

BADANIE ELEKTROCHEMICZNEJ ABSORPCJI WODORU W PALLADZIE I JEGO STOPACH PRZY UŻYCIU ELEKTROD O OGRANICZONEJ OBJĘTOŚCI

STUDY ON ELECTROCHEMICAL ABSORPTION OF
HYDROGEN IN PALLADIUM AND ITS ALLOYS USING
LIMITED VOLUME ELECTRODES

Mariusz Łukaszewski*, Michał Grdeń

*Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: maluk@chem.uw.edu.pl

Praca dedykowana Profesorowi Andrzejowi A. Czerwińskiemu
(Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego)
z okazji 70-tej rocznicy Jego urodzin

Abstract

Wprowadzenie

1. Elektrody palladowe o ograniczonej objętości
2. Badania ilości wodoru zaabsorbowanego w palladzie w funkcji potencjału elektrody
3. Badania wpływu grubości warstwy na ilość zaabsorbowanego wodoru
4. Zastosowanie LVE do badań stopów palladu
5. Badania wpływu temperatury na absorpcję wodoru w palladzie i jego stopach
6. Mechanizm elektrosorpcji wodoru w elektrodzie palladowej
7. Badania absorpcji wodoru i reakcji powierzchniowych
8. Badania z wykorzystaniem mikrowagi kwarcowej
9. Praktyczne aspekty badań z użyciem LVE

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Dr Mariusz Łukaszewski w roku 2001 ukończył Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. W 2006 r. obronił z wyróżnieniem pracę doktorską na tym wydziale. Był pracownikiem Instytutu Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego w Warszawie, Instytutu Chemii Fizycznej PAN oraz Wydziału Chemii UW. Specjalność: chemia fizyczna – elektrochemia. Zainteresowania naukowe: elektrochemiczne właściwości metali szlachetnych i ich stopów, absorpcja wodoru w palladzie i jego stopach, elektrochemiczne źródła energii, zastosowanie metod mikroskopowych i spektroskopowych do badań elektrod stałych.

Dr hab. Michał Grdeń w roku 1996 ukończył Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. W 2001 r. obronił pracę doktorską na tym wydziale, w 2013 r. uzyskał habilitację. Jest pracownikiem Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Specjalność: chemia fizyczna – elektrochemia. Zainteresowania naukowe: elektrochemia metali szlachetnych i nieszlachetnych oraz ich stopów, chemia jądrowa.

ABSTRACT

The review summarizes the results of the electrochemical studies on hydrogen absorption in Pd and Pd alloys prepared in the form of thin deposits on a hydrogen-neutral matrix. This kind of electrodes, called Limited Volume Electrodes (LVE), enables to limit and control the amount of absorbed hydrogen inside a Pd sample and makes it possible to study the process of hydrogen absorption under electrochemical conditions. The amount of absorbed hydrogen, phase transition potentials, hysteresis effect and the rate of hydrogen absorption/desorption can be determined using cyclic voltammetric, chronoamperometric and chronopotentiometric techniques. The mechanism of the interactions of hydrogen with Pd-LVE is presented. The influence of electrode potential, temperature and Pd layer thickness on the process of hydrogen absorption is discussed. The behavior of Pd alloys towards hydrogen is summarized. The interrelation between hydrogen absorption and surface processes is described. The examples of the use of LVE in applied electrochemistry are given.

Keywords: palladium, hydrogen absorption, limited volume electrodes, alloys

Słowa kluczowe: pallad, absorpcja wodoru, elektrody o ograniczonej objętości, stopy

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

CA	– chronoamperometria (ang. <i>chronoamperometry</i>)
CP	– chronopotencjometria (ang. <i>chronopotentiometry</i>)
CV	– chronowoltamperometria cykliczna (ang. <i>cyclic voltammetry</i>)
EQCM	– elektrochemiczna mikrowaga kwarcowa (ang. <i>electrochemical quartz crystal microbalance</i>)
LVE	– elektroda o ograniczonej objętości (ang. <i>limited volume electrode</i>)
OPD H	– wodór osadzony nadpotencjałowo (ang. <i>overpotentially deposited hydrogen</i>)
RHE	– elektroda wodorowa w roztworze badanym (ang. <i>reversible hydrogen electrode</i>)
RVC	– usieciowany węgiel szklisty (ang. <i>reticulated vitreous carbon</i>)
UPD H	– wodór osadzony podpotencjałowo (ang. <i>underpotentially deposited hydrogen</i>)

WPROWADZENIE

Pallad, obok platyny, rodu, rutenu, osmu i irydu, należy do grupy platynowców. Pierwiastki te są metalami szlachetnymi, odpornymi na działanie większości odczynników chemicznych. Wykazują one jednak bardzo dobre właściwości katalityczne, stanowiąc katalizatory wielu reakcji o dużym znaczeniu praktycznym [1]. W szczególności, metale te wykazują też właściwości elektrokatalityczne w takich reakcjach jak wydzielanie i redukcja tlenu, redukcja nadtlenu wodoru oraz wydzielanie i utlenianie wodoru, utlenianie tlenku węgla, kwasu mrówkowego, metanolu, etanolu, izopropanolu, glikolu etylenowego i glicerolu [2–14]. Z tego względu posiadają duże znaczenie jako materiały elektrodowe w chemicznych źródłach prądu, w tym w ogniwach paliwowych [15, 16].

Śród platynowców Pd jest jedynym metalem tej grupy zdolnym do absorpcji wodoru już w warunkach umiarkowanego ciśnienia tego gazu jak i na drodze reakcji elektrochemicznej [17]. W warunkach normalnych próbka Pd może maksymalnie pochłoniąć objętość gazowego wodoru ok. 850 razy większą od swojej własnej [1]. Pozostałe metale szlachetne nie pochłaniają w tych warunkach wodoru lub pochłaniają go dopiero pod ciśnieniem rzędu GPa [17, 18].

Zjawisko absorpcji wodoru w Pd odkrył 150 lat temu Graham [19]. Choć od tego czasu proces ten zaobserwowano w przypadku wielu innych metali i ich stopów, układ Pd-wodór wciąż zajmuje miejsce szczególne jako układ modelowy dla całej klasy materiałów chłonących wodór [17, 20].

Wodorki metaliczne znalazły szereg ważnych zastosowań praktycznych w wielu dziedzinach nauki i techniki, np. w powszechnie dostępnych odwracalnych ogniwach niklowo-wodorkowych (stosowanych też w samochodach o napędzie hybrydowym) [20–22]. Magazynowanie wodoru w postaci wodorków stwarza m.in. perspektywę bezpiecznego i wydajnego jego przechowywania, co jest kluczowe dla rozwoju i upowszechnienia energetyki wodorowej [23–25].

Badanie wpływu dodatku innych metali do Pd na właściwości absorpcyjne tych materiałów pozwala na lepsze zrozumienie zjawisk zachodzących w pozostałych metalach i stopach zdolnych do absorpcji wodoru. Możliwe jest prześledzenie wpływu takich parametrów jak struktura elektronowa, geometria sieci krystalicznej i różne właściwości materiałowe (np. właściwości elastyczne) na szereg parametrów opisujących proces absorpcji wodoru w tych układach, takich jak ilość pochłanianego wodoru w funkcji ciśnienia lub potencjału elektrody, szybkość wnikania i usuwania wodoru do/z metalu oraz funkcje termodynamiczne, tj. entalpię, entropię i entalpię swobodną tworzenia wodorków [17, 20, 21, 26–32].

Poznanie czynników wpływających na przebieg procesów sorpcji wodoru wewnątrz Pd jest więc istotne z punktu widzenia przetwarzania i przechowywania energii. Badania układów Pd-wodór i stopy Pd-wodór dostarczają danych pomocnych przy wykorzystaniu metali i stopów jako elementów różnego rodzaju aparatury (elektrody, membrany, katalizatory itd.), w których ma miejsce absorpcja wodoru. Zbadanie mechanizmu sorpcji wraz z czynnikami, które na ten proces wpływają, być

może wskazać odpowiedni kierunek w doborze składników do stopów stosowanych komercyjnie jako materiał elektrodowy w ogniwach wodorkowych i paliwowych lub materiał magazynujący wodór [20, 21].

Elektrochemiczne badania Pd i jego oddziaływań z wodorem mają zatem duże znaczenie zarówno w kontekście badań podstawowych jak i w aspekcie aplikacyjnym. Jest przy tym rzeczą zmienną, że pomimo długiej historii badań Pd wiele zjawisk zachodzących na/w tym metalu oraz jego stopach wciąż wymaga dalszych dociekań naukowych.

1. ELEKTRODY PALLADOWE O OGRANICZONEJ OBJĘTOŚCI

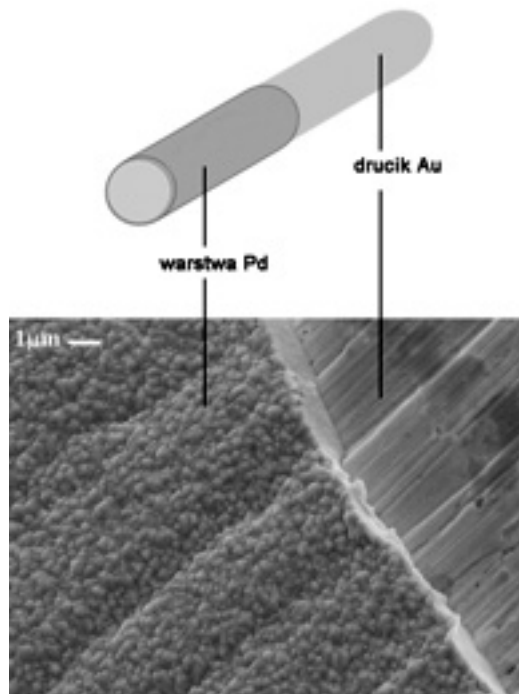
Elektrochemiczne nasycanie Pd wodorem stosował już Graham w swojej pionierskiej pracy [19]. Metoda elektrochemiczna posiada niewątpliwe zalety, gdyż umożliwia łatwą kontrolę potencjału elektrody a przez to pracę w zakresie potencjałów odpowiadającym szerokiemu zakresowi ciśnienia gazowego wodoru, a także pozwala na eksperymentowanie z bardzo małymi ilościami cennego pierwiastka. Z uwagi na szlachetny charakter Pd możliwe jest przeprowadzenie elektrochemicznej absorpcji/desorpcji wodoru tak, aby nie towarzyszyło tym procesom jednoczesne utlenianie powierzchni elektrody [20].

Zasadniczą wadą techniki elektrochemicznej jest jednak fakt, iż z uwagi na objętościowy charakter procesu absorpcji wodoru natężenia prądu płynące przez litą elektrodę Pd (np. w postaci drutu lub folii) są bardzo duże, co stwarza istotne trudności pomiarowe. Niemożliwe jest równoczesne badanie elektrochemiczne procesu absorpcji wodoru w próbce Pd o dużej objętości i innych reakcji elektrodowych, którym odpowiadają znacznie mniejsze wartości natężenia prądu, gdyż wkład pochodzący od absorpcji wodoru dominuje nad pozostałymi procesami. Ponadto całkowite i równomierne nasycenie makroskopowej próbki Pd wodorem wymaga bardzo długiego czasu, podobnie jak całkowite usunięcie z niej pochłoniętego wodoru.

Z powyższych powodów przez wiele lat badania absorpcji wodoru w Pd prowadzono głównie metodą nasycania z fazy gazowej lub z roztworów zawierających rozpuszczony wodór gazowy. Niewątpliwie eksperymenty te znacznie poszerzyły naszą wiedzę o układzie Pd-wodór i układach pokrewnych. Zbadano także właściwości absorpcyjne szeregu stopów Pd z innymi metalami. Wyniki tych badań podsumowano w licznych pracach [17, 26–33].

Renesans badań elektrochemicznych absorpcji wodoru w Pd datuje się na przełomie lat 80. i 90. XX wieku. Jednym ze stymulatorów tych badań stał się zapewne kontrowersyjny eksperyment „zimnej fuzji” w 1989 r [34]. Od tej pory nastąpiło znaczne zwiększenie liczby publikacji poświęconych elektrochemii Pd i procesowi elektrochemicznej absorpcji wodoru w tym metalu. Inną przyczyną takiego stanu rzeczy był też stały wzrost zainteresowania chemicznymi źródłami prądu, w tym ogniwami wodorkowymi i paliwowymi.

Czynnikiem, który umożliwił pełne wykorzystanie technik elektrochemicznych do badań absorpcji wodoru w Pd było opracowanie nowej metodyki eksperymentalnej w postaci elektrod o małej grubości warstwy metalu chłonnego wodoru. Zastosowanie cienkiej warstwy Pd pozwoliło na ograniczenie natężenia prądów związanych z elektrosorpcją wodoru do wartości porównywalnych do tych, jakie związane są z procesami powierzchniowymi przebiegającymi na elektrodzie Pd. Umożliwiło także znaczące skrócenie czasu potrzebnego na zakończenie procesu absorpcji/desorpcji wodoru.



Rysunek 1. Schemat elektrody palladowej o ograniczonej objętości (Pd-LVE) wraz ze zdjęciem ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM)

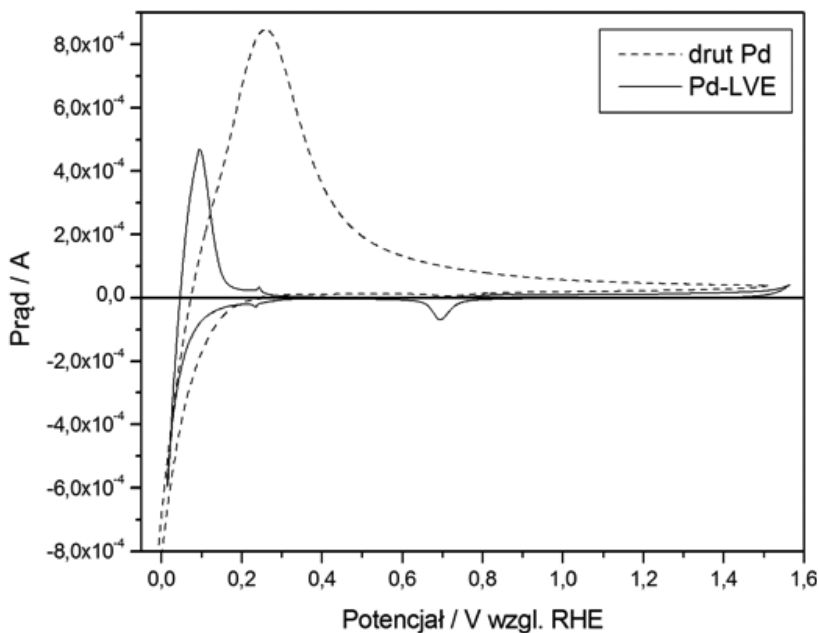
Figure 1. A scheme of a Pd-LVE with an SEM image

Pierwsze prace wykorzystujące cienką warstwę Pd opublikowano już w latach 60. XX w [35]. Były one kontynuowane w latach 70., 80. i na początku lat 90. [36–57], jednak nie wypracowano jeszcze w tym czasie spójnej procedury badań tego typu elektrod. Dopiero Czerwiński i wsp. rozpoczęli konsekwentne stosowanie cienkiej warstwy Pd w badaniach elektrochemicznej absorpcji wodoru [58–60]. W jednej z pierwszych publikacji [61] autorzy określili zastosowany przez nich rodzaj elektrod jako elektrody o ograniczonej objętości (ang. *limited volume electrodes*, LVE). Termin ten dobrze oddaje istotę opracowanej metodyki. Pd-LVE to elektroda Pd w postaci cienkiej warstwy tego metalu, o grubości rzędu mikrometra (na ogół

w zakresie 0,01 do kilku μm , co odpowiada od ok. 50 do kilkudziesięciu tysięcy warstw atomowych metalu), pokrywającej szczelnie przewodzące podłoże, które jest neutralne w procesie absorpcji wodoru (Rys. 1). W praktyce elektrody o ograniczonej objętości są zwykle przygotowywane poprzez elektrochemiczne osadzenie Pd na podłożu złotym, platynowym lub węglowym z kąpeli zawierającej rozpuszczalną sól tego metalu. Elektrolizę prowadzi się w warunkach potencjostatycznych lub galvanostatycznych, kontrolując ładunek osadzania, a tym samym grubość otrzymanej warstwy metalu. Najczęściej stosowano gęstości prądu osadzania w zakresie 1–2 mA/cm^2 lub potencjały osadzania w zakresie 0,25–0,40 V względem standardowej elektrody wodorowej [62–65]. W tych warunkach wydajność osadzania Pd wynosi powyżej 97%, jak wynika z porównania pomiarów kulometrycznych i grawimetrycznych (także z użyciem mikrowagi kwarcowej) [65]. Metodyka ta umożliwia przygotowanie elektrod Pd o różnej, ale kontrolowanej grubości w sposób powtarzalny i odtwarzalny, przy użyciu bardzo małej ilości badanego materiału.

Ograniczenie objętości próbek Pd a tym samym ilości pochłanianego wodoru otworzyło nowe możliwości badania tego procesu metodami elektrochemicznymi. Mała grubość warstwy absorbującej wodór pozwala na pełne i równomierne nasycenie wodorem całej objętości próbki, jak też usuwanie z niej wodoru w relatywnie krótkim czasie, co było bardzo trudne do praktycznej realizacji w warunkach elektrochemicznych dla elektrod litych. Z powodu ograniczonego obszaru dyfuzji wodoru odpowiedź elektrochemiczna elektrod LVE jest podobna do charakterystyki elektrod cienkowarstwowych, jakkolwiek w odróżnieniu od cienkiej warstwy elektrolitu proces dyfuzji wodoru zachodzi tu w ciele stałym [62]. Podobny typ elektrod był już wcześniej znany jako elektrody modyfikowane cienkimi warstwami przewodzącymi.

Całkowitą ilość zaabsorbowanego wodoru można wyznaczyć całkując sygnały prądowe absorpcji lub desorpcji wodoru. W zależności od warunków eksperymentu, wyeliminowane lub zmniejszone zostają ograniczenia dyfuzyjne procesu absorpcji i desorpcji wodoru oraz jednoczesne wydzielanie gazowego wodoru. Możliwe stało się równoczesne badanie procesu absorpcji wodoru i reakcji powierzchniowych zachodzących na elektrodach z palladu i jego stopów, w tym wzajemnego wpływu na siebie obu rodzajów procesów. Porównanie krzywych chronowoltamperometrycznych litej elektrody Pd i Pd-LVE przedstawia Rysunek 2.



Rysunek 2. Porównanie krzywych chronowoltamperometrycznych litej elektrody palladowej (drut Pd o średnicy 1 mm) i elektrody o ograniczonej objętości (Pd-LVE, grubość – ok. 1 μm). Elektrolit – 0,5 M H_2SO_4 , szybkość polaryzacji 0,01 V/s, temperatura 298 K. Wartości natężenia prądu dla drutu Pd zmniejszone 4-krotnie.

Figure 2. A comparison of cyclic voltammograms for a bulk Pd electrode (Pd wire, 1 mm diameter) and a Pd-LVE (thickness ca. 1 μm). Electrolyte – 0.5 M H_2SO_4 , scan rate 0.01 V/s, temperature 298 K. Currents for the Pd wire reduced 4 times

W ciągu 25 lat, Czerwiński i in. opublikowali szereg prac dotyczących różnych aspektów elektrochemii Pd oraz absorpcji wodoru w Pd, a także w jego dwu- i trójskładnikowych stopach z innymi metalami [58–150]. Idea Czerwińskiego została zaadaptowana przez inne grupy badawcze, co zaowocowało kolejnymi doniesieniami na temat elektrochemii Pd i elektrosorpcji wodoru w tym metalu [151–219]. Poniżej zostaną podsumowane wyniki tych eksperymentów.

2. BADANIA ILOŚCI WODORU ZAABSORBOWANEGO W PALLADZIE W FUNKCJI POTENCJAŁU ELEKTRODY

Ponieważ zastosowanie elektrody o ograniczonej objętości pozwala na całkowite nasycenie próbki wodorem, możliwe jest badanie wpływu potencjału elektrody na ilość zaabsorbowanego wodoru w warunkach stacjonarnych, tj. wyznaczenie maksymalnej ilości pochłoniętego wodoru dla różnych potencjałów z pełnego zakresu odpowiadającego elektrosorpcji wodoru. Polaryzując elektrodę do danego potencjału przez odpowiednio długi czas (wyznaczony w niezależnym eksperymen-

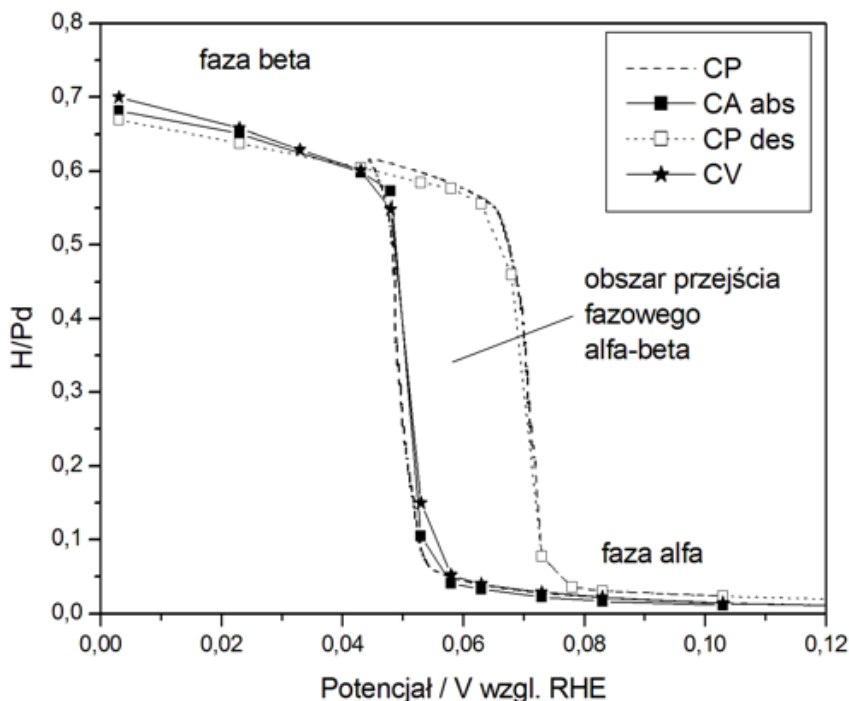
cie) można uzyskać ustalone nasycenie stopu wodorem, który jest następnie utleniany po zmianie potencjału na wyższy [58–60].

Opracowano [90] procedurę pomiarową składającą się z serii pomiarów chronoamperometrycznych, w której zmieniany był potencjał elektrosorpcji wodoru, zaś początkowy potencjał oraz potencjał utleniania wodoru (desorpcji) pozostawał ustalony przy wartości, dla której nie zachodzi sorpcja wodoru, oraz serii, w której potencjał absorpcji wodoru był ustalony w obszarze maksymalnego nasycenia wodorem, natomiast zmieniany był potencjał utleniania (desorpcji). W pierwszym eksperymencie kontrolowana była ilość absorbowanego wodoru, zaś w drugim - ilość wodoru utlenianego, a co za tym idzie ilość wodoru wciąż pozostająca w elektrodzie. Z ładunków utleniania wodoru w serii pierwszej można sporządzić zależność ilości zaabsorbowanego wodoru od potencjału. Taką samą zależność otrzymuje się dla utleniania chronowoltamperometrycznego wodoru zaabsorbowanego uprzednio przy serii różnych potencjałów. Z kolei na podstawie wyników serii drugiej z różnicy ilości wodoru zaabsorbowanego przy potencjale nasycania i ilości utlenionej przy określonym potencjale można obliczyć ilość wodoru, jaka pozostaje w stopie przy danym potencjale po jego uprzednim nasyceniu wodorem i częściowej desorpcji.

Otrzymane zależności (Rys. 3) przypominają krzywe uzyskiwane w pomiarach chronopotencjometrycznych i w badaniach w fazie gazowej dla równowag absorpcji i desorpcji wodoru, gdzie ciśnienie podczas absorpcji jest wyższe niż podczas desorpcji, co przejawia się w postaci histerezy na zależnościach ciśnienie–skład [17]. Należy podkreślić, że histereza ta nie wynika z ograniczeń kinetycznych, gdyż dotyczy warunków stacjonarnych. Przyczyny występowania histerezy w układach gaz-metal zostały szczegółowo przedyskutowane w literaturze [17, 220–226].

W procesie elektrosorpcji wodoru potencjał elektrody Pd, wyrażony względem elektrody wodorowej ($p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$) w roztworze badanym (tj. RHE, ang. *reversible hydrogen electrode*) jest odpowiednikiem logarytmu ciśnienia/prężności wodoru w warunkach absorpcji z fazy gazowej, tzn. niższy (bardziej katodowy) potencjał elektrody koresponduje z wyższym ciśnieniem wodoru [17, 227–231]. Zależność ta jest słuszna dla potencjałów powyżej potencjału równowagowego wydzielania gazowego wodoru z roztworu; dla potencjałów niższych dalszy spadek potencjału powoduje jedynie zwiększenie szybkości reakcji wydzielania wodoru [232, 233].

Podobnie jak w przypadku absorpcji z fazy gazowej, charakterystyczny przebieg krzywej ilości zaabsorbowanego wodoru od potencjału można powiązać z obecnością poszczególnych faz zaabsorbowanego wodoru, tj. fazy alfa – ubogiego w wodorze roztworu stałego tego pierwiastka w Pd i bogatej w wodorze fazy beta – niestechiometrycznego wodoru Pd. Obie te fazy współistnieją w wąskim obszarze potencjałów, określanym jako obszar przejścia fazowego alfa-beta (Rys. 3). Odpowiada on obszarowi plateau ciśnienia wodoru na krzywych absorpcji z fazy gazowej [17].



Rysunek 3. Zależności ilości zaabsorbowanego wodoru w elektrodzie palladowej o ograniczonej objętości (grubość – ok. 0,5 μm) od potencjału elektrody w procesie absorpcji i desorpcji. CP – dane chronopotencjometryczne, CA – dane chronoamperometryczne, CV – dane chronowoltamperometryczne. Elektrolit – 0,5 M H_2SO_4 , temperatura 298 K

Figure 3. Dependence of the amount of absorbed hydrogen in a Pd-LVE (thickness *ca* 0.5 μm) on the electrode potential in the process of hydrogen absorption and desorption. CP – chronopotentiometric data, CA – chronoamperometric data, CV – cyclic voltammetric data. Electrolyte – 0.5 M H_2SO_4 , temperature 298 K

W roztworach zasadowych występują istotne różnice w przebiegu procesu elektrosorpcji wodoru w elektrodach Pd w stosunku do roztworów kwaśnych [58–61, 63, 64, 66, 67, 69–73, 82]. Jedną z przyczyn jest fakt, iż inne jest tu źródło atomów wodoru – są nimi cząsteczki wody zamiast jonów H_3O^+ . Absorpcja wodoru z roztworów zasadowych jest wolniejsza niż z roztworów kwaśnych i zachodzi przy niższych potencjałach względem standardowej elektrody wodorowej. Procesy absorpcji i desorpcji wodoru są w zasadach znacznie bardziej nieodwracalne elektrochemicznie niż w kwasach, zaś zakres potencjałów przejścia fazowego jest wyraźnie szerszy. Stwierdzono ponadto metodami atomowej spektroskopii absorpcyjnej [64] i neutronowej analizy aktywacyjnej [69, 73], że w roztworach zasadowych podczas elektrosorpcji wodoru ma miejsce wnikanie do wnętrza elektrody Pd jonów litowców, które następnie mogą oddziaływać z pochłoniętym wodorem, przede wszystkim w obszarze warstwy podpowierzchniowej, przy czym efekt tych oddziaływań zależy od rodzaju litowca. Wskutek tych oddziaływań przebieg krzywych zależności ilości

zaabsorbowanego wodoru od potencjału zależy od historii elektrody. Maksymalna zdolność absorpcyjna Pd w roztworach zasadowych jest o ok. 5–10% większa niż w kwaśnych, zwiększając się wraz ze spadkiem rozmiarów kationu litowca obecnego w roztworze elektrolitu [70, 72]. Wpływu obecności jonów litowców na przebieg procesu elektrosorpcji wodoru w Pd nie obserwuje się w roztworach kwaśnych [72].

Używając elektrod LVE badano także efekt izotopowy elektrosorpcji wodoru [58–61, 63, 64, 66, 67, 69–73]. Stwierdzono, że potencjał tworzenia deuterku Pd (fazy beta) jest o ok. 20 mV niższy niż dla wodoru, co wskazuje na mniejszą trwałość termodynamiczną deuterku. Większy efekt izotopowy ma miejsce dla fazy alfa. Współczynnik dyfuzji deuteru w fazie beta jest wyższy, zaś w fazie alfa – niższy niż analogiczny parametr dla wodoru. Maksymalna ilość zaabsorbowanego deuteru jest w temperaturze pokojowej niższa niż wodoru, zarówno w roztworach kwaśnych jak i zasadowych. Obecność jonów litowców w roztworach zasadowych ma większy wpływ na elektrosorpcję deuteru w Pd niż wodoru, np. rodzaj litowca silnie wpływa na szybkość sorpcji deuteru.

3. BADANIA WPŁYWU GRUBOŚCI WARSTWY NA ILOŚĆ ZAABSORBOWANEGO WODORU

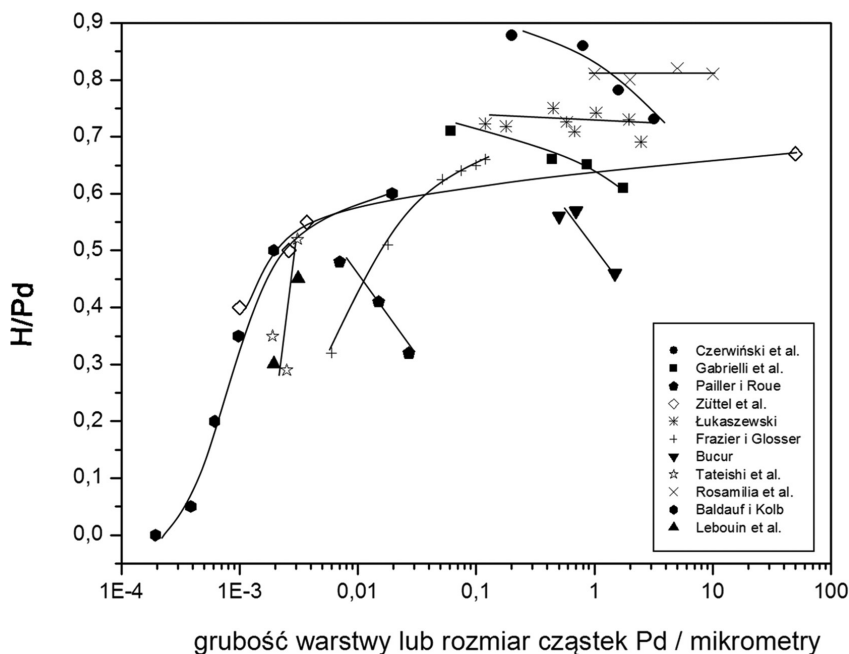
W literaturze spotkać można liczne doniesienia na temat wpływu grubości warstwy Pd na proces absorpcji wodoru, jakkolwiek informacje te są niejednoznaczne lub wręcz sprzeczne. Elektrochemiczne badania Horkans [44] wykazały, że cieńsze warstwy Pd (o grubości w zakresie 50–1000 nm) mogą absorbować większe ilości wodoru w przeliczeniu na ilość metalu niż lity Pd, podczas gdy Frazier i Glosser [42] w badaniach z fazy gazowej stwierdzili że dla warstw o grubości 6–120 nm ilość zaabsorbowanego wodoru zmniejsza się wraz ze spadkiem grubości warstwy. Z kolei Rosamilia i in. [50] nie zaobserwowali różnicy w zdolnościach absorpcyjnych warstw Pd o grubości w zakresie 1–10 mikrometrów. Baldauf i Kolb [152] wykazali, że absorpcja wodoru w Pd pojawia się już dla 3 warstw atomowych Pd i wzrasta ze wzrostem grubości warstwy, osiągając wartość $H/M = 0,6$ dla ok. 100 warstw atomowych Pd. Podlovchenko i in. [158] zaobserwowali wzrost zdolności absorpcyjnych dla silnie zdefektowanych nanocząstek Pd. Badania Czerwińskiego i in. [63, 64, 87] wykazały silną zależność ilości zaabsorbowanego wodoru od grubości warstwy w zakresie 0,2–3,2 mikrometra, dla którego wartość H/Pd wzrasta od ok. 0,74 do 0,87 wraz ze spadkiem grubości warstwy. Tendencję tę tłumaczy się obecnością fazy wodoru podpowierzchniowego, w której stężenie wodoru przewyższa wartość typową dla fazy beta. Wykazano przy tym, że w eksperymencie elektrochemicznym istotny wpływ na mierzoną ilość zaabsorbowanego wodoru mają warunki prowadzenia eksperymentu, w tym szybkość polaryzacji w eksperymencie chronowoltamperometrycznym. Stwierdzono, że z uwagi na dwuścieżkowy mechanizm desorpcji zaabsorbowanego wodoru, obejmujący elektrochemiczną reakcję utleniania wodoru zaabsorbowanego do jonów wodorowych oraz nieelektrochemiczną reakcję rekon-

binacji atomów wodoru do wodoru cząsteczkowego, ilość wodoru wyznaczana elektrochemicznie z ładunku jego utleniania dla małych szybkości polaryzacji (poniżej 5 mV/s) jest o ok. 10–20% mniejsza niż wartość maksymalna.

Wzrost ilości zaabsorbowanego wodoru ze spadkiem grubości warstwy potwierdzili Gabrielli i in. [176] oraz Paillier i Roué [174], jednak otrzymane przez tych autorów maksymalne wartości stosunku H/Pd były znacznie mniejsze niż podawane przez Czerwińskiego i in. Analiza powyższych danych sugeruje, że zdolności absorpcyjne cienkich warstw Pd mogą silnie zależeć zarówno od metody przygotowania próbek i ich obróbki, jak i warunków eksperymentu. Różni autorzy badali wpływ grubości warstwy Pd w różnych zakresach grubości i dla próbek o różnej historii. Należałoby zatem porównać zdolności absorpcyjne cienkich warstw Pd otrzymanych w identyczny sposób dla szerokiego zakresu grubości warstwy.

Większość badań prowadzonych z użyciem cienkich warstw Pd osadzanych elektrochemicznie dotyczyła próbek otrzymywanych w warunkach braku jednoczesnej sorpcji wodoru w tworzącym się osadzie. Jednak wyniki prac grupy badawczej Petriego [78, 163–170] wskazują, że cienkie warstwy Pd osadzone w warunkach jednoczesnej sorpcji wodoru wykazują zwiększoną zdolność do absorpcji wodoru. Dla osadów Pd przy potencjale występowania fazy beta maksymalna wartość stosunku H/Pd wynosiła 1,2. Autorzy tłumaczyli te właściwości dużą liczbą defektów w sieci krystalicznej wytworzonych wskutek równoczesnej absorpcji wodoru. Badania te ograniczone były jednak do warstw o grubości 1–2 mikrometra. Nie jest znany wpływ warunków osadzania na zdolności absorpcyjne cieńszych warstw Pd. Można przypuszczać, że poprzez dobór odpowiednich warunków osadzania i grubości warstwy możliwe jest otrzymanie próbek o znacznie zwiększonej zdolności absorpcyjnej w stosunku do litego Pd.

Z drugiej strony, wyniki eksperymentów nad absorpcją wodoru w małych klastrach lub nanocząstkach Pd pokazują, że ich zdolność absorpcyjna jest mniejsza niż litego Pd i zmniejsza się wraz ze spadkiem rozmiaru nanocząstek [51, 52]. Na przykład, Lebouin i in. [194] badali wpływ grubości elektrody na rozpuszczalność wodoru w warstwach Pd o grubości 1–60 warstw atomowych osadzonych na monokryształach platyny. Wykazali oni, że maksymalne wartości stosunku H/Pd spadały ze spadkiem grubości warstwy, od 0,45 dla 16 monowarstw Pd do 0,3 dla 10 monowarstw. Podobną tendencję zaobserwowali Züttel i in. [234] dla klastrów Pd o rozmiarach rzędu nanometra. Powyższe rezultaty sugerują, że być może istnieje optymalna wartość grubości warstwy Pd lub rozmiaru cząstek, dla której zdolności absorpcyjne osiągną maksymalną wartość. Dane literaturowe dotyczące wpływu grubości warstwy lub rozmiaru cząstek Pd na ilość absorbowanego wodoru zestawiono na Rysunku 4.



Rysunek 4. Zestawienie danych literaturowych [42, 44, 50–52, 62–64, 87, 152, 174, 176, 194, 234 oraz niepublikowane wyniki autora – Łukaszewski] dotyczących zależności maksymalnej ilości wodoru zaabsorbowanego w palladzie od grubości warstwy lub rozmiaru cząstek metalu

Figure 4. A collection of the literature data [42, 44, 50–52, 62–64, 87, 152, 174, 176, 194, 234 and author's unpublished results – Łukaszewski] on the dependence of the maximum amount of absorbed hydrogen in Pd on the layer thickness or metal particle size

Badania nad efektem grubości warstwy na ilość absorbowanego wodoru w Pd i jego stopach mogą pomóc lepiej zrozumieć mechanizm absorpcji wodoru, w szczególności rolę wodoru podpowierzchniowego. W literaturze nie ma zgodności, czy wodór podpowierzchniowy zajmuje stanowiska w pojedynczej warstwie tuż pod powierzchnią metalu, czy też tworzy odrębną fazę o grubości do kilkuset warstw atomowych [63, 64, 235–239].

W przypadku stopów Pd wpływ grubości warstwy na ilość absorbowanego wodoru jest słabiej poznany. Badania Żurowskiego i in. [115] nad układem Pd-Rh (84–87% obj. Pd) nie wykazały istotnego wpływu grubości warstwy stopu (w przedziale od 0,11 do 1,55 mikrometra) na jego zdolności absorpcyjne. Wynik ten może sugerować, że zachowanie wodoru zaabsorbowanego w stopach Pd-Rh jest inne niż w czystym Pd i faza wodoru podpowierzchniowego w tych stopach nie tworzy się lub jest cieńsza, lub uboższa w wodór niż w Pd. Z uwagi na fakt, że stopy Pd-Rh mogą absorbować więcej wodoru niż czysty Pd [98], być może wysokie stężenie wodoru wewnątrz próbki jest bardziej równomierne w całej objętości elektrody i odrębna faza wodoru podpowierzchniowego nie występuje. Należy tu zwrócić uwagę na fakt, że stopy mogą ulegać segregacji powierzchniowej prowadzącej do powstania gra-

dientu stężenia składników stopu [121] tak, że skład powierzchni i kilku warstw podpowierzchniowych może znacząco się różnić od składu głębi stopu. Efekt ten, z oczywistych względów nie występujący dla czystego palladu, komplikuje badania nad wodorem zaabsorbowanym pod powierzchnią stopów.

4. ZASTOSOWANIE LVE DO BADAŃ STOPÓW PALLADU

Zastosowanie metodyki LVE pozwoliło nie tylko na badania elektrochemiczne czystego Pd, ale także wielu jego stopów z innymi metalami. W postaci elektrod o ograniczonej objętości zostały otrzymane i zbadane takie stopy dwuskładnikowe, jak Pd-Pt [77, 80, 130], Pd-Au [88, 89, 112, 128], Pd-Rh [98, 115, 136, 140, 146], Pd-Ru [139, 141, 143, 144], Pd-Ni [74, 81, 83], Pd-Cu [126, 240], Pd-Ag [121, 211, 240], Pd-Cd [212, 213]. Oprócz stopów dwuskładnikowych otrzymano także niektóre stopy trójskładnikowe: Pd-Pt-Rh [90–94], Pd-Pt-Au [124, 125], Pd-Pt-Ru [241], Pd-Rh-Ru [174], Pd-Ag-Cu [240]. Dzięki zastosowaniu kąpieli galwanicznych o różnym składzie oraz różnych wartości potencjału osadzania możliwe było otrzymanie stopów w bardzo szerokim zakresie składów objętościowych, w tym w pełnym zakresie składów odpowiadającym zdolnościom do absorpcji wodoru. W niektórych przypadkach były to pierwsze doniesienia literaturowe o otrzymaniu określonych stopów [174]. Należy podkreślić, iż w większości przypadków stopy Pd przygotowane w postaci elektrod LVE były homogeniczne na powierzchni jak i w całej objętości (pomijając późniejsze efekty segregacji powierzchniowej), co nie zawsze miało miejsce przy zastosowaniu innych metod, np. redukcji chemicznej lub objętościowego stapiania. Oprócz stopów Pd z metalami badano także elektrochemicznie cienkie warstwy stopów Pd z pierwiastkami niemetalicznymi, jak Si i P [214–216].

Stopy Pd wykazują bardzo różnorodne właściwości w procesie absorpcji wodoru. Na przebieg procesu elektrosorpcji wodoru w stopach metali ma wpływ wiele czynników, związanych zarówno z cechami fizykochemicznymi badanej próbki jak i warunkami prowadzenia eksperymentu. Do czynników związanych z właściwościami samego materiału elektrodowego należą przede wszystkim jego struktura elektronowa, wielkość stałej sieciowej a także właściwości elastyczne [17, 26–33, 242, 243]. Powyższe efekty elektronowe i geometryczne są funkcją składu stopu, przy czym konieczne jest tu rozróżnianie pomiędzy składem objętościowym próbki a jej składem powierzchniowym, gdyż obie te wielkości nie muszą być, i na ogół nie są, identyczne [133].

Dodatek do Pd pierwiastka nieabsorbującego wodoru zwykle powoduje spadek maksymalnych zdolności absorpcyjnych utworzonego stopu, co ma miejsce np. w przypadku stopów Pd-Au, Pd-Pt i Pd-Ag [17, 77, 80, 88, 89, 112, 121, 128, 130, 211]. Zjawisko to można wyjaśnić na podstawie efektu elektronowego: luki w paśmie d Pd są częściowo wypełnione przez elektrony domieszkowanego metalu, toteż mniej luk pozostaje dostępnych elektronom pochodzącym z absorbowanego

wodoru. Zwiększenie ilości zaabsorbowanego wodoru, tj. luk w pasmach elektronowych dla elektronów z wodoru, musiałyby być związane z podniesieniem energii poziomu Fermiego, co jest energetycznie niekorzystne [31].

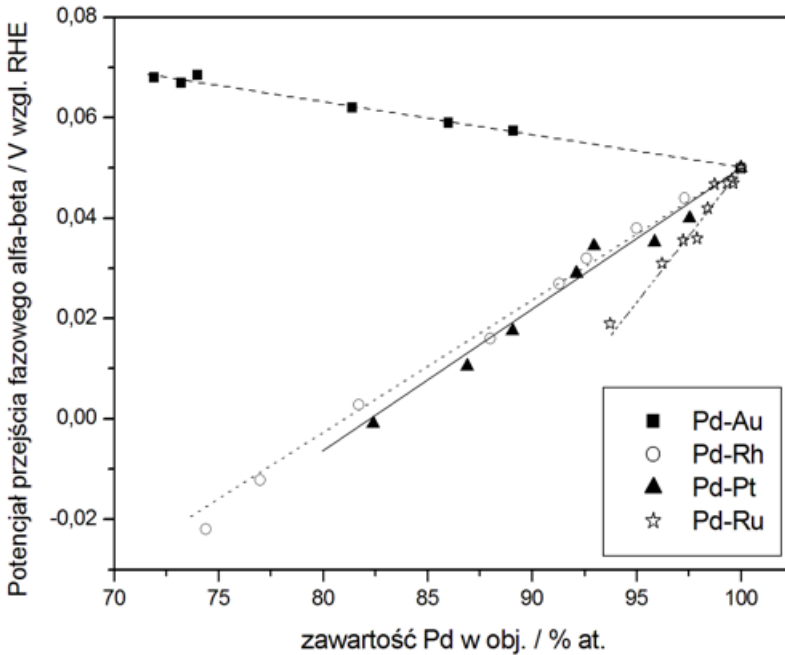
Z punktu widzenia zdolności absorpcyjnych stopów Pd szczególnie interesujące są dodatki metali charakteryzujących się zwiększoną ilością wolnych stanów elektronowych w paśmie d poniżej poziomu Fermiego czystego Pd [31, 242, 243]. Ponieważ te dodatkowe luki w paśmie d w procesie absorpcji wodoru mogą być wypełniane przez elektrony pochodzące od wodoru, stopy takie w pewnym zakresie składów mogą posiadać większą zdolność do absorpcji wodoru niż czysty Pd. Znanymi układami tego typu są dwuskładnikowe stopy Pd-Rh o zawartości objętościowej Rh w przedziale 2–10% [17, 98, 115, 136, 140, 146] oraz Pd-Ru o zawartości ok. 1% Ru [139, 141, 143, 144] w objętości, które absorbują, odpowiednio, o ponad 10% i 20% więcej wodoru niż Pd (Tab. 1). Także stopy trójskładnikowe Pd-Rh-Ru o zawartości ok. 1% Rh i 0,5% Ru absorbują więcej wodoru niż Pd [174].

Tabela 1. Charakterystyka zdolności Pd i jego wybranych stopów z Rh i Ru do absorpcji wodoru w warunkach elektrochemicznych (elektrody LVE, grubość ok. 1 μm). Nasycanie elektrod wodorem prowadzono z roztworu 0,5 M H_2SO_4 w temperaturze 298 K. Składy stopów dotyczą zawartości pierwiastków w całej objętości. H/M maks – maksymalna wartość stosunku atomowego wodoru do metalu, $C_{\text{wł maks}}$ – maksymalna wartość pseudopojemności właściwej w odniesieniu do masy warstwy wodorochłonnej, % wzgl. Pd – wartość w procentach w stosunku do wartości dla Pd

Table 1. The ability of Pd and its selected alloys with Rh and Ru to absorb hydrogen under electrochemical conditions (LVE, thickness ca 1 μm). Hydrogen saturation performed from 0,5 M H_2SO_4 at 298 K. Alloy compositions concern bulk contents of the elements. H/M maks – maximum hydrogen-to-palladium atomic ratio, $C_{\text{wł maks}}$ – maximum specific pseudocapacity per mass of the hydrogen-absorbing material, % wzgl. Pd – value in percentages with respect to that for Pd

Metal/stop	H/M maks	% wzgl. Pd	$C_{\text{wł maks}} / \text{F g}^{-1}$	% wzgl. Pd
Pd	0,732	100	3095	100
95,0% Pd – 5,0% Rh	0,803	110	4460	144
92,6% Pd – 7,4% Rh	0,825	113	4180	135
99,0% Pd – 1,0% Ru	0,883	121	4100	132
97,0% Pd – 3,0% Ru	0,751	103	4470	144

Charakterystycznym skutkiem utworzenia stopu jest zmiana potencjału przejścia fazowego alfa-beta [108]. Zaobserwowano, w zgodzie z danymi dla absorpcji wodoru z fazy gazowej [17], że obniżenie potencjału przejścia fazowego zachodzi dla tzw. stopów kontrakcyjnych, tj. charakteryzujących się mniejszą stałą sieciową niż czysty Pd, np. Pd-Rh, Pd-Ru, Pd-Ni, Pd-Cu, a także wyjątkowo dla stopu Pd-Pt (o zwiększonej stałej sieciowej) [74, 77, 80, 81, 83, 98, 115, 126, 130, 136, 140, 146]. Odwrotna tendencja, tj. wzrost potencjału przejścia fazowego, występuje dla większości tzw. stopów ekspansywnych, czyli charakteryzujących się większą stałą sieciową niż czysty Pd, np. Pd-Ag i Pd-Au [88, 89, 112, 121, 128, 211] (Rys. 5).



Rysunek 5. Zależność potencjału przejścia fazowego alfa-beta od objętościowej zawartości palladu w dwuskładnikowych stopach ze złotem, rodem, platyną i rutenem [108, 128, 130, 140, 144]. Elektrolit – 0,5 M H_2SO_4 , temperatura 298 K

Figure 5. Dependence of the alpha-beta phase transition potential on Pd bulk content in the binary alloys with gold, rhodium, platinum and ruthenium [108, 128, 130, 140, 144]. Electrolyte – 0.5 M H_2SO_4 , temperature 298 K

Ponadto utworzenie stopu Pd z innymi metalami może korzystnie wpływać na kinetykę absorpcji wodoru oraz przyczynić się do redukcji zjawiska kruchości wodorowej i zwiększenia mechanicznej odporności materiału na wielokrotny proces absorpcji i desorpcji wodoru (np. stopy Pd-Ag) [17]. Stwierdzono, że dodatek do Pd metali szlachetnych powoduje, że usuwanie zaabsorbowanego wodoru na drodze jego utleniania jest energetycznie ułatwione w porównaniu z sytuacją dla czystego metalu i zachodzi przy niższym potencjale elektrody oraz w krótszym czasie [122, 127, 142]. Dodatek do Pd metalu nieabsorbującego wodoru powoduje także zmniejszenie wielkości histerezy, czyli różnicy pomiędzy potencjałami przejścia fazowego $\alpha \rightarrow \beta$ i $\beta \rightarrow \alpha$ [142]. W stopach dwuskładnikowych histereza zanika dla zawartości ok. 7% Ru, ok. 12% Pt, ok. 25% Au i ok. 30% Rh w objętości.

Wykazano istnienie korelacji pomiędzy różnymi parametrami opisującymi właściwości sorpcyjne stopów Pd w stosunku do wodoru a ich składem objętościowym i powierzchniowym [108]. Zaobserwowano w przybliżeniu liniową zależność pomiędzy potencjałem pików utleniania wodoru zaadsorbowanego w warunkach eksperymentu chronowoltamperometrycznego a składem powierzchniowym stopów Pd-Rh oraz potencjałem utleniania wodoru zaabsorbowanego a ich składem obję-

tościowym. Opisano też korelację pomiędzy parametrami kinetycznymi charakteryzującymi proces absorpcji/desorpcji wodoru a wielkością efektu histerezy [129, 142]. Wyznaczone też zostały współczynniki dyfuzji wodoru w fazie alfa w Pd i jego stopach z Rh, Ag, Cu, Pt i Au w temperaturze pokojowej. Wartości współczynników dyfuzji dla stopów nie były wyższe niż dla czystego Pd (poniżej $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), niezależnie od różnych tendencji zmian struktury elektronowej i wartości stałej sieciowej dla różnych układów [129].

Z uwagi na fakt liniowej zależności potencjału przejścia fazowego alfa-beta od składu objętościowego stopów Pd zaproponowano jej wykorzystanie do wyznaczenia tego składu w warunkach eksperymentu elektrochemicznego [108, 133]. Po przygotowaniu odpowiedniej krzywej kalibracyjnej, metoda ta umożliwia nieinwazyjną analizę składu stopu *in situ*, a jej wynik dla szczelnych warstw jest wolny od zafałszowań pochodzących od podłoża elektrody.

Szczególnie interesujące i różnorodne właściwości w procesie elektrochemicznej absorpcji wodoru wykazują trójskładnikowe stopy Pd, takie jak Pd-Pt-Rh [90–94], Pd-Pt-Au [124, 125] i Pd-Rh-Ru [174]. Badania wykazały, że nie tylko całkowita zawartość Pd w objętości stopu ma wpływ na jego cechy absorpcyjne, ale dużą rolę odgrywa też wzajemna proporcja zawartości pozostałych składników stopu. Zostało to wykazane na przykładzie układu Pd-Pt-Au, który w zależności od stosunku atomowego Pt:Au może zachowywać się jak stop z grupy stopów ekspansyjnych albo kontrakcyjnych. Układy trójskładnikowe były dotychczas rzadko badane, a przedstawione wyniki dotyczące absorpcji wodoru w elektrodach LVE były pierwszymi tego typu w literaturze [124, 125, 174].

W badaniach z użyciem LVE zaproponowano oryginalną metodę badania luki mieszalności w układzie stop Pd-wodór na podstawie analizy krzywych chronoamperometrycznych zarejestrowanych podczas elektrochemicznej absorpcji i desorpcji wodoru [131, 136, 141]. Wyznaczone graniczne zawartości Pd w stopie, poniżej której nie tworzy się już faza beta, wynosiły: 75–79% dla układu Pd-Au, 82–87% dla Pd-Pt, ok. 70% dla Pd-Rh i 92–93% dla Pd-Ru. Wyniki te są zgodne z danymi literaturowymi otrzymanymi na podstawie pomiarów krystalograficznych [27, 28]. Określenie granicznej zawartości Pd jest też możliwe na drodze analizy wpływu składu stopu i potencjału elektrosorpcji na położenie sygnału chronowoltamperometrycznego utleniania wodoru [142].

5. BADANIA WPŁYWU TEMPERATURY NA ABSORPCJĘ WODORU W PALLADZIE I JEGO STOPACH

Kolejnym parametrem, który wpływa na proces absorpcji wodoru w Pd i jego stopach jest temperatura. Wraz ze wzrostem temperatury luka mieszalności w układzie Pd-wodór zmniejsza się i w końcu zanika w temperaturze krytycznej wynoszącej ok. 295°C, przy ciśnieniu krytycznym wodoru ok. 20 atm. Powyżej punktu krytycznego Pd absorbuje wodór w postaci pojedynczej fazy [17].

Eksperymenty przeprowadzane w fazie gazowej pokazują, że ciśnienie obszaru plateau, który odpowiada przejściu fazowemu, zwiększa się ze wzrostem temperatury [17]. W pomiarach elektrochemicznych odpowiada to przesunięciu obszaru przejścia fazowego ku niższym wartościom potencjału.

Ze wzrostem temperatury maksymalna ilość zaabsorbowanego wodoru maleje [82, 128, 130, 140]. Jest to zgodne z faktem, że absorpcja wodoru w Pd i stopach bogatych w Pd jest procesem egzotermicznym [17], a tym samym wzrost temperatury powoduje przesunięcie równowagi reakcji w kierunku desorpcji wodoru. Jednocześnie przyspieszeniu ulega kinetyka absorpcji/desorpcji wodoru i wzrasta stopień elektrochemicznej odwracalności tego procesu. Wykazano, że wpływ temperatury na zdolność absorpcyjną cienkich warstw Pd zależy od grubości warstwy Pd i warunków prowadzenia eksperymentu elektrochemicznego [82]. Jednocześnie, z pomiarów wartości potencjału przejścia fazowego alfa-beta w funkcji temperatury możliwe jest wyznaczenie entalpii i entropii tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej [128, 130, 144, 146].

Wartości potencjałów przejść fazowych ($E_{\alpha\rightarrow\beta}$ i $E_{\beta\rightarrow\alpha}$) przeliczone na skalę względem elektrody wodorowej w roztworze badanym (RHE, ang. reversible hydrogen electrode) pozwalają na wyznaczenie wartości entalpii swobodnej (ΔG) tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej (beta) zgodnie z zależnościami:

$$\Delta G_{\alpha\rightarrow\beta} = -2 \times F \times E_{\alpha\rightarrow\beta} \quad (1)$$

$$\Delta G_{\beta\rightarrow\alpha} = 2 \times F \times E_{\beta\rightarrow\alpha} \quad (2)$$

gdzie F to stała Faradaya. Należy podkreślić, że z uwagi na występowanie zjawiska histerezy absorpcji/desorpcji większość autorów posługuje się odrębnymi wartościami funkcji termodynamicznych dla procesu tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej (beta), wyznaczonych z wartości ciśnienia lub potencjałów odpowiednich przejść fazowych. Wartości te nie są identyczne [244–249]. Istnieją też poglądy, że prawdziwa wartość równowagowa ciśnienia lub potencjału leży pośrodku obszaru histerezy lub też odpowiada tylko jednej wartości plateau (absorpcji lub desorpcji) [226, 250].

Z zależności entalpii swobodnej od temperatury, zgodnie z podstawową relacją termodynamiczną:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

gdzie ΔH – entalpia, ΔS – entropia, T – temperatura bezwzględna, możliwe jest wyznaczenie entalpii i entropii tworzenia oraz rozkładu fazy wodorkowej w badanym zakresie temperatur.

Badania temperaturowe pozwoliły na obliczenie entalpii swobodnej, entalpii i entropii procesów tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej w dwuskładnikowych stopach Pd-Au [128] Pd-Pt [130], Pd-Rh [146] i Pd-Ru [144]. Dodatek metalu nie-

absorbującego do Pd wpływa na zmiany wartości termodynamicznych funkcji stanu procesu absorpcji wodoru. W przypadku stopów, dla których wraz ze wzrostem ilości domieszki wzrasta stała sieciowa, np. Pd-Au, wartości entalpii i entalpii swobodnej tworzenia fazy wodorkowej zmniejszają się (tzn. stają się bardziej ujemne). Oznacza to, że proces absorpcji wodoru w tych stopach jest bardziej egzotermiczny, a tworzący się wodorek bardziej stabilny w porównaniu z czystym Pd. Odwrotne tendencje są obserwowane dla stopów, w których stała sieciowa zmniejsza się wraz z dodatkiem metalu nieabsorbującego: Pd-Rh, Pd-Ru oraz – jako wyjątku – w przypadku stopów Pd-Pt [17, 128, 130, 144, 146].

Znajomość zmian wartości termodynamicznych funkcji stanu procesu absorpcji wodoru ma duże znaczenie dla opisu i porównywania właściwości różnych układów metal/stop-wodór. Wartość entalpii swobodnej tworzenia fazy wodorkowej jest miarą termodynamicznej trwałości tej fazy. Wartość entalpii tworzenia wodorku jest istotna przy wyborze materiałów anodowych do ogniw wodorkowych. Przyjmuje się, że optymalne wartości tej funkcji stanu powinny mieścić się w granicach od ok. $-25 \div -15 \text{ kJ mol}^{-1}$ do ok. $-50 \div -40 \text{ kJ mol}^{-1}$ w przeliczeniu na wodór cząsteczkowy. W przypadku zbyt wysokich wartości entalpii wodorek jest niedostatecznie trwały podczas ładowania ogniwa, zaś w przypadku zbyt niskich wartości jest on zbyt trwały podczas rozładowania (w temperaturze bliskiej pokojowej) [20, 251].

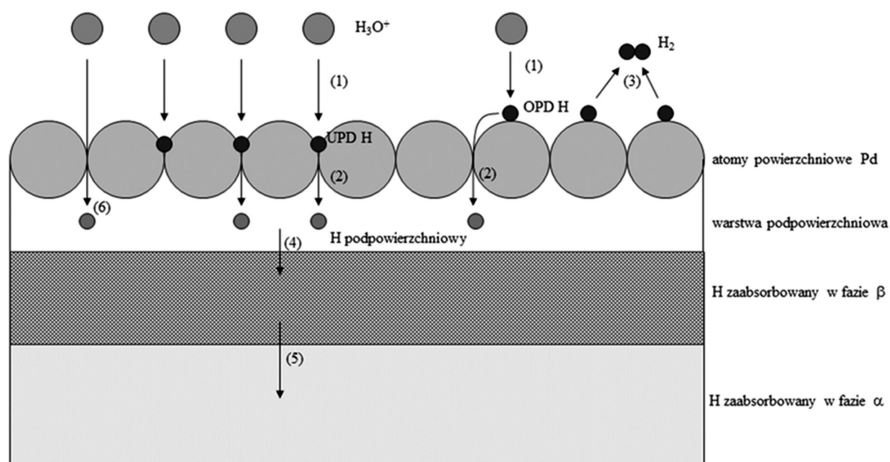
Z kolei zmiany entropii tworzenia wodorku w stopie w porównaniu z czystym Pd stanowią wskazówkę na temat liczby energetycznie nierównocennych pozycji śródwęzłowych w sieci krystalicznej zajmowanych przez atomy zaabsorbowanego wodoru [245, 248]. Na przykład, znaczny wzrost entropii tworzenia fazy beta po dodatku Ru do Pd sugeruje, że w stopach Pd-Ru wodór zajmuje w pierwszej kolejności pozycje międzywęzłowe głównie w sąsiedztwie atomów Pd, unikając sąsiedztwa atomów Ru. Natomiast w układzie Pd-Rh słaba zależność wartości entropii tworzenia wodorku od składu objętościowego stopu wskazuje na możliwość zajmowania przez wodór wszystkich typów luk międzywęzłowych, także w sąsiedztwie atomów Rh [146].

Wartości bezwzględne entalpii i entropii tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej wyznaczone dla elektrod o ograniczonej objętości są o ok. 30–45% wyższe w porównaniu z wartościami tych funkcji stanu dla litych próbek Pd i jego stopów, jakkolwiek tendencje zmian tych funkcji wraz ze składem stopu są identyczne [17, 128, 130, 144, 146]. Rozbieżności w otrzymanych wynikach można dopatrywać się między innymi w różnicach w sposobie otrzymywania, przygotowania próbek i procedurze absorpcji wodoru oraz różnych przedziałach temperatury, w których badano proces absorpcji wodoru. W związku z tym wyniki prezentowane przez różnych autorów mogą się różnić, biorąc pod uwagę np. różnice w mikrostrukturze powierzchni i głębi próbki, różnice w wielkościach ziaren oraz wewnętrznych naprężeń, skutkujące różnicami w wartościach funkcji termodynamicznych [128, 130]. Badania nanocząstek Pd potwierdzają fakt istnienia wpływu rozmiarów próbki na termodynamikę procesu absorpcji wodoru [234, 252–254]. Także przewidywania teoretyczne sugerują, że wraz ze spadkiem rozmiarów cząstek Pd bez-

względne wartości entalpii i entropii tego procesu rosną w porównaniu z próbkami o rozmiarach makroskopowych [255]. Problem ten wymaga dalszych badań.

6. MECHANIZM ELEKTROSORPCJI WODORU W ELEKTRODZIE PALLADOWEJ

Na podstawie danych literaturowych [40, 60, 61, 63, 64, 66, 68, 82, 88, 94, 115, 129, 171, 172, 175, 178, 180–186, 200, 233, 235, 237, 238, 256–259] można zaproponować mechanizm oddziaływań wodoru z elektrodą Pd (Rys. 6), obejmujący następujące procesy (1) reakcję Volmera, tj. przeniesienia ładunku między jonem wodorowym a elektrodą, połączonego z adsorpcją atomów wodoru na powierzchni elektrody, przy czym wodór zaadsorbowany może występować w dwóch formach – podpotencjałowej (ang. *underpotentially deposited hydrogen*, UPD H) i nadpotencjałowej (ang. *overpotentially deposited hydrogen*, OPD), które zajmują odrębne typy centrów powierzchniowych (odpowiednio: w luce międzyatomowej i „on top”) i wykazują różną zależność stopnia pokrycia od potencjału elektrody; (2) przeniesienie wodoru atomowego z powierzchni elektrody, przez granicę faz, do pozycji międzywęzłowej w warstwie podpowierzchniowej metalu; reakcji tej może ulegać zarówno wodór zaadsorbowany podpotencjałowo jak i nadpotencjałowo; (3) wydzielanie wodoru cząsteczkowego wskutek reakcji wodoru zaadsorbowanego z jonem H_3O^+ połączonej z przeniesieniem ładunku (reakcja Heyrowskiego) lub w procesie rekombinacji atomów wodoru (reakcja Tafela); w reakcji wydzielania wodoru bierze udział wyłącznie forma nadpotencjałowa; (4) dyfuzję wodoru z fazy podpowierzchniowej w głąb metalu, gdzie tworzy się określona faza wodoru zaabsorbowanego; (5) przejście fazowe pomiędzy fazami wodoru zaabsorbowanego; (6) przeniesienie ładunku między jonem wodorowym a elektrodą połączone z jednoczesnym przeniesieniem wodoru przez granicę faz (absorpcja bezpośrednia).



Rysunek 6. Schemat mechanizmu oddziaływań elektrody Pd-LVE z wodorem w roztworach kwaśnych (na podstawie [40, 60, 61, 63, 64, 66, 68, 82, 88, 94, 115, 129, 171, 172, 175, 178, 180-186, 200, 233, 235, 237, 238, 256-259])

Figure 6. A scheme of the interactions of a Pd-LVE with hydrogen in acidic solutions (based on Refs. [40, 60, 61, 63, 64, 66, 68, 82, 88, 94, 115, 129, 171, 172, 175, 178, 180-186, 200, 233, 235, 237, 238, 256-259])

Zgodnie z powyższym mechanizmem elektrosorpcja wodoru w Pd i jego stopach jest procesem złożonym. W zależności od warunków eksperymentu różne mogą być etapy decydujące o szybkości tego procesu, tj. reakcja powierzchniowa, przeniesienie wodoru przez granicę faz, dyfuzja wodoru w metalu lub przejście fazowe α - β . W obecności obu faz zaabsorbowanego wodoru najwolniejszym etapem procesu elektrosorpcji wodoru w cienkich warstwach Pd i jego stopów jest przemiana fazowa alfa-beta w trakcie absorpcji i beta-alfa w trakcie desorpcji [90, 200]. Model opisujący zależności prąd-potencjał rejestrowane dla cienkich warstw Pd w obecności obu faz zaabsorbowanego wodoru został opracowany przez Zhanga i in. [200]. Wykazano dobrą zgodność pomiędzy parametrami elektrochemicznymi charakteryzującymi procesy absorpcji/desorpcji wodoru otrzymanymi w eksperymencie elektrochemicznym i obliczonymi na podstawie modelu zakładającego kontrolę szybkości procesu elektrosorpcji wodoru przez wolną przemianę fazową [142]. Sformułowano wniosek, że przyspieszenie przemiany fazowej wskutek dodatku do Pd innych metali szlachetnych jest głównym czynnikiem polepszającym kinetykę procesu elektrosorpcji wodoru w stopach Pd [129, 142]. Innym czynnikiem mającym wpływ na szybkość procesu może być pokrycie materiału absorbującego wódór cienką warstwą innego metalu, np. Pt [172, 218] lub obecność trucizn powierzchniowych [68, 91, 93, 129, 172, 182, 184, 185, 214, 219].

7. BADANIA ABSORPCJI WODORU I REAKCJI POWIERZCHNIOWYCH

Zastosowanie elektrod typu LVE umożliwiło równoczesne badanie procesów absorpcji/desorpcji wodoru i procesów powierzchniowych, takich jak adsorpcja różnych indywiduów oraz utlenianie powierzchni elektrody.

Ponieważ adsorpcja wodoru towarzyszy procesowi absorpcji, rozdzielenie odpowiedzi elektrochemicznej od obydwu tych procesów wymaga zastosowania specjalnych procedur eksperymentalnych. Użycie do badań bardzo cienkich warstw [152] lub nanocząstek Pd [217] umożliwiło zarejestrowanie oddzielnych sygnałów prądowych pochodzących od adsorpcji i absorpcji wodoru. W przypadku grubszych warstw lub stopów palladu, gdzie sygnały elektrochemiczne elektrosorpcji wodoru są bardziej złożone możliwe jest wyznaczenie ilości wodoru zaadsorbowanego na drodze ekstrapolacji ładunków wodorowych do zerowej grubości warstwy, stosując serię elektrod o różnej, znanej grubości [115, 176, 185].

Rozróżnienie między wodorem zaadsorbowanym a wodorem zaabsorbowanym może też być dokonane po wprowadzeniu do badanego układu trucizn powierzchniowych. W obecności fioletu krystalicznego [172, 184, 185, 214, 219] lub benzotriazolu [182], ma miejsce selektywne blokowanie adsorpcji wodoru wraz z równoczesnym przyspieszeniem absorpcji wodoru. Do zablokowania adsorpcji wodoru wykorzystano także zjawisko podpotencjałowego osadzania Cu [158].

Podobny efekt wykazuje produkt adsorpcji CO_2 na stopach Pd z Pt i Rh. Badania wykazały, że w stopie Pd – metalu nieaktywnego wobec CO_2 z Pt lub Rh – metalem nie absorbującym wodoru, atomy powierzchniowe danego pierwiastka zachowują swoje właściwości sorpcyjne w stosunku do wodoru i CO_2 [77, 91, 92, 95, 104]. Oznacza to, że wyłącznie powierzchniowe atomy Pd stanowią centra aktywne w procesie absorpcji/desorpcji wodoru w stopie, podczas gdy jedynie atomy wodoru zaadsorbowane na atomach Pt lub Rh są aktywne w reakcji z CO_2 . Wykazano, że proces absorpcji wodoru przebiega w sposób niezakłócony pomimo obecności zaadsorbowanego CO_2 na powierzchni elektrody.

Odmienne zachowanie wykazuje produkt adsorpcji CO [68, 91, 93, 129]. Obserwuje się silny wpływ tego adsorbantu na procesy absorpcji i desorpcji wodoru, które są znacznie spowolnione w obecności produktów adsorpcji CO. Występuje efekt silnego blokowania wodoru zaabsorbowanego w głębi metalu przez zaadsorbowany CO pokrywający niemal całkowicie powierzchnię elektrody, co przejawia się zwiększeniem potencjału potrzebnego do utlenienia wodoru o ponad 0,5 V w stosunku do reakcji na czystej elektrodzie Pd.

Niekorzystne z punktu widzenia funkcjonowania ogniw paliwowych zjawisko adsorpcji CO i CO_2 może być jednak wykorzystane w badaniach elektrosorpcji wodoru w Pd i jego stopach z innymi metalami z grupy platynowców. Różnorodne zachowanie obu tlenków wobec poszczególnych metali z grupy platyny daje możliwość użycia ich jako swobodnego narzędzia diagnostycznego, pozwalającego badać powierzchniowe stadia elektrochemicznych reakcji z udziałem wodoru [92].

W większości prac poświęconych elektrochemii Pd i jego stopów zjawiska dotyczące utleniania powierzchni elektrody rozpatrywane są niezależnie od procesów absorpcji wodoru. Utlenianie powierzchni elektrod z metali szlachetnych i ich stopów jest ważnym zagadnieniem w związku z rolą jaką materiały te odgrywają w elektrokatalizie, w tym w funkcjonowaniu ogniw paliwowych [15, 16]. W szczególności, zdolność metalu lub stopu do utleniania, względnie jego odporność na ten proces, jest kluczowa w przebiegu takich reakcji jak utlenianie metanolu lub redukcja tlenu.

Stwierdzono, że elektrody zawierające Pd poddane uprzedniej absorpcji wodoru ulegają łatwiejszemu utlenieniu na powierzchni a wytworzony tlenek powierzchniowy jest bardziej stabilny elektrochemicznie [89, 120, 125, 143]. W szczególności, dla stopów Pd-Pt-Au zaobserwowano obniżenie potencjałów utleniania powierzchni i redukcji tlenków powierzchniowych dochodzące do 230 mV, przy czym potencjał pikowy redukcji tlenków po absorpcji wodoru był niższy niż na czystym Pd po identycznej procedurze, zaś początkowy potencjał utleniania powierzchni był niższy niż na elektrodzie Pt. Podobny, choć słabszy efekt obserwowany był dla elektrod Pd-Au (ok. 100 mV), Pd-Ru (ok. 45 mV) i dla czystego Pd (ok. 50 mV).

Niewątpliwie warunkiem koniecznym dla wystąpienia powyższego efektu jest oddziaływanie metalu z wodorem. Jednym z proponowanych wyjaśnień może być fakt zmian w strukturze Pd lub jego stopu spowodowanych penetracją sieci krystalicznej przez wodór. Należy jednak podkreślić, że wzrost trwałości tlenków powierzchniowych po absorpcji wodoru obserwowano także dla stopów relatywnie ubogich w Pd, dla których nie tworzy się bogata w wodór faza β , a jedynie faza α . Niemniej, z danych krystalograficznych wiadomo, iż także w tym przypadku w obecności zaabsorbowanego wodoru ma miejsce ekspansja sieci krystalicznej. Ponadto stwierdzono, że efekt ten występuje już po pojedynczym i krótkotrwałym spolaryzowaniu elektrody do potencjału absorpcji wodoru, a dalsze prowadzenie sorpcji wodoru powoduje jedynie nieznaczne zmiany potencjału (rzędu kilkunastu mV). Fakty te wskazują, że wzrost trwałości tlenków powierzchniowych następuje po stosunkowo krótkim czasie oddziaływań z wodorem i w obecności niewielkiej ilości zaabsorbowanego wodoru, znacznie mniejszej niż odpowiadająca maksymalnemu nasyceniu elektrody. Zachowanie to sugeruje, że efekt ten może być efektem powierzchniowym lub przypowierzchniowym, tzn. związanym z oddziaływaniem wodoru z najbardziej zewnętrznymi warstwami stopu [125].

Powyższy wynik oznacza, że procesy absorpcji/desorpcji wodoru mogą prowadzić do pożądaných z punktu widzenia ogniw paliwowych modyfikacji powierzchni elektrod katalitycznych. W literaturze można znaleźć doniesienia potwierdzające, że w obecności wodoru zaabsorbowanego w Pd lub jego stopach utlenianie adsorbatów węglowych, takich jak CO, metanol lub jony mrówczanowe, jest ułatwione [260-262].

8. BADANIA Z WYKORZYSTANIEM MIKROWAGI KWARCOWEJ

Dodatkowych informacji o procesie absorpcji wodoru w Pd może dostarczyć metoda mikrowagi kwarcowej (ang. *electrochemical quartz crystal microbalance*, EQCM) [263–265]. Metodyka LVE doskonale odpowiada wymaganiom techniki EQCM, gdyż masa warstwy metalu pokrywającej kryształ kwarcu nie powinna przekraczać 2% jego masy, co wymusza stosowanie cienkich warstw o grubości poniżej 0,5 mikrometra.

W procesie absorpcji wodoru w cienkiej warstwie Pd osadzonej na kryształach kwarcu odpowiedź mikrowagi jest funkcją zmiany masy elektrody wynikającej z pochłaniania wodoru oraz efektu pochodzącego od naprężeń indukowanych obecnością zaabsorbowanego wodoru. Ponieważ ilość wodoru może być określona niezależnie z pomiaru ładunku, możliwe jest obliczenie – na podstawie równania Sauerbrea [266] – zmiany częstotliwości mikrowagi pochodzącej wyłącznie od efektu masowego i dzięki temu wydzielenie z całkowitej mierzonej zmiany częstotliwości wkładu pochodzącego od efektu naprężeń. Wykazano, że wielkość i rozkład naprężeń w Pd zależy od ilości zaabsorbowanego wodoru oraz kierunku przebiegu procesu, tj. jest inny podczas absorpcji i desorpcji wodoru [54, 55, 81, 83, 75, 76, 203–205]. Potwierdzono też wcześniejsze przypuszczenia [225], że różnice w stanie naprężeń w elektrodzie Pd w trakcie absorpcji i desorpcji wodoru można powiązać ze zjawiskiem histerezy [100].

Metodą EQCM badano także wpływ absorpcji wodoru na elektrochemiczne rozpuszczanie materiału elektrody podczas jej polaryzacji do odpowiednio wysokich wartości potencjału [76, 99, 117, 120]. Analiza odpowiedzi mikrowagi kwarcowej zarejestrowanej dla elektrod poddanych uprzedniej absorpcji wodoru prowadzi do wniosku, że podatność elektrody na elektrochemiczne rozpuszczanie ulega zmniejszeniu po obróbce wodorowej. Efekt ten występuje zarówno dla czystego Pd jak i jego stopów i nie może być przypisany zmianom w składzie i/lub morfologii powierzchni elektrody wywołanym oddziaływaniami z wodorem. Prawdopodobnie ma on związek ze zmianami stanu powierzchni elektrody wywołanymi obecnością wodoru. Możliwe, iż powierzchnia świeżo osadzonego metalu lub stopu znajduje się w mniej korzystnym stanie energetycznym, który sprzyja większej aktywności w procesie rozpuszczania, zaś elektrosorpcja wodoru prowadzi do jej reorganizacji i obniżenia energii powierzchniowej, podobnie jak procedura wygrzewania. Dzięki nasyceniu wodorem uzyskano zatem większą trwałość elektrochemicznego potencjalnego katalizatora.

9. PRAKTYCZNE ASPEKTY BADAŃ Z UŻYCIEM LVE

Badania nad absorpcją wodoru w Pd mają również znaczenie praktyczne. Przykładem są tu prace nad kondensatorami elektrochemicznymi. Conway, który jest uważany za „ojca” superkondensatorów brał pod uwagę [267] możliwość zasto-

sowania układu Pd-wodór w elektrochemicznym kondensatorze. Przez długi czas układ taki był niemożliwy do skonstruowania ze względu na ograniczenie procesu sorpcji i desorpcji powolną dyfuzją wodoru w głębi metalu w przypadku próbek litych. Czerwiński powrócił do tej idei, gdy problem ten udało się rozwiązać dzięki opracowaniu i zastosowaniu elektrod o ograniczonej objętości [102].

W dalszych pracach [116, 119, 138, 145, 148] Czerwiński i wsp. wykazali, że układy metaliczne z zaabsorbowanym wodorem charakteryzują się znacznymi wartościami pseudopojemności właściwej oraz mocy i energii właściwej, porównywalnymi z innymi układami wykorzystującymi procesy faradajowskie. Maksymalne wartości pseudopojemności właściwej w odniesieniu do masy samego materiału absorbującego wodór wynoszą od ok. 3000 F/g dla Pd do ok. 4500 F/g dla stopów Pd-Rh i Pd-Ru (Tab. 1).

W literaturze [102, 116] opisano elektrodę do superkondensatora zbudowaną z nasyconej wodorem cienkiej warstwy Pd lub stopu Pd-Rh o grubości ok. 1 mikrometra osadzonej na podłożu z usieciowanego węgla szklatego (RVC) lub RVC pokrytego cienką warstwą Au. Układy te zostały opatentowane [268]. Pseudopojemności w odniesieniu do łącznej masy metalu i podłoża przekraczają 500 F/g, a zatem są porównywalne z odpowiednimi wartościami dla kondensatorów, w których wykorzystuje się różne reakcje redoks, np. zawierających elektrody z polimerów lub tlenków Ru, Ir i Mn, i są większe niż dla typowych kondensatorów z elektryczną warstwą podwójną [269–271]. Należy dodać, że pojemność właściwa samego podłoża RVC jest znikoma (poniżej 0,1 F/g) i praktycznie cały wkład do pseudopojemności układu pochodzi z procesu wodorowego. Wyznaczane wartości mocy właściwej mieszczą się w granicach 0,5–6 Wg, zaś maksymalne wartości energii właściwej dochodzą do 20 Wh kg⁻¹. Warto podkreślić, że ze względu na małe ilości osadzonych metali koszt takiego materiału elektrodowego wynosi ok. 1 zł/cm².

Wyniki dalszych prac [138, 145] sugerują, że pojemnych kondensatorów elektrochemicznych należy poszukiwać wśród nasyconych wodorem stopów Pd z Rh i Ru. Z kolei dodatek Pt bardzo korzystnie wpływa na kinetykę procesu absorpcji/desorpcji wodoru, przyczyniając się do wzrostu mocy kondensatora [138].

Metodologia elektrod o ograniczonej objętości znalazła też zastosowanie w badaniach materiałów wodorochłonnych do ogniw wodorkowych. W tym celu stop typu AB₅ (Mm-Ni_{4,1}Al_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,45}, gdzie Mm oznacza Mischmetal, tj. mieszaninę metali zawierającą pierwiastki ziem rzadkich) w postaci proszku został wprasowany w matrycę złotą. Wykazano, że tak przygotowana elektroda zachowuje się jak zbiór pojedynczych mikroelektrod – ziaren stopu. Procedura ta pozwoliła na wyeliminowanie jakichkolwiek dodatków wiążących, których obecność mogłaby wpływać na wyniki eksperymentu elektrochemicznego. Umożliwiło to dokonanie pełnej charakterystyki procesu absorpcji wodoru w czystym stopie AB₅ w różnych elektrolitach i temperaturach, w tym określenie pojemności absorpcyjnej oraz wyznaczenie współczynnika dyfuzji wodoru w badanym materiale [272–275].

UWAGI KOŃCOWE

W roku 2016 przypada 150 lat od odkrycia przez Grahama zjawiska absorpcji wodoru w Pd i 25 lat od zastosowania przez Czerwińskiego i in. elektrod o ograniczonej objętości do badań elektrochemicznych absorpcji wodoru w tym metalu. Niewątpliwie dzięki badaniom tego typu elektrod nasza wiedza na temat procesu pochłaniania wodoru przez Pd i układy pokrewne znacznie wzrosła. Metodyka elektrod o ograniczonej objętości pozwoliła na kompleksowe zbadanie efektów grubości warstw Pd i warunków ich przygotowania na ich właściwości absorpcyjne. Metodami elektrochemicznymi możliwe było wyznaczenie ilości zaabsorbowanego wodoru, potencjałów przejść fazowych alfa-beta, wielkości efektu histerezy oraz szybkości procesów absorpcji i desorpcji wodoru w funkcji potencjału elektrody i składu (stopy). Zastosowanie elektrod o ograniczonej objętości otworzyło nowe możliwości eksperymentalne dla badań układów Pd-wodór oraz stopy Pd-wodór. Pozwoliło na zbadanie wielu aspektów procesu absorpcji wodoru w Pd i jego stopach oraz zaobserwowanie zjawisk, które nie były znane dla elektrod litych. Zostało udowodnione eksperymentalnie, że obok faz alfa i beta wodór istnieje w Pd także w postaci fazy wodoru podpowierzchniowego. Wykazano, że podpowierzchniowa forma wodoru odgrywa istotną rolę nie tylko podczas absorpcji, ale i w procesie desorpcji wodoru, który w pewnych warunkach eksperymentalnych przebiega według dwóch niezależnych od siebie mechanizmów: elektrochemicznej reakcji utleniania wodoru zaadsorbowanego do jonów wodorowych i nieelektrochemicznej reakcji rekombinacji atomów wodoru do wodoru cząsteczkowego. Ponadto stwierdzono, że proces absorpcji/desorpcji wodoru w cienkich warstwach Pd i jego stopów może być kontrolowany szybkością przemiany fazowej alfa-beta. Dzięki wprowadzeniu do eksperymentów temperatury jako dodatkowej zmiennej możliwe stało się wyznaczenie zmian wartości termodynamicznych funkcji stanu (entalpia swobodna, entalpia, entropia) tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej w Pd i jego stopach w warunkach elektrochemicznych. Zastosowanie elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej do badań cienkich warstw umożliwiło monitorowanie in situ w czasie rzeczywistym zmian masy elektrody związanych z absorpcją wodoru i rozpuszczaniem metali oraz innych czynników towarzyszącym tym procesom, takich jak naprężenia w sieci krystalicznej wywołane absorpcją wodoru. Zbadane zostały wzajemne relacje między absorpcją wodoru a różnymi procesami powierzchniowymi. Elektrody o ograniczonej objętości zostały też wykorzystane w elektrochemii stosowanej do badań elektrochemicznych właściwości stopów wodorochłonnych do ogniw wodorkowych oraz w konstrukcji kondensatorów elektrochemicznych.

PIŚMIENICTWO CYTOWANIE

- [1] A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa, 1997.
- [2] B. Habibi, S. Mohammadyari, J. Taiwan, Institute Chemical Engineers, 2016, **58**, 245.
- [3] I.M. Al-Akraa, A.M. Mohammad, M.S. El-Deab, B.E. El-Anadouli, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015, **40**, 1789.
- [4] R. Gupta, S.K. Guin, S. K. Aggarwal, *Electrochim. Acta*, 2014, **116**, 314.
- [5] A. Maksic, Z. Rakocevic, M. Smiljanic, M. Nenadovic, S. Strbac, *J. Power Sources*, 2015, **273**, 724.
- [6] H. An, L. Pan, H. Cui, D. Zhou, B. Wang, J. Zhai, Q. Li, Y. Pan, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, **741**, 56.
- [7] F. Zhang, D.Zhou, M. Zhou, *J. Energy Chem.*, 2016, **25**, 71.
- [8] D. Renard, C. McCain, B. Baidoun, A. Bondy, K. Bandyopadhyay, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2014, **463**, 44.
- [9] F. Munoz, C. Hua, T. Kwong, L. Tran, T. Q. Nguyen, J. L. Haan, *Appl. Catal. B Environmental*, 2015, **174–175**, 323.
- [10] M. del C. Aguirre, A.S. Fuentes, A. F. Filippin, *Procedia Materials Science*, 2015, **93**, 12.
- [11] S. Lankiang, M. Chiwata, S. Baranton, H. Uchida, C. Coutanceau, *Electrochim. Acta*, 2015, **182**, 131.
- [12] F. Tzorbatzoglou, A. Brouzgou, P. Tsiakaras, *Appl. Catal. B Environmental*, 2015, **174–175**, 203.
- [13] S. Štrbac, M. Smiljanić, Z. Rakočević, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, **755**, 115.
- [14] O.A. Petrii, *J. Solid State Electrochem.*, 2008, **12**, 609.
- [15] P. Piela, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 2006, **85**, 13.
- [16] P. Piela, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 2006, **85**, 164.
- [17] F.A. Lewis, *The palladium/hydrogen system*, Academic Press, New York, 1967.
- [18] M. Tkacz, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108** (5), 2084.
- [19] T. Graham, *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, 1866, **156**, 399.
- [20] J. Kleperis, G. Wójcik, A. Czerwiński, J. Skowroński, M. Kopczyk, M. Bełtowska-Brzezińska, *J. Solid State Electrochem.*, 2001, **5**, 229.
- [21] G. Wójcik, M. Kopczyk, H. Drulis, M. Bełtowska-Brzezińska, *Wiad. Chem.*, 1995, **49**, 285
- [22] A. Czerwiński, *Akumulatory, baterie, ogniwa*, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa, 2005.
- [23] G.W. Crabtree, M.S. Dresselhaus, M.V. Buchanan, *Postępy fizyki*, 2005, **56**, 168.
- [24] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature*, 2001, **414**, 353.
- [25] J. Kijeński, *Przem. Chem.*, 2005, **84**, 799.
- [26] T.B. Flanagan, Y. Sakamoto, *Plat. Met. Rev.*, 1993, **37**, 26.
- [27] Y. Sakamoto, K. Baba, T.B. Flanagan, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 1988, **158**, 223.
- [28] Y. Sakamoto, K. Yuwasa, K. Hirayama, *J. Less-Common Met.*, 1982, **88**, 115.
- [29] F.A. Lewis, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 1985, **146**, 171.
- [30] Y. Sakamoto, F.L. Chen, M. Ura, T.B. Flanagan, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 807.
- [31] E. Wicke, K. Frölich, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 1989, **163**, 35.
- [32] R. Burch, *Trans. Faraday. Soc.*, 1970, **66**, 736.
- [33] T.B. Flanagan, W.A. Oates, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1991, **21**, 269.
- [34] Z.P. Zagórski, *Wiad. Chem*, 2007, **61**, 963.
- [35] D.V. Sokolski *Hydrogenation in solutions*, Nauka, Alma-Ata, 1962.
- [36] R. Woods, *Electrochim. Acta*, 1969, **14**, 632.
- [37] D.A.J. Rand, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.*, 1973, **44**, 83.
- [38] S.H. Cadle, *Anal. Chem.*, 1974, **46**, 587.
- [39] R.V. Bucur, L. Stoicovici, *J. Electroanal. Chem.*, 1970, **25**, 342.
- [40] R.V. Bucur, V. Mecea, E. Indrea, *J. Less-Common Met.*, 1976, **49**, 147.

- [41] J.-P. Chevillot, J. Farcy, C. Hinnen, A. Rousseau, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, **64**, 39.
- [42] G.A. Frazier, R. Glosser, *J. Less-Common Met.*, 1980, **74**, 89.
- [43] R.V. Bucur, V. Mecea, *Surf. Techn.*, 1980, **11**, 305.
- [44] J. Horkans, *J. Electroanal. Chem.*, 1980, **106**, 245.
- [45] M. Nicolas, L. Dumoulin, J.P. Burger, *J. Appl. Phys.*, 1986, **60**, 3125.
- [46] M. Nicolas, H. Raffy, L. Dumoulin, J.P. Burger, *J. Less-Common Met.*, 1987, **130**, 61.
- [47] K. Gossner, E. Mizera, *J. Electroanal. Chem.*, 1981, **125**, 359.
- [48] L.A. Harris, *J. Electrochem. Soc.*, 1982, **129**, 2689.
- [49] R.V. Bucur, T.B. Flanagan, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 1974, **88**, 225.
- [50] J.M. Rosamilia, J.A. Abys, B. Miller, *Electrochim. Acta*, 1991, **36**, 1203.
- [51] N. Tateishi, K. Yahikozawa, K. Nishimura, M. Suzuki, Y. Iwanaga, M. Watanabe, E. Enami, Y. Matsuda, Y. Takasu, *Electrochim. Acta*, 1991, **36**, 1235.
- [52] N. Tateishi, K. Yahikozawa, K. Nishimura, Y. Takasu, *Electrochim. Acta*, 1992, **37**, 2427.
- [53] G.A. Attard, A. Bannister, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, **300**, 467.
- [54] G.T. Cheek, W.E. O'Grady, *J. Electroanal. Chem.*, 1990, **277**, 341.
- [55] G.T. Cheek, W.E. O'Grady, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **368**, 133.
- [56] L. Gräsjo, M. Seo, *J. Electroanal. Chem.*, 1990, **296**, 233.
- [57] N. Yamamoto, T. Ohsaka, T. Terashima, N. Oyama, *J. Electroanal. Chem.*, 1990, **296**, 463.
- [58] A. Czerwiński, S. Zamponi, R. Marassi, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, **304**, 233.
- [59] A. Czerwiński, R. Marassi, S. Zamponi, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, **316**, 211.
- [60] A. Czerwiński, R. Marassi, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, **322**, 373.
- [61] G. Maruszczak, A. Czerwiński, *Anal. Lett.*, 1995, **28**, 2547.
- [62] I. Kiersztyn, Praca doktorska, Uniwersytet Warszawski, Warszawa 1999.
- [63] A. Czerwiński, I. Kiersztyn, M. Grdeń, J. Czaplą, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **471**, 190.
- [64] A. Czerwiński, I. Kiersztyn, M. Grdeń, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, **492**, 128.
- [65] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Thin Solid Films*, 2010, **518**, 3680.
- [66] A. Czerwiński, G. Maruszczak, M. Żelazowska, *Polish J. Chem.*, 1993, **67**, 2037.
- [67] A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 1994, **39**, 431.
- [68] A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, **379**, 487.
- [69] M. Czauderna, G. Maruszczak, A. Czerwiński, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, 1995, **199**, 375.
- [70] A. Czerwiński, G. Maruszczak, M. Żelazowska, M. Łańcucka, R. Marassi, S. Zamponi, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **386**, 207.
- [71] A. Czerwiński, *Polish J. Chem.*, 1995, **69**, 699.
- [72] A. Czerwiński, J. Frydrych, I. Kiersztyn, *Anal. Lett.*, 1996, **29**, 2549.
- [73] A. Czerwiński, M. Czauderna, G. Maruszczak, I. Kiersztyn, R. Marassi, S. Zamponi, *Electrochim. Acta*, 1997, **42**, 81.
- [74] M. Grdeń, A. Czerwiński, J. Golimowski, E. Bulska, B. Krasnodębska-Ostregą, R. Marassi, S. Zamponi, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **460**, 30.
- [75] M. Grdeń, J. Kotowski and A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 1999, **3**, 348.
- [76] M. Grdeń, J. Kotowski, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 2000, **4**, 273.
- [77] M. Grdeń, A. Paruszewska, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **502**, 91.
- [78] M.Y. Rusanowa, M. Grdeń, A. Czerwiński, G.A. Tsirlina, O.A. Petrii, T. Y.Safonowa, *J. Solid State Electrochem.*, 2001, **5**, 212.
- [79] A. Frydrychewicz, A. Czerwiński, K. Jackowska, *Synthetic Metals*, 2001, **121**, 1401.
- [80] M. Grdeń, A. Piascik, Z. Koczorowski, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, **532**, 35.
- [81] M. Grdeń K. Kuśmierczyk, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 2002, **7**, 43.
- [82] A. Czerwiński, I. Kiersztyn, M. Grdeń, *J. Solid State Electrochem.*, 2003, **7**, 321.
- [83] M. Grdeń, K. Klimek, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 2221.

- [84] A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 2006, **85**, 1186.
- [85] M. Grdeń, A. Czerwiński, *J Solid State Electrochem.*, 2008, **12**, 375.
- [86] M. Grdeń, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 909.
- [87] A. Czerwiński, I. Kiersztyn, M. Łukaszewski, M. Grdeń, [w:] *Electrocatalysis*, V. Birss, A. Wieckowski (Red.), Electrochemical Society, 2005, str. 53.
- [88] M. Łukaszewski, K. Kuśmierczyk, J. Kotowski, H. Siwek, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 2003, **7**, 69.
- [89] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 2003, **48**, 2435.
- [90] M. Łukaszewski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **573**, 87.
- [91] M. Łukaszewski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, **65**, 523.
- [92] M. Łukaszewski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 2004, **49**, 3161.
- [93] M. Łukaszewski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *Anal. Lett.*, 2004, **37**, 967.
- [94] A. Czerwiński, M. Grdeń, M. Łukaszewski, *J. Solid State Electrochem.*, 2004, **8**, 411.
- [95] H. Siwek, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Polish J. Chem.*, 2004, **78**, 1121.
- [96] A. Czerwiński, M. Łukaszewski, M. Grdeń, H. Siwek, *Przem. Chem.*, 2004, **83**, 508.
- [97] M. Łukaszewski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 2005, **9**, 1.
- [98] A. Żurowski, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 3112.
- [99] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, **589**, 38.
- [100] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, **589**, 87.
- [101] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 4728.
- [102] A. Czerwiński, M. Łukaszewski, A. Żurowski, H. Siwek, S. Obrębowski, *J. New Mat. Elect. Syst.*, 2006, **9**, 419.
- [103] M. Łukaszewski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *J. New Mat. Elect. Syst.*, 2006, **9**, 409.
- [104] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 2007, **11**, 339.
- [105] M. Łukaszewski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 2007, **86**, 137.
- [106] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 2007, **86**, 846.
- [107] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Polish J. Chem.*, 2007, **81**, 847.
- [108] M. Łukaszewski, A. Żurowski, M. Grdeń, A. Czerwiński, *Electrochem. Commun.*, 2007, **9**, 671.
- [109] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Wiad. Chem.*, 2007, **61**, 361.
- [110] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2007, **606**, 117.
- [111] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 2007, **86**, 1231.
- [112] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 2008, **12**, 1589.
- [113] H. Siwek, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 3752.
- [114] M. Grdeń, M. Łukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 7583.
- [115] A. Żurowski, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 7812.
- [116] M. Łukaszewski, A. Żurowski, A. Czerwiński, *J. Power Sources*, 2008, **185**, 1598.
- [117] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Alloys Comp.*, 2009, **473**, 220.
- [118] M. Łukaszewski, H. Siwek, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 2009, **13**, 813.
- [119] A. Czerwiński, Z. Rogulski, S. Obrębowski, H. Siwek, I. Paleska, M. Chotkowski, M. Łukaszewski, *J. Appl. Electrochem.*, 2009, **39**, 559.
- [120] M. Łukaszewski, T. Kędra, A. Czerwiński, *Electrochem. Commun.*, 2009, **11**, 978.
- [121] M. Łukaszewski, K. Klimek, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2009, **637**, 13.
- [122] M. Łukaszewski, A. Żurowski, T. Kędra, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 2010, **89**, 704.
- [123] M. Łukaszewski, H. Siwek, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 2010, **14**, 1279.
- [124] M. Łukaszewski, T. Kędra, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2010, **638**, 123.
- [125] M. Łukaszewski, T. Kędra, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 1150.
- [126] K. Drążkiewicz, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 2010, **89**, 1230.
- [127] M. Łukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwiński, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 14567.

- [128] K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta.*, 2010, **56**, 235.
- [129] M. Łukaszewski, K. Klimek, A. Żurowski, T. Kędra, A. Czerwiński, *Solid State Ionics*, 2011, **190**, 18.
- [130] K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta.*, 2011, **56**, 2344.
- [131] M. Łukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2011, **651**, 131.
- [132] M. Soszko, M. Łukaszewski, Z. Mianowska, K. Drążkiewicz, H. Siwek, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 2011, **90**, 1195.
- [133] M. Łukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 2011, **90**, 1201.
- [134] M. Soszko, M. Łukaszewski, Z. Mianowska, A. Czerwiński, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 3513.
- [135] A. Czerwiński, M. Łukaszewski, *Chem. Edu.*, 2011, **16**, 138.
- [136] U. Koss, M. Łukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, **15**, 2477.
- [137] M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, **15**, 2489.
- [138] M. Łukaszewski, K. Hubkowska, U. Koss, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, 2012, **16**, 2533.
- [139] K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochem. Commun.*, 2012, **20**, 175.
- [140] U. Koss, K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 2013, **107**, 269.
- [141] K. Hubkowska, U. Koss, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2013, **704**, 10.
- [142] M. Łukaszewski, K. Hubkowska, U. Koss, A. Czerwiński, *Materials*, 2013, **6**, 4817.
- [143] K. Hubkowska, M. Łukaszewski, U. Koss, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, 2014, **132**, 214.
- [144] K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochem. Commun.*, 2014, **48**, 40.
- [145] U. Koss, K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 2015, **94**, 291.
- [146] U. Koss, M. Łukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, **756**, 124.
- [147] K. Hubkowska, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, **757**, 80.
- [148] Z. Rogulski, M. Łukaszewski, P. Piela, A. Czerwiński, *Bull. Polish Hydrogen Fuel Cell Assoc.*, 2011, **6**, 50.
- [149] J.M. Skowroński, T. Rozmanowski, P. Krawczyk, Z. Rogulski, A. Czerwiński, *J. Nanosci. Nanotech.*, 2008, **8**, 1.
- [150] J.M. Skowroński, A. Czerwiński, T. Rozmanowski, Z. Rogulski, P. Krawczyk, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 5677.
- [151] G.A. Attard, R. Price, A. Al-Akl, *Electrochim. Acta*, 1994, **39**, 1525.
- [152] M. Baldauf, D.M. Kolb, *Electrochim. Acta*, 1993, **38**, 2145.
- [153] W.-S. Zhang, X.-W. Zhang, X.-G. Zhao, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, **458**, 107.
- [154] P. Millet, M. Srour, R. Faure, R. Durand, *Electrochem. Commun.*, 2001, **3**, 478.
- [155] T.-C. Wen, C.-C. Hu, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**, 988.
- [156] C.-C. Hu, T.-C. Wen, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**, 2996.
- [157] C.-C. Hu, T.-C. Wen, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, 1376.
- [158] B.I. Podlovchenko, E.A. Kolyadko, S. Lu, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **399**, 21.
- [159] P. Manolatos, M. Jerome, *Electrochim. Acta*, 1996, **41**, 359.
- [160] Y. Li, Y.-T. Cheng, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1996, **21**, 281.
- [161] M.T. Giacomini, M. Balasubramanian, S. Khalid, J. McBreen, E.A. Ticianelli, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, A588.
- [162] K. Winkler, A. de Bettencourt-Dias, A. L. Balch, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 1386.
- [163] T.Y. Safonova, D.R. Khairullin, G.A. Tsirlina, O.A. Petrii, S.Y. Vassiliev, *Electrochim Acta*, 2005, **50**, 4752.
- [164] M.Y. Rusanova, G.A. Tsirlina, O.A. Petrii, T.Y. Safonova, S.Y. Vassiliev, *Russ. J. Electrochem.*, 2000, **36**, 457.

- [165] Y.E. Roginskaya, E.N. Lubnin, T.Y. Safonova, A.L. Chuvillin, E.D. Politova, G.A. Tsirlina, *Russ. J. Electrochem.*, 2003, **39**, 253.
- [166] L.M. Plyasova, I.Y. Molina, S. V. Cherepanova, N.A. Rudina, O.V. Sherstyuk, E.R. Savinova, S.N. Pronkin, G.A. Tsirlina, *Russ. J. Electrochem.*, 2002, **38**, 1116.
- [167] G.A. Tsirlina, E.L. Nagaev, M.Y. Rusanova, *Phys. Lett. A*, 2000, **267**, 71.
- [168] G.A. Tsirlina, S.B. Baronov, F.M. Spiridonov, M.Y. Rusanova, T.Y. Safonova, O.A. Petrii, *Russ. J. Electrochem.*, 2000, **36**, 1179.
- [169] G.A. Tsirlina, O.A. Petrii, T.Y. Safonova, I.M. Papisov, S.Y. Vassiliev, A.E. Gabrielov, *Electrochim. Acta*, 2002, **47**, 3749.
- [170] O.A. Petrii, T. Y. Safonova, G. A. Tsirlina, M. Y. Rusanova, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 4117.
- [171] P.N. Bartlett, B. Gollas, S. Guerin, J. Marwan, *Phys. Chem. Phys. Chem.*, 2002, **4**, 3835.
- [172] P.N. Bartlett, J. Marwan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 2895.
- [173] A. Rose, S. Maniguet, R.J. Mathew, C. Slater, J. Yao, A.E. Russell, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 3220.
- [174] J. Paillier, L. Roué, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, E1.
- [175] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A1925.
- [176] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A1937.
- [177] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**, A1943.
- [178] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, **532**, 121.
- [179] B. Łosiewicz, L. Birry, A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, 2007, **611**, 26.
- [180] A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, **6593**, 159.
- [181] L. Birry, A. Lasia, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 3356.
- [182] M.H. Martin, A. Lasia, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 5292.
- [183] M.H. Martin, A. Lasia, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 6317.
- [184] H. Duncan, A. Lasia, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 6195.
- [185] H. Duncan, A. Lasia, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 6845.
- [186] H. Duncan, A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, **621**, 62.
- [187] F. Vigier, R. Jurczakowski, A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, **588**, 32.
- [188] F. Vigier, R. Jurczakowski, A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.*, 2007, **602**, 145.
- [189] G. Denuaualt, C. Milhano, D. Pletcher, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3545.
- [190] A. Frydrychewicz, A. T. Bieguński, K. Jackowska, G. A. Tsirlina, *J. Solid State Electrochem.*, 2008, **12**, 1085.
- [191] A. Frydrychewicz, S.Y. Vassiliev, G.A. Tsirlina, K. Jackowska, *Electrochim. Acta*, 2005, **50**, 1885.
- [192] S.-Z. Chu, H. Kawamura, M. Mori, *Electrochim. Acta*, 2007, **53**, 92.
- [193] S. Bouhtiyia, L. Roué, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, **33**, 2912.
- [194] C. Lebouin, Y.S. Olivier, E. Sibert, P. Millet, M. Maret, R. Faure, *J. Electroanal. Chem.*, 2009, **626**, 59.
- [195] M.C. Oliveira, *Electrochem. Commun.*, 2006, **8**, 647.
- [196] M.C. Oliveira, *Mater. Sci. Forum*, 2006, **514–516**, 456.
- [197] O. Corduneanu, V.C. Disculescu, A.-M. Chiorcea-Paquin, A.-M. Oliveira-Brett, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, **624**, 97.
- [198] P. Bertoncello, M. Peruffo, P.R. Unwin, *Chem. Commun.*, 2007, 1597.
- [199] H. Scholl, T. Błaszczak, A. Leniart, K. Polański, *J. Solid State Electrochem.*, 2004, **8**, 308.
- [200] W.-S. Zhang, X.-W. Zhang, X.-G. Zhao, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, **458**, 107.
- [201] P.M. Skitał, P.T. Sanecki, K. Kaczmarski, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 5604.
- [202] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, *Electrochim. Acta*, 2002, **47**, 2199.
- [203] S.-Y. Liu, Y.-H. Kao, Y. O. Su, T.-P. Perng, *J. Alloy. Comp.* 1999, **293–295**, 468.
- [204] S.-Y. Liu, Y.-H. Kao, Y. O. Su, T.-P. Perng, *J. Alloy. Comp.*, 2000, **311**, 283.

- [205] S.-Y. Liu, Y.-H. Kao, Y. O. Su, T.-P. Perng, *J. Alloy. Comp.*, 2001, **316**, 280.
- [206] S. Guerin, G. S. Attard, *Electrochem. Commun.*, 2001, **3**, 544.
- [207] J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, *Electrochem. Commun.*, 2002, **4**, 716.
- [208] J. Solla-Gullón, A. Rodes, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, **554–555**, 273.
- [209] J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**, E104.
- [210] P. Zoltowski, E. Makowska, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 2935.
- [211] S. Chen, B. D. Adams, A. Chen, *Electrochim. Acta*, 2010, **56**, 61.
- [212] B. D. Adams, G. Wu, S. Nigro, A. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6930.
- [213] B. D. Adams, C. K. Ostrom, A. Chen, *Langmuir*, 2010, **26**, 7632.
- [214] M. Stojewski, J. Kowalska, R. Jurczakowski, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 3707.
- [215] A. N. Correia, L. H. Mascaro, S. A. S. Machado, L. A. Avaca, *Electrochim. Acta*, 1997, **42**, 493.
- [216] J.-W. Lee, S. I. Pyun, S. Filipek, *Electrochim. Acta*, 2003, **48**, 1603.
- [217] A. Zalineeva, S. Baranton, C. Coutanceau, G. Jerkiewicz, *Langmuir*, 2015, **31**, 1605.
- [218] P. Połczyński, R. Jurczakowski, *J. Power Sources*, 2016, **305**, 233.
- [219] A. Lasia, R. Jurczakowski, B. Łosiewicz, *ECS Trans.*, 2007, **2**, 11.
- [220] T.B. Flanagan, J.D. Clewley, *J. Less-Common Met.*, 1982, **83**, 127.
- [221] R. Balasubramaniam, *J. Alloys Comp.*, 1997, **253–254**, 203.
- [222] T.B. Flanagan, W.A. Oates, *Prog. Solid St. Chem.*, 1995, **23**, 291.
- [223] T.B. Flanagan, W.A. Oates, *J. Alloys Comp.*, 2005, **404–406**, 16.
- [224] T.B. Flanagan, W.A. Oates, *J. Less-Common Met.*, 1983, **92**, 131.
- [225] B. Baranowski, *Wiad. Chem.*, 1992, **46**, 21.
- [226] D. Wang, T.B. Flanagan, T. Kuji, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 4244.
- [227] T.B. Flanagan, F.A. Lewis, *Trans. Faraday Soc.*, 1959, **55**, 1400.
- [228] T.B. Flanagan, F.A. Lewis, *Trans. Faraday Soc.*, 1959, **55**, 1409.
- [229] T.B. Flanagan, *J. Phys. Chem.*, 1961, **65**, 280.
- [230] M.J. Vasile, C.G. Enke, *J. Electrochem. Soc.*, 1965, **112**, 865.
- [231] R.C. Wolfe, K.G. Weil, B.A. Shaw, H.W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, B82.
- [232] L. Dębowska, B. Baranowski, *Polish J. Chem.*, 2008, **82**, 643.
- [233] G. Jerkiewicz, *Prog. Surf. Sci.*, 1998, **57**, 137.
- [234] A. Züttel, C. Nützenadel, G. Schmid, D. Chartouni, L. Schlapbach, *J. Alloy. Comp.*, 1999, **293–295**, 472.
- [235] M.W. Breiter, *J. Electroanal. Chem.*, 1979, **109**, 253.
- [236] H. Yoshitake, G. Muto, K. Ota, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, **401**, 81.
- [237] B.E. Conway, G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, **357**, 47.
- [238] G. Jerkiewicz, A. Zolfaghari, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**, 1240.
- [239] R.V. Bucur, F. Bota, *Electrochim. Acta*, 1982, **27**, 521.
- [240] J. Tosques, M.H. Martin, L. Roué, D. Guay, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**, 15810.
- [241] M. Soszko, J. Dłubak, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, 2014, **729**, 27.
- [242] K. Frölich, H.G. Severin, R. Hempelmann, E. Wicke, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 1980, **119**, 33.
- [243] E. Wicke, *J. Less-Common Met.*, 1980, **74**, 185.
- [244] S. Thiebaut, A. Bigot, J.C. Achard, B. Limacher, D. Leroy, A. Percheron-Guegan, *J. Alloys Comp.*, 1995, **231**, 440.
- [245] T.B. Flanagan, S. Luo, *J. Phase Equilibria and Diffusion*, 2007, **28**, 49.
- [246] H. Noh, W. Luo, T.B. Flanagan, *J. Alloys Comp.*, 1993, **196**, 7.
- [247] J.A.S. Green, F.A. Lewis, *Trans. Faraday Soc.*, 1966, **62**, 971.
- [248] J.D. Clewley, J.F. Lynch, T.B. Flanagan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1977, **73**, 494.
- [249] D.F. Teter, D.J. Thoma, *Metall. Trans. B*, 2000, **31B**, 667.

- [250] T.B. Flanagan, B.S. Bowerman, G.E. Biehl, *Scripta Met.*, 1980, **14**, 443.
- [251] A. Czerwiński, Z. Rogulski, J. Dłubak, A. Gumkowska, M. Karwowska, *Przem. Chem.*, 2009, **88**, 642.
- [252] A. Züttel, C. Nützenadel, G. Schmid, C. Emmenegger, P. Sudan, L. Schlapbach, *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **162–163**, 571.
- [253] A. Pundt, C. Sachs, M. Winter, M.T. Reetz, D. Fritsch, R. Kirchheim, *J. Alloy. Comp.*, 1999, **293–295**, 480.
- [254] T. Kuji, H. Uchida, M. Sato, W. Cui, *J. Alloys Comp.*, 1999, **293–295**, 19.
- [255] E.A. Crespo, S. Claramonte, M. Ruda, S. Ramos de Debiaggi, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, **35**, 6037.
- [256] S. Szpak, P.A. Mosier-Boss, S.R. Scharber, J.J. Smith, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, **337**, 147.
- [257] J.-W. Lee, S.-I. Pyun, *Electrochim. Acta*, 2005, **50**, 1777.
- [258] I.A. Bagotskaya, *Zhurn. Fiz. Khimii*, 1962, **36**, 2667.
- [259] A. Lasia, D. Grégoire, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, 3393.
- [260] O. Yepez, P.G. Pickup, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2005, **8**, E35.
- [261] O. Yepez, B.R. Scharifker, *J. Appl. Electrochem.* 1999, **29**, 1185.
- [262] O. Yepez, B.R. Scharifker, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2002, **27**, 99
- [263] D. A. Buttry, M.D. Ward, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 1355.
- [264] R. Schumacher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1990, **29**, 329.
- [265] M.R. Deakin, D.A. Buttry, *Anal. Chem.*, 1989, **61**, 1147A.
- [266] G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, 1959, **155**, 206.
- [267] B.E. Conway, *Electrochemical Capacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academia/Plenum Publishers, New York 1999.
- [268] A. Czerwiński, M. Łukaszewski, A. Żurowski, Patent RP 204948, 2010.
- [269] R.A. Huggins, *Solid State Ionics*, 2000, **134**, 179.
- [270] E. Frąckowiak, F. Béguin, *Carbon*, 2001, **39**, 937.
- [271] B.E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, 1539.
- [272] P. Piela, Z. Rogulski, M. Krebs, E. Pytlik, M. Schmalz, J. Dłubak, M. Karwowska, A. Gumkowska, A. Czerwiński *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**, A254.
- [273] Z. Rogulski, J. Dłubak, M. Karwowska, M. Krebs, E. Pytlik, M. Schmalz, A. Gumkowska, A. Czerwiński, *J. Power Sources*, 2009, **195**, 7517.
- [274] M. Karwowska, T. Jaroń, K.J. Fijałkowski, P.J. Leszczyński, Z. Rogulski, A. Czerwiński, *J. Power Sources*, 2014, **263**, 304.
- [275] M. Karwowska, Praca doktorska, Uniwersytet Warszawski, Warszawa 2013.

Praca wpłynęła do Redakcji 23 lutego 2016