

AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA W KRAKOWIE

WYDZIAŁ METALI NIEŻELAZNYCH

**WYDZIELANIE WODORU NA STOPACH  
KOBALTOWYCH OSADZANYCH  
ELEKTROLITYCZNIE W OBECNOŚCI  
POLA MAGNETYCZNEGO**

**Piotr Żabiński**

**Kraków 2013**

Wydawnictwo Naukowe  
AKPAIT

**Recenzent**

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Fitzner (AGH)

© Copyright by Akademia Górniczo-Hutnicza, 2013

*Printed in Poland*

**ISBN 978-83-63663-23-0**



Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków  
tel./fax (012) 280-71-51; [www.akapit.krakow.pl](http://www.akapit.krakow.pl)  
e-mail: [wn@akapit.krakow.pl](mailto:wn@akapit.krakow.pl)

## Spis treści

Streszczenie.....	7
Abstract .....	9
1. Wstęp.....	11
1.1. Prądowe osadzanie stopów.....	12
1.2. Pole magnetyczne.....	19
1.3. Stopy na osnowie kobaltu .....	29
1.4. Wydzielanie wodoru .....	33
1.5. Elektrokataliza.....	39
1.6. Cel i teza pracy.....	43
2. Część eksperymentalna.....	45
2.1. Układ pomiarowy.....	45
2.2. Stopy Co-Mo i Co-Mo-C .....	48
2.2.1. Stopy Co-Mo .....	48
2.2.2. Struktura stopów Co-Mo.....	54
2.2.3. Wpływ zawartości molibdenu na własności katalityczne stopów Co-Mo.....	57
2.2.4. Stopy Co-Mo-C .....	60
2.3. Stopy Co-W i Co-W-C.....	67
2.3.1. Stopy Co-W .....	67
2.3.2. Stopy Co-W-C .....	82
3. Dyskusja .....	95
4. Wnioski.....	101
5. Literatura.....	103

## Streszczenie

Kontrolowanie procesu otrzymywania materiałów w skali nanometrycznej wzbudza olbrzymie zainteresowanie współczesnej inżynierii materiałowej. Wynika to przede wszystkim z możliwości otrzymania materiałów lub struktur cechujących się wyjątkowymi właściwościami. Alternatywną w stosunku do stosowanych obecnie metod otrzymywania cienkich powłok metalicznych jest metoda elektrolitycznego osadzania z roztworów wodnych.

Celem przedstawianej pracy jest opracowanie metody otrzymywania warstewek stopów nanokrystalicznych i amorficznych charakteryzujących się wysoką aktywnością katalityczną w procesie wydzielania wodoru. Dotychczas strukturą otrzymywanych stopów dwu- (Co-Mo i Co-W) i trójskładnikowych (Co-Mo-C i Co-W-C) metali z grupy żelazowców udało się sterować poprzez zmiany parametrów elektrolizy. W pracy podjęto próbę określenia zmiany w strukturze, morfologii i składzie otrzymywanego osadu elektrodowego w obecności zewnętrznego pola magnetycznego oraz ewentualne zmiany własności elektrokatalitycznych tak otrzymanych próbek.

Pole magnetyczne (B) wpływa na proces elektrolitycznego osadzania metali i stopów. Przez przyłożenie dodatkowego, zewnętrznego pola magnetycznego można się spodziewać uzyskania nowych rodzajów materiałów o potencjalnie szerokim zastosowaniu.

Rozmiar ziaren osadu katodowego jest funkcją szybkości zarodkowania i szybkości wzrostu zarodków kryształów. Efekt magnetohydrodynamiczny (MHD) powoduje zmniejszenie grubości warstwy dyfuzyjnej, co prowadzi do wzrostu gradientu stężenia jonów. Dodatkowa konwekcja wzbudzana przez efekt magnetohydrodynamiczny wpływa na morfologię powierzchni otrzymywanych na drodze elektrochemicznej stopów.

Cel naukowy podjętych badań wiąże się z próbą odpowiedzi na pytania o wpływ pola magnetycznego na podstawowe procesy elektrochemiczne (transport masy, kinetyka reakcji elektrodowych, struktura osadów elektrodowych, wydzielanie gazów). Cel aplikacyjny badań jest związany z zastosowaniem pola magnetycznego do kontroli szybkości wzrostu, składu oraz homogeniczności stopów otrzymywanych metodą elektrochemiczną. Rezultatem badań jest wyznaczenie warunków elektrolitycznego osadzania warstewek dwu i trójskładnikowych stopów żelazowców odznaczających się znakomitymi własnościami elektrokatalitycznymi.

Przedstawione badania eksperymentalne obejmują katodowe osadzanie stopów kobaltowych w warunkach galwanostatycznych. Przebadano wpływ paramet-

trów elektrolizy, na jakość i skład otrzymywanego osadu. Podjęto również próbę określenia zmian właściwości katalitycznych osadzanych stopów w zależności od ich składu, struktury oraz morfologii powierzchni. Do osadzania powłok stopowych wykorzystano specjalnie skonstruowane tory pomiarowe umożliwiające prowadzenie elektrolizy w warunkach galwanostatycznych z zastosowaniem pola magnetycznego skierowanego prostopadle i równoległe w stosunku do powierzchni podkładki katodowej. Aby uzyskać pożądane właściwości stopów zastosowano zewnętrzne pole magnetyczne skierowane równoległe do powierzchni podkładki katodowej oraz elektrolit zawierający argininę jako źródło węgla i sól pierwiastka tworzącego stop (Mo lub W).

W prezentowanej pracy wykazano, że zastosowanie zewnętrznego pola magnetycznego podczas osadzania stopów wpłynęło dodatnio na morfologię stopów kobaltu oraz ich właściwości elektrokatalityczne. Dodatkowo, stosowane pole magnetyczne prowadziło do szybszej desorpcji bąbelków wodoru powodując zmniejszenie mikropęknięć w osadzie katodowym. Przy wysokich zawartościach węgla w osadzie katodowym i strukturze amorficznej, aktywność w procesie wydzielania wodoru była wysoka, a rozładowanie protonu było tak szybkie, że najwolniejszym etapem procesu była rekombinacja atomów wodoru.

## Abstract

The control of material deposition in nanometric scale is one of the leading targets of current material engineering. This is because of possibility to obtain new classes of materials or structures with extraordinary properties. Alternative method from current ones of metal thin layers synthesis is the electrodeposition from simple salt solutions.

The aim of the present work is to develop new method of alloy thin layer deposition with nanocrystalline and amorphous structure. Those alloys show also high activity for hydrogen evolution. We are able to modify the structure of binary (Co-Mo and Co-W) and ternary (Co-Mo-C and Co-W-C) alloys of iron group metals by simply changing the electrolysis parameters. The aim of the research was to determine changes in structure, morphology and composition of alloys deposited with superimposed magnetic field.

The magnetic forces generated by the passage of the current and the superimposed magnetic field create additional convection which affect the morphology of the deposits. Thus, by using a magnetic field one can expect obtaining alloys with the physical properties allowing to use them for new applications. In theory, the size of grain of the deposits is a function of speeds of nucleation and growth of the nucleus; the more numerous nucleuses are, the lower size of grain is. A magnetic field applied parallel to the surface of the electrode generates a convection of the electrolyte; it results in a laminar flow on the surface of the electrode which reduces the diffusion layer and increases the concentrations gradients. This results in change of the size of the grains and thus it can also influence the texture and formation of various phases of the deposits. These various effects can be caused at the same time by the above mentioned convection but also by the magnetic properties: when the field is superimposed the growth in the direction of easier magnetization appears. During proposed project execution, we will try to find the correlations between the structure and the morphology of a iron group alloy deposit.

The aim of research is to determine the conditions of electrodeposition of thin layers of alloys having good mechanical properties (weak internal tensions, high adherence of the deposits to the substrates). We will also try to determine the influence of MHD effect and other deposition conditions (composition of the bath, potential or current applied...) on the composition of alloy, size of grain, brightness, plasticity, etc. Also, the influence of a magnetic field applied parallel or perpendicular to the electrode on the hydrogen evolution reaction (HER) during the deposition of iron group metals and alloys will be searched.

Presented work shows that superimposing of external magnetic field leads to improvement of cobalt alloys morphology and electrocatalytic properties. Additionally magnetic field leads to faster desorption of hydrogen bubbles from the electrode surface and by this way to decrease of micro cracks in alloy later. With high carbon content and amorphous structure the activity for hydrogen evolution was so high that rate determining step was recombination of adsorbed hydrogen atoms.