

Joanna Panek¹, Antoni Budniok²

Uniwersytet Śląski, Instytut Fizyki i Chemii Metali, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

ELEKTROLITYCZNE OTRZYMYWANIE I WŁASNOŚCI WARSTW KOMPOZYTOWYCH NIKLU Z WANADEM

Przedmiotem niniejszych badań są warstwy kompozytowe na osnowie krystalicznego niklu zawierające jako składnik kompozytu sproszkowany wanad. Elektrolityczne warstwy kompozytowe Ni+V były otrzymywane poprzez współosadzanie niklu i wanadu z roztworu, w którym cząstki metalicznego wanadu utrzymywano w zawiesinie, stosując ciągle mieszanie. Elektroosadzanie prowadzono na podłożu stalowym, w warunkach galwanostatycznych. Charakterystyka fizykochemiczna warstw obejmowała badania morfologii powierzchni metodą za pomocą mikroskopu stereoskopowego, badania składu fazowego metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich oraz składu chemicznego metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej. Stwierdzono, że powierzchnia warstw Ni+V posiada bardziej rozwiniętą topografię w porównaniu do warstwy niklowej oraz że rozwinięcie powierzchni rośnie ze wzrostem ilości zabudowanego proszku wanadu (rys. 1). Rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona dla warstw Ni+V wykazała, że posiadają one dwufazową strukturę i składają się z krystalicznych faz niklu i wanadu (rys. 2), co potwierdza kompozytową budowę tych warstw. Skład chemiczny otrzymanych warstw zależy od ilości proszku wanadu zdyspergowanego w kąpeli galwanicznej oraz od warunków prądowych ich otrzymywania (tab. 1). Zawartość wanadu w warstwach rośnie ze wzrostem ilości proszku metalicznego w kąpeli, a maleje ze wzrostem prądu osadzania. Zawartość ta zmienia się od 6 do 45% wag. w zależności od stosowanej gęstości prądowej i zawartości proszku V w kąpeli. Otrzymane warstwy kompozytowe zastosowano jako materiały elektrodowe w procesie elektrowydzielania wodoru w środowisku alkalicznym. Charakterystykę ich aktywności elektrochemicznej przeprowadzono metodą stacjonarnych krzywych polaryzacji, wykorzystując zależności Tafela (rys. 3, tab. 2). Stwierdzono, iż warstwy Ni+V charakteryzują się wyższą aktywnością w procesie wydzielania wodoru w porównaniu do warstwy niklowej. Świadczą o tym niższe wartości parametrów równania Tafela i niższe wartości nadpotencjału wydzielania wodoru przy jednakowej gęstości prądu równej $100 \text{ mA/cm}^2 - \eta_{100}$. Ponadto wykazano, że ich aktywność w tym procesie rośnie ze wzrostem zawartości wanadu w warstwie. Przyczyną tego faktu może być wzrost elektrochemicznie czynnej powierzchni, wynikający z charakteru warstwy kompozytowej, a także zjawiska adsorpcji wodoru na powierzchni warstw, wpływające katalitycznie na proces jego elektrolitycznego wydzielania.

Słowa kluczowe: nikiel, wanad, elektrolityczne warstwy kompozytowe, elektrowydzielanie wodoru

ELECTROLYTICAL PRODUCTION AND PROPERTIES OF NICKEL-VANADIUM COMPOSITE LAYERS

The subject of this study are nickel-based composite layers containing powdered vanadium. Electrolytic composite Ni+V layers were prepared by co-deposition of nickel and vanadium from a solution, in which metallic vanadium particles were suspended by stirring. The process of electrodeposition was carried out on a steel substrate, under galvanostatic conditions. The characterization of the layers included the investigation of surface morphology making use of stereoscopic microscope, structural investigation by X-ray diffraction method and the tests of chemical composition by X-ray fluorescence spectroscopy. It was stated that the surface of Ni+Ti layers is more developed compared to nickel layer, and that surface enlargement increases with the increase in the amount of incorporated vanadium powder (Fig. 1). X-ray diffraction analysis of Ni+V layers showed their two-phased structure and confirmed their composite character (Fig. 2). It was stated, that chemical composition of obtained layers depends on amount of vanadium powder dispersed in galvanic bath as well as on the galvanic conditions under which they were obtained (Tab. 1). The percentage of vanadium in layers increases with the increase in the amount of vanadium powder in the bath, but diminishes with the increase in deposition current density. The percentage of vanadium varies from 6 to 45 wt.% in dependence on applied current density and the amount of vanadium powder in the bath. The obtained layers were applied as electrode materials for hydrogen evolution in alkaline environment. Electrochemical characterization of the layers was carried out by steady-state polarization method, making use of Tafel equation (Fig. 3, Tab. 2). It was ascertained, that investigated Ni+V composite layers are characterized by increased electrochemical activity for hydrogen evolution compared to nickel coatings, what is derived from lower values of Tafel equation parameters and lower values of hydrogen evolution overpotential at the current density of $100 \text{ mA/cm}^2 - \eta_{100}$. Moreover, their activity in this process increases with an increase in the amount of vanadium in the layer. The increased activity of Ni+V layers may be attributed to the extended electrode surface arising from the character of composite layers as well as the hydrogen adsorption process occurring on the layers surface, which have catalytic influence on the hydrogen electroevolution.

Key words: nickel, vanadium, electrolytic composite layers, hydrogen electroevolution

WSTĘP

Elektrolityczna metoda otrzymywania materiałów o strukturze kompozytu jest technologią inżynierii mate-

riałowej w zakresie pozyskiwania nowych materiałów elektrodowych z możliwością modelowania ich własności. Materiały te, ze względu na specyficzne własności fizykochemiczne wynikające z różnorodności składu

¹ mgr, ² prof. dr hab.

chemicznego i fazowego oraz efektów wzajemnego oddziaływania ich składników, a także dużego rozwinięcia powierzchni, posiadają zdolność katalizowania wielu reakcji elektrochemicznych, m.in. wydzielania tlenu, wodoru czy utleniania związków organicznych [1, 2]. Zróżnicowany skład fazowy i chemiczny materiału kompozytowego może być przyczyną występowania par układów utleniająco-redukujących czy efektów synergetycznych na powierzchni elektrody.

W procesie elektrolitycznego osadzania warstw istnieje możliwość zabudowania zdyspergowanych cząstek z zawiesinowej kąpieli galwanicznej w strukturę materiału osnowy. W dotychczasowych badaniach materiałem osnowy był zazwyczaj metal z grupy żelazowców, głównie nikiel i jego stopy, których właściwości, takie jak dobra odporność korozyjna czy wysoka aktywność katalityczna w wielu procesach elektrochemicznych, zwłaszcza w procesie elektrowydzielania wodoru, są powszechnie znane i szeroko opisane w literaturze [2-8]. Jako składnik kompozytu stosowano tlenki metali, węgliki, azotki czy PTFE. Ostatnio podjęte zostały próby wprowadzenia cząstek sproszkowanych metali do osnowy innego metalu [9, 10].

Wśród tak otrzymywanych warstw szczególnego znaczenia nabierają te, które jako składnik kompozytu posiadają wbudowany metal, którego nie można bezpośredniego wydzielić elektrolitycznie z wodnego roztworu. Do takich metali należą m.in. wanad, molibden, tytan, wolfram. Umieszczenie w kąpieli galwanicznej zawiesiny proszków tych metali o odpowiednim rozdrobieniu i stężeniu pozwala otrzymać materiał kompozytowy w krystalicznej lub amorficznej osnowie. Zaletą takiego sposobu otrzymywania tych materiałów jest brak konieczności stosowania skomplikowanych, kosztownych i energochłonnych procedur jak w przypadku mechanicznego stopowania, plazmowego napyłania, implantacji jonowej itp.

Przedmiotem niniejszych badań są warstwy kompozytowe na osnowie krystalicznego niklu, zawierające jako składnik kompozytu sproszkowany wanad. Wyboru materiału osnowy i składnika kompozytu dokonano w oparciu o doniesienia literaturowe dotyczące obu metali. Stopy na bazie niklu i wanadu są obiecującym materiałem katodowym z uwagi na dużą zdolność kumulowania wodoru i wysoką pojemność rozładowania [11-14]. Na przykład stop $V_3TiNi_{0,56}$ może reagować z wodorem w roztworze KOH, tworząc wodoroki metali [15]. Składa się on z roztworu stałego opartego na V, zdolnego do reakcji z wodorem. Stabilność takich stopów w środowisku alkalicznym można poprawić, wprowadzając różne dodatki, np. nikiel, który, będąc katalizatorem hydrogenacji i dehydrogenacji, wpływa na poprawę parametrów kinetycznych stopów [16], zwiększa też ich odporność korozyjną i poprawia trwałość tych materiałów podczas cyklu ładowanie-rozładowanie. Wymienione cechy powodują, iż materiały na bazie niklu

i wanadu mogą znaleźć zastosowanie w bateriach wodorowych - Ni-MH i ogniwach paliwowych.

Celem tej pracy było więc otrzymanie warstw kompozytowych Ni+V o różnej zawartości wanadu, przeprowadzenie ich charakterystyki fizykochemicznej oraz określenie ich przydatności jako materiałów elektrodowych do wydzielania wodoru w środowisku alkalicznym.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do elektroosadzania warstw kompozytowych Ni+V sporządzono kąpiel zawiesinową, której skład był następujący: $140 \text{ g/dm}^3 \text{ NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $27 \text{ g/dm}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$ i $28 \text{ g/dm}^3 \text{ C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Do kąpieli tej dodano proszku wanadu (Aldrich, 99,5%) o wielkości ziaren około $45 \mu\text{m}$, w ilości 10 (kąpiel A) i 5 g/dm^3 (kąpiel B). Warstwy nanoszono na podłoże stalowe (St3S), przygotowane poprzez oczyszczenie mechaniczne i trawienie w roztworze HCl (1:1) przez 5 min. Jednostronna powierzchnia elektrod wynosiła 4 cm^2 , druga strona była izolowana odpornym chemicznie klejem typu Distal. Przeciwelektrodą była siatka platynowa. Proces elektroosadzania prowadzono w temperaturze 323 K, wartość pH elektrolitu wynosiła $4,0 \div 4,5$. W celu utrzymania proszku wanadu w postaci zawiesiny kąpiel mieszano z szybkością 150 obr/min . Warstwy osadzano w warunkach galwanostatycznych przy gęstościach prądu osadzania: $150, 225$ i 300 mA/cm^2 , przy zachowaniu stałej wartości przepływającego ładunku $Q = 360 \text{ C}$. Dla porównania otrzymano również warstwy niklowe z kąpieli niezawierającej proszku wanadu.

Otrzymane warstwy poddano charakterystyce morfologii powierzchni za pomocą mikroskopu stereoskopowego Nikon SMZ - 2T (pow. 200x), wyposażonego w system do cyfrowej rejestracji obrazów.

Badania strukturalne otrzymanych warstw przeprowadzono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, stosując dyfraktometr firmy Philips oraz promieniowanie lampy CuK_α . Warunki pracy lampy: $U = 40 \text{ kV}$, $I = 20 \text{ mA}$. Graficzną rejestrację refleksów dyfrakcyjnych prowadzono dla zakresu kąтового $20^\circ < 2\theta < 90^\circ$, przy szybkości przesuwu licznika $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. Otrzymane dyfraktogramy były podstawą do przeprowadzenia identyfikacji fazowej przy wykorzystaniu kart ICDD.

Analizę składu chemicznego prowadzono metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej, przy wykorzystaniu przystawki do aparatu rentgenowskiego typu TUR-M 62 oraz wzorców przygotowanych we własnym zakresie.

Badania elektrochemiczne procesu wydzielania wodoru w środowisku alkalicznym zostały przeprowadzone na wszystkich otrzymanych warstwach w 5M KOH, w trójelektrodowym naczyniu przy wykorzystaniu zestawu elektrochemicznego AUTOLAB. Elektrodę roboczą sta-

nowiła warstwa Ni+V, elektrodą odniesienia była elektroda tlenkowo-rtęciowa, a elektrodą pomocniczą - siatka platynowa. Badania procesu wydzielania wodoru poprzedzone były 12-godziną aktywacją elektrod przy prądzie katodowym równym 320 mA/cm^2 . Na tak przygotowanej elektrodzie rejestrowano krzywą depolaryzacji (Tafela) w zakresie prądowym od -320 mA/cm^2 do $-0,1 \mu\text{A/cm}^2$ w warunkach galwanostacyjnych (45 sekund na punkt). Następnie prowadzono półgodzinne wydzielanie wodoru przy gęstości prądowej 320 mA/cm^2 i ponownie rejestrowano krzywą Tafela. Procedurę tę powtarzano aż do uzyskania powtarzalności krzywych $\eta = f(\log j)$ (steady-state). Na podstawie otrzymanych zależności $\eta = f(\log j)$ obliczono parametry równania Tafela i prąd wymiany - j_0 . Wyznaczono również wartość nadpotencjału wydzielania wodoru przy prądzie katodowym 100 mA - η_{100} . Wartości tych parametrów pozwoliły na porównanie szybkości procesu wydzielania wodoru na warstwach kompozytowych Ni+V i elektrodzie niklowej.

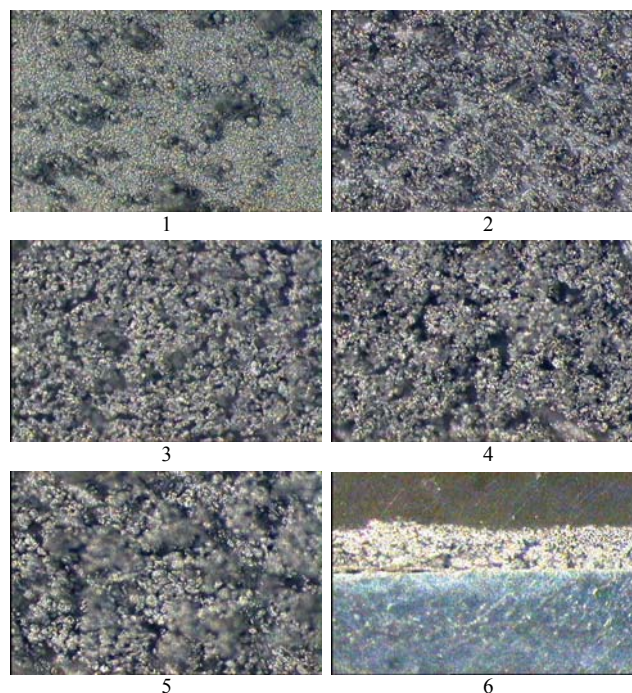
OMÓWIENIE WYNIKÓW

W odróżnieniu od gładkich i błyszczących warstw niklowych wszystkie otrzymane warstwy kompozytowe Ni+V charakteryzują się matową i chropowatą powierzchnią, z widocznymi pod mikroskopem ziarnami zabudowanego proszku wanadu. Stwierdzono, że powierzchnia warstw Ni+V posiada bardziej rozwiniętą topografię w porównaniu do warstwy niklowej oraz że rozwinięcie powierzchni rośnie ze wzrostem ilości zabudowanego proszku wanadu (rys. 1). Nie stwierdzono wyraźnego wpływu gęstości prądu osadzania na morfologię powierzchni warstw.

Rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona dla warstw Ni+V wykazała, że posiadają one dwufazową strukturę i składają się z krystalicznych faz niklu i wanadu (rys. 2). Oznacza to, że ziarna proszku wanadu zostały wbudowane do krystalicznej osnowy niklowej w procesie jej osadzania i potwierdza kompozytową budowę tych warstw.

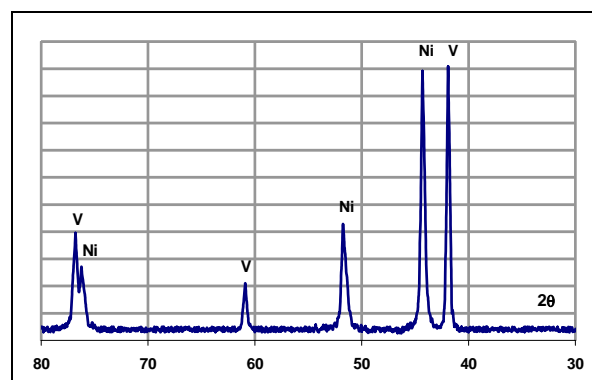
Analiza składu chemicznego warstw Ni+V wykazała, iż zależy on od ilości proszku wanadu w kąpielii galwanicznej, jak również od gęstości prądu osadzania warstw (tab. 1). Porównując zawartość wanadu w warstwach otrzymanych przy tych samych gęstościach prądowych, ale przy różnych zawartościach proszku w kąpielii można stwierdzić, że większa zawartość proszku wanadu w kąpielii oznacza większą zawartość wanadu w warstwie. Z kolei, wraz ze wzrostem prądu osadzania warstw ilość zabudowanego wanadu w warstwie maleje, przy czym spadek ten jest większy w przypadku warstw osadzanych z kąpielii B (5 gV/dm^3). Warstwy otrzymane z kąpielii A przy gęstości prądowej równej 300 mA/cm^2 oraz warstwy otrzymane z kąpielii B przy gęstości prą-

dowej 150 mA/cm^2 mają praktycznie taką samą zawartość wanadu (26 i 25%). Największą zawartość wanadu - 45% wag. wykazują warstwy otrzymane z kąpielii o zawartości proszku V 10 g/dm^3 kąpielii i przy gęstości prądu osadzania 150 mA/cm^2 , zaś najmniejszą - 6% wag. warstwy otrzymane z kąpielii o zawartości proszku V 5 g/dm^3 kąpielii i przy gęstości prądu osadzania 300 mA/cm^2 .



Rys. 1. Morfologia powierzchni warstw Ni+V zawierających: 1- 6% V, 2 - 12% V, 3 - 25% V, 4 - 32% V, 5 - 45% V (pow. 200x) oraz zgląd poprzeczny warstwy Ni+45% V - 6

Fig. 1. Surface morphology of Ni+V layers containing: 1- 6% V, 2 - 12% V, 3 - 25% V, 4 - 32% V, 5 - 45% V (magn. 200x) and cross-sectional image of Ni+45% V layer - 6



Rys. 2. Dyfraktogram warstwy Ni+V

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of Ni+V layer

Przyczyną takich zmian składu chemicznego warstwy kompozytowej mogą być zjawiska adsorpcji jonów niklowych na metalicznym proszku wanadu. Wzrost jego zawartości w kąpielii ułatwia elektrochemiczną reakcję rozładowania częściowo zhydratowanych, a zaadsorbowanych jonów niklowych, niż prostych, całkowicie zhydratowanych jonów niklowych w roztworze.

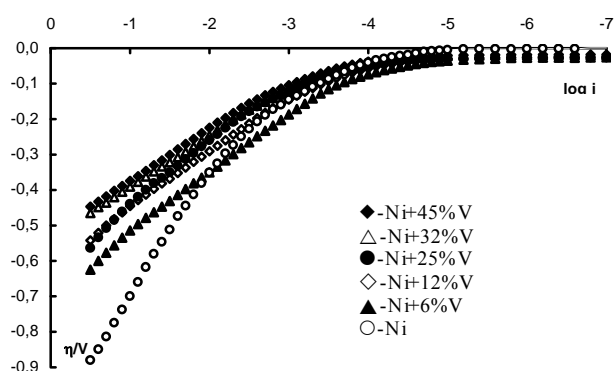
Wzrost gęstości prądu osadzania warstwy powoduje wzrost natężenia pola elektrycznego, czego wynikiem może być desorpcja jonów niklowych z powierzchni proszku metalu w kąpeli. Obserwuje się wtedy zmniejszenie zawartości wbudowanego składnika wskutek wzrostu ilości i szybkości rozładowania jonów niklowych.

TABELA 1. Procentowa zawartość wanadu (% wag.) w warstwach kompozytowych Ni+V w zależności od warunków ich otrzymania

TABLE 1. Percentage of vanadium (wt %) in the Ni+V composite layers in dependence on conditions of their production

Prąd osadzania mA/cm ²	Kąpiel A: 10 g V/dm ³	Kąpiel B: 5 g V/dm ³
150	45% ±5%	25% + 3%
225	32% ±3%	12% + 4%
300	26% + 3%	6% + 3%

Na podstawie krzywych zależności $\eta = f(\log j)$, otrzymanych dla procesu wydzielania wodoru na warstwach Ni+V w środowisku alkalicznym, określono szybkość tego procesu w zależności od zawartości wanadu w warstwie, porównując ją z wynikami otrzymanymi dla warstw niklowych. Stwierdzono, że we wszystkich przypadkach badanych warstw kompozytowych obserwuje się podwyższenie szybkości wydzielania wodoru w porównaniu do warstwy niklowej (rys. 3). Świadczą o tym wyznaczone wartości nadpotencjału wydzielania wodoru przy jednakowej wartości gęstości prądu równej 100 mA/cm² - η_{100} . Są one niższe dla warstw kompozytowych niż dla warstwy niklowej (tab. 2). Najniższą wartość η_{100} wykazuje warstwa Ni+V, zawierająca 45% wanadu. Można stwierdzić, że ze wzrostem ilości wanadu w warstwie zmniejsza się wartość η_{100} , co powoduje zwiększenie szybkości wydzielania wodoru.



Rys. 3. Krzywe zależności $\eta = f(\log j)$ procesu elektrowydzielania wodoru dla badanych warstw kompozytowych Ni+V oraz warstwy niklowej

Fig. 3. $\eta = f(\log j)$ dependences of hydrogen evolution process on the Ni+V composite layers and Ni

Wartości parametrów równania Tafela dla warstw kompozytowych są niższe niż dla warstwy niklowej (tab. 2). Ze wzrostem zawartości wanadu w warstwie następuje zmniejszenie wartości współczynników a i b . Oznacza to łatwiejsze zachodzenie procesu wydzielania wodoru w obecności wzrastającej ilości wanadu. Dla warstw Ni+45% V i Ni+32% V wartości parametru b są praktycznie identyczne. Obliczone na podstawie parametrów równania Tafela wartości gęstości prądu wymiany $-j_0$ dla warstw kompozytowych są niższe od wartości otrzymanych na elektrodzie niklowej (rzędu 10^{-4} ÷ 10^{-5} A · cm⁻²). Wynika z tego, że w warunkach równowagi elektrochemicznej reakcji wydzielania wodoru jest on mocniej adsorbowany na powierzchni warstw kompozytowych niż na powierzchni czystego niklu. Ten fakt może umożliwiać absorpcję wodoru lub tworzenie wodorków i mieć znaczenie katalityczne w procesie wydzielania wodoru przy zwiększeniu nadpotencjału elektrody.

TABELA 2. Parametry równania Tafela: $\eta = a + b \log i$ procesu elektrowydzielania wodoru

TABLE 2. Tafel equation parameters: $\eta = a + b \log i$ for the process of hydrogen evolution

Rodzaj warstwy	a , V	b , V/dec	j_0 , A/cm ²	η_{100} , V
Ni+V (45% V)	0,519	0,146	$2,79 \cdot 10^{-4}$	0,374
Ni+V (32% V)	0,537	0,145	$1,97 \cdot 10^{-4}$	0,391
Ni+V (25% V)	0,616	0,177	$3,31 \cdot 10^{-4}$	0,440
Ni+V (12% V)	0,606	0,157	$1,38 \cdot 10^{-4}$	0,445
Ni+V (6% V)	0,679	0,165	$7,67 \cdot 10^{-5}$	0,514
Ni	1,078	0,372	$1,26 \cdot 10^{-3}$	0,701

WNIOSKI

Przeprowadzone badania wykazały możliwość otrzymania warstw kompozytowych zawierających od 6 do 45% wag. wanadu w osnowie niklowej. Zawartość wanadu w warstwie rośnie ze wzrostem ilości proszku wanadu zdyspergowanego w kąpeli galwanicznej, a maleje wraz ze wzrostem gęstości prądu osadzania. Przyczyną takich zmian składu chemicznego warstwy kompozytowej mogą być zjawiska adsorpcji jonów niklowych na metalicznym proszku wanadu przy niskich gęstościach prądowych lub desorpcji przy wyższych gęstościach prądowych. Wprowadzenie proszku wanadu do elektrolitycznej osnowy niklowej powoduje otrzymanie warstwy o bardziej rozwiniętej powierzchni niż powierzchnia warstwy niklowej.

Otrzymane warstwy Ni+V wykazują większą aktywność elektrochemiczną w procesie elektrolitycznego wydzielania wodoru w środowisku alkalicznym od warstw niklowych. Ze wzrostem zawartości wanadu w warstwie rośnie ich elektrochemiczna aktywność w procesie elektrowydzielania wodoru. Przyczyną tego faktu może być

wzrost elektrochemicznie czynnej powierzchni, wynikający z charakteru warstwy kompozytowej, a także zjawiska absorpcji i adsorpcji wodoru na powierzchni warstw, wpływające katalitycznie na proces jego elektrolitycznego wydzielania.

LITERATURA

- [1] Niedbała J., Budniok A., Gierlotka D., Surówka J., *Thin Solid Films* 1995, 226, 113.
- [2] Gierlotka D., Rówiński E., Budniok A., Łągiewka E., *J. Appl. Electrochem.*, 27, 19, 1349-1354.
- [3] Paseka I., *Electrochim. Acta* 1995, 40, 11, 1633-1640.
- [4] Shervedani R.K., Lasia A., *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, 2, 511-519.
- [5] Shervedani R.K., Lasia A., *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145, 7, 2219-2225.
- [6] Jaksic M.M., Krstajic N.V., Grgur B.N., Vojnovic M.V., Zdujic M., *J. Alloy Comp.* 1997, 257, 245-252.
- [7] Fan C., Piron D.L., Sleb A., Paradis P., *J. Electrochem. Soc.* 1994, 141, 2, 382-387.
- [8] Chen L., Lasia A., *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140, 9, 2564--2473.
- [9] Serek A., Budniok A., *Current Applied Physics* 2002, 2, 193-199.
- [10] Serek A., Budniok A., *Archiwum Nauki o Materiałach* 1999, 20, 4, 259-268.
- [11] Mealand A.J., Libowitz G.G., Lynch J.F., Rak G., *J. Less-Common Met.* 1984, 104, 133.
- [12] Muller H., Weymann K., *J. Less-Common Met.* 1986, 119, 115.
- [13] Tsukahara M., Takahashi K., Mishima T., Miyamura H., Sakai T., Kuriyama N., Uehara I., *J. Alloys Comp.* 1995, 231, 616.
- [14] Lee H.H., Lee K.Y., Lee J.Y., *J. Alloys Comp.* 1996, 239, 63.
- [15] Tsukahara M., Takahashi K., Mishima T., Miyamura H., Sakai T., Kuriyama N., Uehara I., *J. Alloys Comp.* 1995, 224, 162.
- [16] Tsukahara M., Takahashi K., Mishima T., Miyamura H., Sakai T., Kuriyama N., Uehara I., *J. Alloys Comp.* 1995, 226, 203.

Recenzent
Andrzej Wolkenberg