkaline medium," *Electrochim. Acta*, vol. 154, pp. 54–62, 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2014.12.055.
- [171] G. Sonia Theres, G. Velayutham, P. Santhana Krishnan, and K. Shanthi, "Synergistic impact of Ni–Cu hybrid oxides deposited on ordered mesoporous carbon scaffolds as non-noble catalyst for methanol oxidation," *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 2, pp. 1502–1519, 2019, doi: 10.1007/s10853-018-2884-1.
- [172] Y. H. Mao, C. Y. Chen, J. X. Fu, T. Y. Lai, F. H. Lu, and Y. C. Tsai, "Electrodeposition of nickel-copper on titanium nitride for methanol electrooxidation," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 350, pp. 949–953, 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.03.048.

- [173] W. Wang, R. Li, X. Hua, and R. Zhang, "Methanol electrooxidation on glassy carbon electrode modified with bimetallic Ni(II)Co(II)salen complexes encapsulated in mesoporous zeolite A," *Electrochim. Acta*, vol. 163, pp. 48–56, 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.02.128.
- [174] H. Javan, E. Asghari, and H. Ashassi-Sorkhabi, "Design of new anodic bimetallic nanocatalyst composed of Ni–Cu supported by reduced carbon quantum dots for the methanol oxidation reaction," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 115, no. January, p. 108348, 2021, doi: 10.1016/j.diamond.2021.108348.
- [175] D. Wu, W. Zhang, and D. Cheng, "Facile synthesis of Cu / NiCu electrocatalysts integrating alloy, core-shell and one-dimensional," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 23, pp. 19843–19851, 2017.
- [176] Y. An, H. Ijaz, M. Huang, J. Qu, and S. Hu, "The one-pot synthesis of CuNi nanoparticles with a Ni-rich surface for the electrocatalytic methanol oxidation reaction," *Dalt. Trans.*, vol. 49, no. 5, pp. 1646–1651, 2020, doi: 10.1039/c9dt04661e.
- [177] E. Urbańczyk, M. Wala, A. Blacha-Grzechnik, A. Stolarczyk, A. Maciej, and W. Simka, "Electrocatalytic methanol oxidation using Ni–Co–graphene composite electrodes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 66, pp. 33272–33286, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.07.162.
- [178] R. M. Abdel Hameed and S. S. Medany, "Enhanced electrocatalytic activity of NiO nanoparticles supported on graphite planes towards urea electro-oxidation in NaOH solution," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 38, pp. 24117–24130, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.236.
- [179] M. Mazloun-Ardakani, M. Yavari, and A. Khoshroo, "Titanium dioxide nanofibers decorated nickel nanoparticles as effective electrocatalyst for urea oxidation," *Anal. Bioanal. Chem. Res.*, vol. 6, no. 1, pp. 183–193, 2019.
- [180] E. Urbańczyk, A. Maciej, and W. Simka, "Electrocatalytic properties of Co decorated graphene and graphene oxide for small organic molecules oxidation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 13, pp. 1769–1783, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.036.
- [181] X. Cui *et al.*, "Electrochemical Fabrication of Porous Ni 0.5 Co 0.5 Alloy Film and Its Enhanced Electrocatalytic Activity towards Methanol Oxidation," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 14, pp. F1415–F1424, 2015, doi: 10.1149/2.0401514jes.

- [182] W. J. Hainan Sun, Jiapeng Liu, Gao Chen, Hyunseung Kim, Sangwoo Kim, Zhiwei Hu, Jin-Ming Chen, Shu-Chih Haw, Francesco Ciucci, "Hierarchical Structure of CuO Nanowires Decorated with Ni(OH)₂ Supported on Cu Foam for Hydrogen Production via Urea Electrocatalysis," *Small Methods*, vol. 6, no. 2101017, 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/smt.202101017>.
- [183] A. Y. Faid, A. O. Barnett, F. Seland, and S. Sunde, "NiCu mixed metal oxide catalyst for alkaline hydrogen evolution in anion exchange membrane water electrolysis," *Electrochim. Acta*, vol. 371, no. 137837, 2021, doi: [10.1016/j.electacta.2021.137837](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137837).
- [184] M. R. Rizk, M. G. Abd El-Moghny, A. Mazhar, M. S. El-Deab, and B. E. El-Anadouli, "Dual-functioning porous catalysts: robust electro-oxidation of small organic molecules and water electrolysis using bimetallic Ni/Cu foams," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 5, no. 4, pp. 986–994, 2021, doi: [10.1039/d0se01835j](https://doi.org/10.1039/d0se01835j).
- [185] R. A. Raimundo *et al.*, "Fe_{0.5}Co_{0.5}-Co_{1.15}Fe_{1.15}O₄/carbon composite nanofibers prepared by solution blow spinning: Structure, morphology, Mössbauer spectroscopy, and application as catalysts for electrochemical water oxidation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 60, pp. 25266–25279, Jul. 2022, doi: [10.1016/j.ijhydene.2022.05.253](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.253).
- [186] J. Niu *et al.*, "Ultraprapid synthesis Ni-Cu bifunctional electrocatalyst by self-etching electrodeposition for high-performance water splitting reaction," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 561, no. April, p. 150030, 2021, doi: [10.1016/j.apsusc.2021.150030](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150030).
- [187] Y. Zheng *et al.*, "Three-dimensional NiCu layered double hydroxide nanosheets array on carbon cloth for enhanced oxygen evolution," *Electrochim. Acta*, vol. 282, pp. 735–742, 2018, doi: [10.1016/j.electacta.2018.06.113](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.113).
- [188] Y. Ding, X. Du, and X. Zhang, "Rose-like Cu-doped Ni₃S₂ nanoflowers decorated with thin NiFe LDH nanosheets for high-efficiency overall water and urea electrolysis," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 584, no. December 2021, p. 152622, 2022, doi: [10.1016/j.apsusc.2022.152622](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152622).
- [189] S. Gopi, A. M. Al-Mohaimeed, W. A. Al-onazi, M. Soliman Elshikh, and K. Yun, "Metal organic framework-derived Ni-Cu bimetallic electrocatalyst for efficient oxygen evolution reaction," *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 33, no. 3, p. 101379, 2021, doi: [10.1016/j.jksus.2021.101379](https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101379).

- [190] A. V. Munde, B. B. Mulik, P. P. Chavan, and B. R. Sathe, "Hydrothermal Syntheses of NiO–GO Nanocomposite on 3D Nickel Foam as a Support for Pt Nanoparticles and its Superior Electrocatalytic Activity Towards Methanol Oxidation," *Electrochim. Acta*, vol. 349, no. 136386, 2020, doi: 10.1002/elan.201800793.
- [191] A. V. Munde, B. B. Mulik, P. P. Chavan, and B. R. Sathe, "Enhanced electrocatalytic activity towards urea oxidation on Ni nanoparticle decorated graphene oxide nanocomposite," *Electrochim. Acta*, vol. 349, no. 136386, 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.136386.
- [192] J. Xie *et al.*, "Copper-incorporated hierarchical wire-on-sheet α -Ni(OH)₂ nanoarrays as robust trifunctional catalysts for synergistic hydrogen generation and urea oxidation," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 22, pp. 13577–13584, 2019, doi: 10.1039/c9ta02891a.
- [193] Y. Wang, N. Chen, X. Du, X. Han, and X. Zhang, "Transition metal atoms M (M = Mn, Fe, Cu, Zn) doped nickel-cobalt sulfides on the Ni foam for efficient oxygen evolution reaction and urea oxidation reaction," *J. Alloys Compd.*, vol. 893, p. 162269, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.162269.
- [194] Q. Li, X. Li, J. Gu, Y. Li, Z. Tian, and H. Pang, "Porous rod-like Ni₂P/Ni assemblies for enhanced urea electrooxidation," *Nano Res.*, vol. 14, no. 5, pp. 1405–1412, 2021, doi: 10.1007/s12274-020-3190-1.
- [195] T. Q. N. Tran, B. J. Park, W. H. Yun, T. N. Duong, and H. H. Yoon, "Metal–organic framework–derived Ni@C and NiO@C as anode catalysts for urea fuel cells," *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1038/s41598-019-57139-7.
- [196] S. Wang, P. Xu, J. Tian, Z. Liu, and L. Feng, "Phase structure tuning of graphene supported Ni–NiO Nanoparticles for enhanced urea oxidation performance," *Electrochim. Acta*, vol. 370, no. 137755, 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.137755.
- [197] X. Du, Z. Dai, Y. Wang, X. Han, and X. Zhang, "Facile synthesis of MWO₄ (M=Co, Ni, Zn and Cu) nanoarrays for efficient urea oxidation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 14, pp. 8875–8882, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.12.244.
- [198] Z. Zhang, J. Yang, J. Liu, Z. Gu, and X. Yan, "Sulfur-doped NiCo carbonate hydroxide with surface sulfate groups for highly enhanced electro-oxidation of urea," *Electrochim. Acta*, vol. 426, p. 140792, 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2022.140792.

- [199] J. Tian, C. Cao, Y. He, M. I. Khan, X. T. Wu, and Q. L. Zhu, "Engineering hierarchical quaternary superstructure of an integrated MOF-derived electrode for boosting urea electrooxidation assisted water electrolysis," *Green Energy Environ.*, 2022, doi: 10.1016/j.gee.2022.05.001.
- [200] T. Yu *et al.*, "Boosting urea-assisted water splitting by constructing sphere-flower-like NiSe₂-NiMoO₄ heterostructure," *Chem. Eng. J.*, vol. 449, p. 137791, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.CEJ.2022.137791.
- [201] Y. Zhou *et al.*, "Surface reconstruction and charge distribution enabling Ni/W₅N₄ Mott-Schottky heterojunction bifunctional electrocatalyst for efficient urea-assisted water electrolysis at a large current density," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 323, no. 122168, Apr. 2023, doi: 10.1016/J.APCATB.2022.122168.
- [202] M. Pan *et al.*, "Ni modified Co₂VO₄ heterojunction with poor/rich-electron structure for overall urea-rich wastewater oxidation," *Chem. Eng. J.*, vol. 435, no. 134986, May 2022, doi: 10.1016/J.CEJ.2022.134986.
- [203] G. Qian, J. Chen, W. Jiang, T. Yu, K. Tan, and S. Yin, "Strong electronic coupling of CoNi and N-doped-carbon for efficient urea-assisted H₂ production at a large current density," *Carbon Energy*, vol. e368, 2023, doi: 10.1002/cey2.368.
- [204] G. Qian *et al.*, "Pyridinic-N doping carbon layers coupled with tensile strain of FeNi alloy for activating water and urea oxidation," *Green Energy Environ.*, May 2022, doi: 10.1016/j.gee.2022.04.006.
- [205] X. Zhuo *et al.*, "Crystalline-Amorphous Ni₃S₂-NiMoO₄Heterostructure for Durable Urea Electrolysis-Assisted Hydrogen Production at High Current Density," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, no. 41, pp. 46481–46490, 2022, doi: 10.1021/acscami.2c11238.
- [206] X. Chi, L. Gao, Y. Zhang, X. Zhang, and T. Hu, "Nickel nanocrystals anchored nitrogen-doped carbon derived from eggshell membrane as an efficient catalyst for the electrocatalytic oxidation of urea," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 609, no. 155457, 2023, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.155457.
- [207] R. P. Forslund, J. T. Mefford, W. G. Hardin, C. T. Alexander, K. P. Johnston, and K. J. Stevenson, "Nanostructured LaNiO₃ Perovskite Electrocatalyst for Enhanced Urea Oxidation," *ACS Catal.*, vol. 6, no. 8, pp. 5044–5051, 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b00487.

- [208] K. Ye, G. Wang, D. Cao, and G. Wang, *Recent Advances in the Electro-Oxidation of Urea for Direct Urea Fuel Cell and Urea Electrolysis*, vol. 376, no. 42. 2018. doi: 10.1007/s41061-018-0219-y.
- [209] N. Wu, X. Zhang, R. Guo, M. Ma, Y. Zhang, and T. Hu, "Nickel nanocrystal/sulfur-doped carbon composites as efficient and stable electrocatalysts for urea oxidation reaction," *J. Alloys Compd.*, vol. 903, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.163916.
- [210] Y. Holade *et al.*, "Recent advances in the electrooxidation of biomass-based organic molecules for energy, chemicals and hydrogen production," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 10, pp. 3071–3112, 2020, doi: 10.1039/c9cy02446h.
- [211] Z. Jiang *et al.*, "Construction of NiS/Ni₃S₄ heteronanorod arrays in graphitized carbonized wood frameworks as versatile catalysts for efficient urea-assisted water splitting," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 626, pp. 848–857, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.JCIS.2022.07.010.
- [212] C. B. Sun, M. W. Guo, S. S. Siwal, and Q. B. Zhang, "Efficient hydrogen production via urea electrolysis with cobalt doped nickel hydroxide-riched hybrid films: Cobalt doping effect and mechanism aspect," *J. Catal.*, vol. 381, pp. 454–461, 2020, doi: 10.1016/j.jcat.2019.11.034.
- [213] C. Chen *et al.*, "Urea-oxidation-assisted electrochemical water splitting for hydrogen production on a bifunctional heterostructure transition metal phosphides combining metal–organic frameworks," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 628, pp. 1008–1018, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.JCIS.2022.08.127.
- [214] W. Xu *et al.*, "Bell-shaped RuFe/Ni₅P₄ for efficient urea-assisted electrolytic hydrogen production," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 6, pp. 4153–4159, Aug. 2022, doi: 10.1039/D2SE00984F.
- [215] D. Yang, L. Yang, L. Zhong, X. Yu, and L. Feng, "Urea electro-oxidation efficiently catalyzed by nickel-molybdenum oxide nanorods," *Electrochim. Acta*, vol. 295, 2019.
- [216] K. Ye, D. Zhang, F. Guo, K. Cheng, G. Wang, and D. Cao, "Highly porous nickel@carbon sponge as a novel type of three-dimensional anode with low cost for high catalytic performance of urea electro-oxidation in alkaline medium," *J. Power Sources*, vol. 283, pp. 408–415, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.149.

- [217] J. Li, J. Zhang, and J. H. Yang, "Research progress and applications of nickel-based catalysts for electrooxidation of urea," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 12, pp. 7693–7712, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.12.099.
- [218] N. Hussain, M. A. Abdelkareem, H. Alawadhi, A. Alaswad, and E. T. Sayed, "Two dimensional Cu based nanocomposite materials for direct urea fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, pp. 6051–6060, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.293.
- [219] X. Wu *et al.*, "Morphology-Controllable Synthesis of Zn-Co-Mixed Sulfide Nanostructures on Carbon Fiber Paper Toward Efficient Rechargeable Zinc-Air Batteries and Water Electrolysis," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 14, pp. 12574–12583, 2017, doi: 10.1021/acsami.6b16602.
- [220] and S. Z. Q. Sheng Chen, Jingjing Duan, Anthony Vasileff, "Size Fractionation of Two-Dimensional Sub-Nanometer Thin Manganese Dioxide Crystals towards Superior Urea Electrocatalytic Conversion," *Angew. Chem. Int.*, vol. 55, no. 3804, 2016.
- [221] Z. Wen, H. Shen, Y. Li, Z. Wang, G. Wang, and K. Cen, "Experimental Study on the NO_x Removal by Scrubbing with Urea–H₂O₂ Solution after NO Partial Preoxidation," *Energy and Fuels*, vol. 33, pp. 6600–6605, 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b01184.
- [222] M. P. Salinas-Quezada, D. A. Crespo-Yapur, A. Cano-Marquez, and M. Videa, "Electrocatalytic Activity of Galvanostatically Deposited Ni Thin Films for Methanol Electrooxidation," *Fuel Cells*, vol. 19, no. 5, pp. 587–593, 2019, doi: 10.1002/fuce.201900022.
- [223] M. Jafarian, R. B. Moghaddam, M. G. Mahjani, and F. Gobal, "Electro-catalytic oxidation of methanol on a Ni-Cu alloy in alkaline medium," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 36, no. 8, pp. 913–918, 2006, doi: 10.1007/s10800-006-9155-6.
- [224] N. Hoque *et al.*, "Cu(OH)₂-Ni(OH)₂ engulfed by zeolite-Y hydroxyl nest and multiwalled carbon nanotube for effective methanol oxidation reaction," *Electrochim. Acta*, vol. 397, no. 139313, 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.139313.
- [225] I. S. Pieta *et al.*, "Electrocatalytic methanol oxidation over Cu, Ni and bimetallic Cu-Ni nanoparticles supported on graphitic carbon nitride," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 244, no. October 2018, pp. 272–283, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.10.072.

- [226] M. A. Sheikh-Mohseni, V. Hassanzadeh, and B. Habibi, "Reduced graphene oxide supported bimetallic Ni–Co nanoparticles composite as an electrocatalyst for oxidation of methanol," *Solid State Sci.*, vol. 98, no. 106022, 2019, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.106022.
- [227] T. Rostami, M. Jafarian, S. Miandari, M. G. Mahjani, and F. Gopal, "Synergistic effect of cobalt and copper on a nickel-based modified graphite electrode during methanol electro-oxidation in NaOH solution," *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 36, no. 11, pp. 1867–1874, 2015, doi: 10.1016/S1872-2067(15)60959-7.
- [228] S. Samanta, K. Bhunia, D. Pradhan, B. Satpati, and R. Srivastava, "Ni and Cu ion-exchanged nanostructured mesoporous zeolite: A noble metal free, efficient, and durable electrocatalyst for alkaline methanol oxidation reaction," *Mater. Today Energy*, vol. 8, pp. 45–56, 2018, doi: 10.1016/j.mtener.2018.02.007.
- [229] T. Noor, N. Zaman, H. Nasir, N. Iqbal, and Z. Hussain, "Electro catalytic study of NiO-MOF/rGO composites for methanol oxidation reaction," *Electrochim. Acta*, vol. 307, pp. 1–12, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.03.116.
- [230] K. Zhang *et al.*, "Interface engineering of Ni/NiO heterostructures with abundant catalytic active sites for enhanced methanol oxidation electrocatalysis," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 630, pp. 570–579, 2023, doi: 10.1016/j.jcis.2022.10.057.
- [231] C. V. S. Almeida, G. Tremiliosi-Filho, K. I. B. Eguiluz, and G. R. Salazar-Banda, "Improved ethanol electro-oxidation at Ni@Pd/C and Ni@PdRh/C core–shell catalysts," *J. Catal.*, vol. 391, pp. 175–189, 2020, doi: 10.1016/j.jcat.2020.08.024.
- [232] K. Rahmani and B. Habibi, "NiCo alloy nanoparticles electrodeposited on an electrochemically reduced nitrogen-doped graphene oxide/carbon-ceramic electrode: A low cost electrocatalyst towards methanol and ethanol oxidation," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 58, pp. 34050–34064, 2019, doi: 10.1039/c9ra06290d.
- [233] M. Ghalkhani, R. A. Mirzaie, A. Banimostafa, E. Sohoul, and E. Hashemi, "Electrosynthesis of ternary nonprecious Ni, Cu, Fe oxide nanostructure as efficient electrocatalyst for ethanol electro-oxidation: Design strategy and electrochemical performance," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2022, doi: doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.309.

- [234] J. Yu, Y. Ni, and M. Zhai, "Simple solution-combustion synthesis of Ni-NiO@C nanocomposites with highly electrocatalytic activity for methanol oxidation," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 112, no. May 2017, pp. 119–126, 2018, doi: 10.1016/j.jpccs.2017.09.022.
- [235] Y. Zheng, X. Wan, X. Cheng, K. Cheng, Z. Liu, and Z. Dai, "Advanced catalytic materials for ethanol oxidation in direct ethanol fuel cells," *Catalysts*, vol. 10, no. 2, 2020, doi: 10.3390/catal10020166.
- [236] Z. Deng, Q. Yi, Y. Zhang, and H. Nie, "NiCo/C-N/CNT composite catalysts for electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 803, pp. 95–103, 2017, doi: 10.1016/j.jelechem.2017.09.025.
- [237] H. B. Hassan and Z. A. Hamid, "Electrodeposited Ni-Cr₂O₃ nanocomposite anodes for ethanol electrooxidation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 8, pp. 5117–5127, 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.024.
- [238] D. R. Lycke and E. L. Gyenge, "Electrochemically assisted organosol method for Pt-Sn nanoparticle synthesis and in situ deposition on graphite felt support: Extended reaction zone anodes for direct ethanol fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 13, pp. 4287–4298, 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2006.11.049.

7. Dorobek naukowy

Publikacje związane z tematyką rozprawy doktorskiej

1. Marta Wala; Agata Blacha–Grzechnik; Agnieszka Stolarczyk; Sylwia Bajkacz; Piotr Dydo; Wojciech Simka; ***Unexpected electrochemical oxidation of urea on a new NiCuGO composite catalyst***; International Journal of Hydrogen Energy; **2023**; zaakceptowano; 140 pkt MEiN; **IF = 7,139**
2. Marta Wala, Magdalena Szewczyk, Katarzyna Leśniak-Ziółkowska, Alicja Kazek-Kęsik, Wojciech Simka, ***Preparation of NiCuGO composite and investigation of its electrocatalytic properties in methanol oxidation***; Electrochimica Acta; **2022**; 425; 140743; 100 pkt MEiN; **IF = 7,336**
3. Marta Wala; Wojciech Simka; ***Effect of Anode Material on Electrochemical Oxidation of Low Molecular Weight Alcohols—A Review***; Molecules; **2021**; 26; 2144; 100 pkt MEiN; **IF = 4,927**

Pozostałe publikacje naukowe

1. Oktawian Bialas; Augustine N.S. Appiah; Marta Wala; Anil Kunwar; Anna Woźniak; Paweł M. Nuckowski; Wojciech Simka; Peter Råback; Marcin Adamiak, ***Laser assisted fabrication of mechanochemically robust Ti3Au intermetallic at Au-Ti interface***; Engineering Science and Technology, an International Journal ; **2023**; 42; 101413; 100 pkt MEiN; **IF = 5,155**
2. Marta Wala; Dorota Łubiarz; Natalia Waloszczyk; Wojciech Simka; ***Plasma Electrolytic Oxidation of Titanium in Ni and Cu Hydroxide Suspensions towards Preparation of Electrocatalysts for Urea Oxidation***; Materials; **2023**; 16; 2191; 140 pkt MEiN; **IF = 3,748**
3. Vladlens Grebņevs, Katarzyna Leśniak-Ziółkowska, Marta Wala, Mateusz Dulski, Şahin Altundal, Aleksandrs Dutovs, Līga Avotiņa, Donāts Erts, Roman Viter, Arturs Vīksna, Wojciech Simka, ***Modification of physicochemical properties and bioactivity of oxide coatings formed on Ti substrates via plasma electrolytic oxidation in crystalline and amorphous calcium phosphate particle suspensions***; Applied Surface Science; **2022**; 598; 153793; 140 pkt MEiN; **IF = 7,392**

4. Alicja Kazek-Kęsik; Agata Jakóbiak-Kolon; Sebastian Student; Monika Śmiga-Matuszowicz; Marta Wala; Marek Lubak; Małgorzata Krok-Borkowicz; Wojciech Simka; ***Sr₃(PO₄)₂ particles as a factor for the formation of functional coating on titanium implant***; Journal of Materials Research and Technology; **2022**; 16; 1560-1570; 100 pkt MEiN; **IF = 6,267**
5. Ewelina Urbańczyk; Marta Wala; Agata Blacha-Grzechnik; Agnieszka Stolarczyk; Artur Maciej; Wojciech Simka; ***Electrocatalytic methanol oxidation using Ni-Co-graphene composite electrodes***; International Journal of Hydrogen Energy; **2021**; 46; 33272-33286; 140 pkt MEiN; **IF = 7,139**
6. Maciej Sowa; Marta Wala; Agata Blacha-Grzechnik; Artur Maciej; Alicja Kazek-Kęsik; Agnieszka Stolarczyk; Wojciech Simka; ***Corrosion Inhibitor-Modified Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on 6061 Aluminum Alloy***; Materials; **2021**; 14; 619; 140 pkt MEiN; **IF = 3,748**
7. Mateusz Dulski; Robert Gawecki; Sławomir Sułowicz; Michał Cichomski; Alicja Kazek-Kęsik; Marta Wala; Katarzyna Leśniak-Ziółkowska; Wojciech Simka; Anna Mrozek-Wilczkiewicz; Magdalena Gawęda; Maciej Sitarz, Karolina Dudek; ***Key Properties of a Bioactive Ag-SiO₂/TiO₂ Coating on NiTi Shape Memory Alloy as Necessary at the Development of a New Class of Biomedical Materials***; International Journal of Molecular Sciences; **2021**; 22; 507; 140 pkt MEiN; **IF = 6.208**

Wystąpienia konferencyjne związane z tematyką rozprawy doktorskiej

1. Marta Wala, Katarzyna Leśniak – Ziółkowska, Alicja Kazek – Kęsik, Sylwia Bajkacz, Piotr Dydo, Wojciech Simka; **„Easy, One-pot Preparation of the NiCu-Graphene Oxide Catalyst Using Electrodeposition and its Activity Towards Electrooxidation of Urea”**; międzynarodowa konferencja IEEE NAP (Nanomaterials: Applications and Properties, 11-16.09.2022, Kraków, Polska); **Komunikat ustny**; Wyróżnienie dla najlepszej prezentacji (Best Presentation Award)
2. Marta Wala, Katarzyna Leśniak – Ziółkowska, Alicja Kazek – Kęsik, Wojciech Simka; **„Simple preparation of NiCuFe catalytic powder and its electrocatalytic properties towards urea oxidation”**; 16th Freiberg Colloquium of Young Researchers (06-11.06.2022, Freiberg, Niemcy); **Komunikat ustny**

3. Marta Wala, Katarzyna Leśniak – Ziółkowska, Alicja Kazek – Kęsik, Agata Blacha Grzechnik, Agnieszka Stolarczyk, Wojciech Simka; „**Influence of Carbon Nanocompounds on Catalytic Activity of NiCu Catalyst Towards Urea Oxidation**”; międzynarodowa konferencja IEEE NAP (Nanomaterials: Applications and Properties, 05-11.09.2021, Odessa, Ukraina); **Komunikat ustny**
4. Marta Wala, Katarzyna Leśniak – Ziółkowska, Alicja Kazek -Kęsik, Ekaterina G. Komarova, Mariya B. Sedelnikova, Yurii P. Sharkeev, Wojciech Simka; „ **Preparation of NiCuGO composites and investigation of their electrocatalytic properties towards simple alcohols oxidation**”; międzynarodowa konferencja ISSIS (International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface, 06-09.06.2021, Kraków, Polska); **Poster**
5. Marta Wala, Wojciech Simka; „ **Electrocatalytic properties of NiCuGO composite**”; międzynarodowa konferencja GSSAE (Graduate Student Symposium on Advantageous Electrochemistry, 10-11.09.2020, Warszawa, Polska); **Komunikat ustny**

Pozostałe wystąpienia konferencyjne

1. Marta Wala, Aleksander Olesiński, Piotr Jeleń, Maciej Bik, Maciej Sowa, Wojciech Simka; „**Superior Corrosion Resistance of the Oxide Coatings Produced by Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminium and Magnesium Alloys Modified by Selected Corrosion Inhibitors**”; międzynarodowa konferencja IEEE NAP (Nanomaterials: Applications and Properties, 11-16.09.2022, Kraków, Polska); **Komunikat ustny**
2. Marta Wala, Maciej Sowa, Piotr Jeleń, Maciej Bik, Pavel Chulkin, Magdalena Stec, Wojciech Simka; „ **Construction of a DC + AC plasma electrolytic oxidation sequence towards lower energy consumption and better quality coatings on aluminium alloys**”; międzynarodowa konferencja Eurocorr (20-24.09.2021, konferencja wirtualna); **Komunikat ustny**
3. Marta Wala, Maciej Sowa; „**Funkcjonalizacja warstw tlenkowych na stopie glinu inhibitorami korozji metodą plazmowego utleniania elektrochemicznego**”; międzynarodowa konferencja Polskiego Towarzystwa Galwanotechnicznego i Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Mechaniki Precyzyjnej pt. „Innowacyjność i rozwój w galwanotechnice” (01.09.2021, Warszawa, Polska); **Komunikat ustny**