

Antoni Budniok¹, Joanna Panek²

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

ELEKTROLITYCZNE OTRZYMYWANIE I WŁASNOŚCI WARSTW KOMPOZYTOWYCH NIKLU Z MOLIBDENEM

Celem niniejszej pracy było otrzymanie warstw kompozytowych Ni+Mo różniących się zawartością molibdenu, przeprowadzenie ich charakterystyki fizykochemicznej oraz określenie ich przydatności jako materiałów elektrodowych do wydzielania wodoru w środowisku alkalicznym. Elektrolityczne warstwy kompozytowe Ni+Mo otrzymano na podłożu stalowym drogą współosadzania niklu i molibdenu z elektrolitu, zawierającego zawiesinę proszku molibdenu. Przeprowadzono charakterystykę morfologii powierzchni otrzymanych warstw oraz określono ich skład fazowy i chemiczny. Stwierdzono, że powierzchnia warstw Ni+Mo posiada bardziej rozwiniętą topografię w porównaniu do warstwy niklowej oraz iż na morfologię powierzchni warstw wpływa zarówno zawartość proszku metalicznego w kąpeli (i wynikająca stąd zawartość Mo w warstwie), jak i gęstość prądu osadzania (rys. 1). Rozwinięcie powierzchni rośnie ze wzrostem ilości zabudowanego proszku molibdenu, jak również ze wzrostem gęstości prądu osadzania. Badania strukturalne osadzonych warstw wykazały obecność krystalicznych faz niklu i molibdenu (rys. 2). Skład chemiczny otrzymanych warstw zależy od ilości proszku molibdenu zdyspergowanego w kąpeli galwanicznej oraz od warunków prądowych ich otrzymywania (tab. 1). Zawartość molibdenu w warstwach zawiera się w granicach 22±5% wag. i rośnie ze wzrostem ilości proszku metalicznego w kąpeli, a maleje ze wzrostem gęstości prądu osadzania.

Otrzymane warstwy kompozytowe charakteryzowano jako materiały elektrodowe w procesie elektrowydzielania wodoru w środowisku alkalicznym. Charakterystykę ich aktywności elektrochemicznej przeprowadzono metodą stacjonarnych krzywych polaryzacji. W oparciu o otrzymane zależności $\eta = f(\log j)$ wyznaczono parametry równania Tafela dla tego procesu (rys. 3, tab. 2). Stwierdzono, iż warstwy Ni+Mo charakteryzują się znacznie wyższą aktywnością w procesie wydzielania wodoru w porównaniu do warstwy niklowej, co wynika z niższych wartości parametrów równania Tafela i wartości nadpotencjału wydzielania wodoru przy jednakowej gęstości prądu równej $100 \text{ mA/cm}^2 - \eta_{100}$ dla tych warstw. Zwiększenie ich aktywności elektrochemicznej może być przypisane znacznemu rozwinięciu powierzchni elektrody, wywołanemu wprowadzeniem proszku Mo do osnowy niklowej.

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

ELECTROLYTICAL PRODUCTION AND PROPERTIES OF NICKEL-MOLYBDENUM COMPOSITE LAYERS

The aim of this investigation was to obtain Ni+Mo composite layers differing in Mo content, to carry out their characterization and to estimate their suitability as electrode materials for hydrogen evolution in alkaline environment. Ni+Mo composite layers were obtained on a steel substrate by electrolytic codeposition of nickel and molybdenum powder from an electrolyte containing Mo powder suspension. Surface morphology of obtained layers as well as the phase and chemical composition were determined. It was ascertained that surface morphology of Ni+Mo composite layers is influenced by the amount of metallic powder in the bath (and Mo content in the layers deriving from it) as well as by the applied deposition current density. It was stated that the surface of Ni+Mo layers is more developed compared to nickel layer, and that surface enlargement increases with the increase in the amount of incorporated molybdenum powder and also with the increase in deposition current density (Fig. 1). Structural investigation of deposited layers showed the presence of nickel and molybdenum crystalline phases (Fig. 2). Chemical composition of obtained layers depends on amount of molybdenum powder dispersed in galvanic bath as well as on the galvanic conditions under which they were obtained (Tab. 1). The percentage of molybdenum in the layers lies within the limits 22±5 wt.% and increases with the increase in the amount of molybdenum powder in the bath, but diminishes with the increase in deposition current density.

The obtained layers were tested as electrode materials for hydrogen evolution in alkaline environment. Electrochemical characterization of the layer was carried out by steady-state polarization method. Basing on recorded $\eta = f(\log j)$ dependences the Tafel equation parameters for this process were determined (Fig. 3, Tab. 2). It was ascertained, that investigated Ni+Mo 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 $100 \text{ mA/cm}^2 - \eta_{100}$ for these layers. Their greater activity in this process may be attributed to the developed electrode surface arising from the incorporation of Mo powder into the nickel matrix.

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

WSTĘP

Elektrochemiczne właściwości krystalicznych i amorficznych powłok niklowych, jak również stopów i warstw kompozytowych na bazie niklu są powszechnie znane. Ich szerokie zastosowanie jako materiałów elek-

trodowych wynika ze szczególnych właściwości niklu,

który charakteryzuje się dobrą odpornością korozyjną podczas pracy w agresywnych środowiskach, a także wysoką aktywnością katalityczną w wielu procesach

¹ prof. dr hab., ² mgr

elektrochemicznych, zwłaszcza w procesie elektrowydzielania wodoru [1-7]. W celu poprawy właściwości eksploatacyjnych materiałów elektrodowych, a przede wszystkim zwiększenia ich aktywności elektrokatalitycznej, często stosuje się różnorodne metody obróbki fizykochemicznej, m.in. przez stosowanie materiałów stopowych czy kompozytowych, zamiast czystych składników, wprowadzanie odpowiednich modyfikatorów umożliwiających otrzymywanie materiałów o bardzo rozwiniętej, porowatej lub chropowatej powierzchni itp. [8].

Wśród elektrolitycznych warstw kompozytowych szczególną rolę mogą odgrywać takie warstwy, w których jednym ze składników jest metal niemający zdolności bezpośredniego elektrolitycznego wydzielenia się z wodnego roztworu. Do takich metali należą: molibden, tytan, wolfram, niob, cyrkon, wanad. Istnieje jednak możliwość wprowadzania takich metali w postaci proszku do warstwy innego, galwanicznie osadzanego metalu. Wprowadzenie do osnowy metalicznej składnika w postaci proszku i jego zabudowanie w strukturę warstwy zezwala na otrzymanie nowego rodzaju materiału kompozytowego.

Wśród wymienionych metali na szczególną uwagę zasługuje molibden ze względu na swoje właściwości elektrochemiczne. Stopy żelazowców z molibdenem stosowane są jako materiały elektrodowe, charakteryzujące się własnościami katalitycznymi w różnych procesach elektrochemicznych [3, 9-11], zwłaszcza w procesie wydzielania wodoru, gdzie zawartość molibdenu decyduje o parametrach tego procesu [12]. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości molibdenu w stopie wzrasta zdolność do katalizowania procesu wydzielania wodoru. Ponadto stopy z dodatkiem molibdenu cechują się znaczną odpornością korozyjną w środowisku alkalicznym.

Otrzymany materiał kompozytowy może charakteryzować się właściwościami wynikającymi nie tylko z indywidualnych cech składników kompozytu, ale również takimi, które będą wynikiem ich wzajemnych oddziaływań, mających swój początek w procesie powstawania kompozytu poprzez pojawienie się nowych właściwości na granicach faz składników.

Celem tej pracy było więc otrzymanie warstw kompozytowych Ni+Mo różniących się zawartością molibdenu, przeprowadzenie ich charakterystyki fizykochemicznej oraz określenie ich przydatności jako materiałów elektrodowych do wydzielania wodoru w środowisku alkalicznym.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Warstwy kompozytowe Ni+Mo otrzymywano z kąpieli o składzie: 0,5 M $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,5 M NH_4Cl i 0,1 M $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, zawierającej proszek molibdenu (Aldrich, 99+%) o wielkości ziaren około 150 μm ,

w ilości 6 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ i 3 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (kąpiele A i B odpowiednio). Wszystkie warstwy osadzano w warunkach galwanostatycznych przy gęstościach prądu osadzania: 150, 225 i 300 mA/cm^2 , przy zachowaniu stałej wartości przepływającego ładunku $Q = 360 \text{ C}$. Temperatura pracy kąpieli wynosiła 323 K, zaś pH utrzymywano w granicach 3,5÷4,5. Podczas procesu osadzania kąpiel poddawano mieszanemu mechanicznemu (150 obr/min) dla utrzymania proszku molibdenu w postaci zawiesiny. W celu wykonania badań porównawczych otrzymano również warstwy niklowe z kąpieli niezawierającej proszku molibdenu. Proces elektroosadzania przeprowadzono na podłożu stalowym St3S. Przygotowanie podłoża stalowego polegało na oczyszczeniu mechanicznym i trawieniu w roztworze HCl (1:1) przez 5 min.

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 z wykorzystaniem 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 5 M KOH, w trójelektrodowym naczynku przy wykorzystaniu zestawu elektrochemicznego AUTOLAB. Elektrode roboczą stanowiła warstwa badana, elektrodą odniesienia była elektroda tlenkowo-ręciowa ($\text{Hg}/\text{HgO}/6\text{M KOH}$), a elektrodą pomocniczą - siatka platynowa. Badania procesu wydzielania wodoru poprzedzone były 24-godzinną aktywacją elektrod przy prądzie katodowym równym 320 mA/cm^2 . Na tak przygotowanej elektrodzie rejestrowano krzywą depolaryzacji w zakresie prądowym od -320 mA/cm^2 do -0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ w warunkach galwanostatycznych (45 sekund na punkt). Następnie prowadzono półgodzinne wydzielanie wodoru przy gęstości prądowej 320 mA/cm^2 i ponownie rejestrowano krzywą depolaryzacji. Procedurę tę powtarzano aż do uzyskania powtarzalności krzywych (steady-state). Uwzględniając wartość potencjału równowagowego układu $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ względem elektrody $\text{Hg}/\text{HgO}/6\text{M KOH}$ równą -0,935V [13] wyznaczono wartości nadpotencjału - η . Wartości η były następnie pomniejszane o omowy spadek potencjału w roztworze, wyznaczony na podstawie badań impedan-

cyjnych. 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+Mo i elektrodzie niklowej.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

W odróżnieniu od gładkich i błyszczących warstw niklowych wszystkie otrzymane warstwy kompozytowe Ni+Mo charakteryzują się matową i chropowatą metaliczną powierzchnią, z widocznymi pod mikroskopem ziarnami zabudowanego proszku molibdenu. Stwierdzono, że powierzchnia warstw Ni+Mo posiada bardziej rozwiniętą topografię w porównaniu do warstwy niklowej oraz iż na morfologię powierzchni warstw wpływa zarówno zawartość proszku metalicznego w kąpeli (i wynikająca stąd zawartość Mo w warstwie), jak i gęstość prądu osadzania (rys. 1, tab. 1). Porównując zdjęcia powierzchni warstw otrzymanych przy tych samych gęstościach prądowych, ale z kąpeli o różnych zawarto-

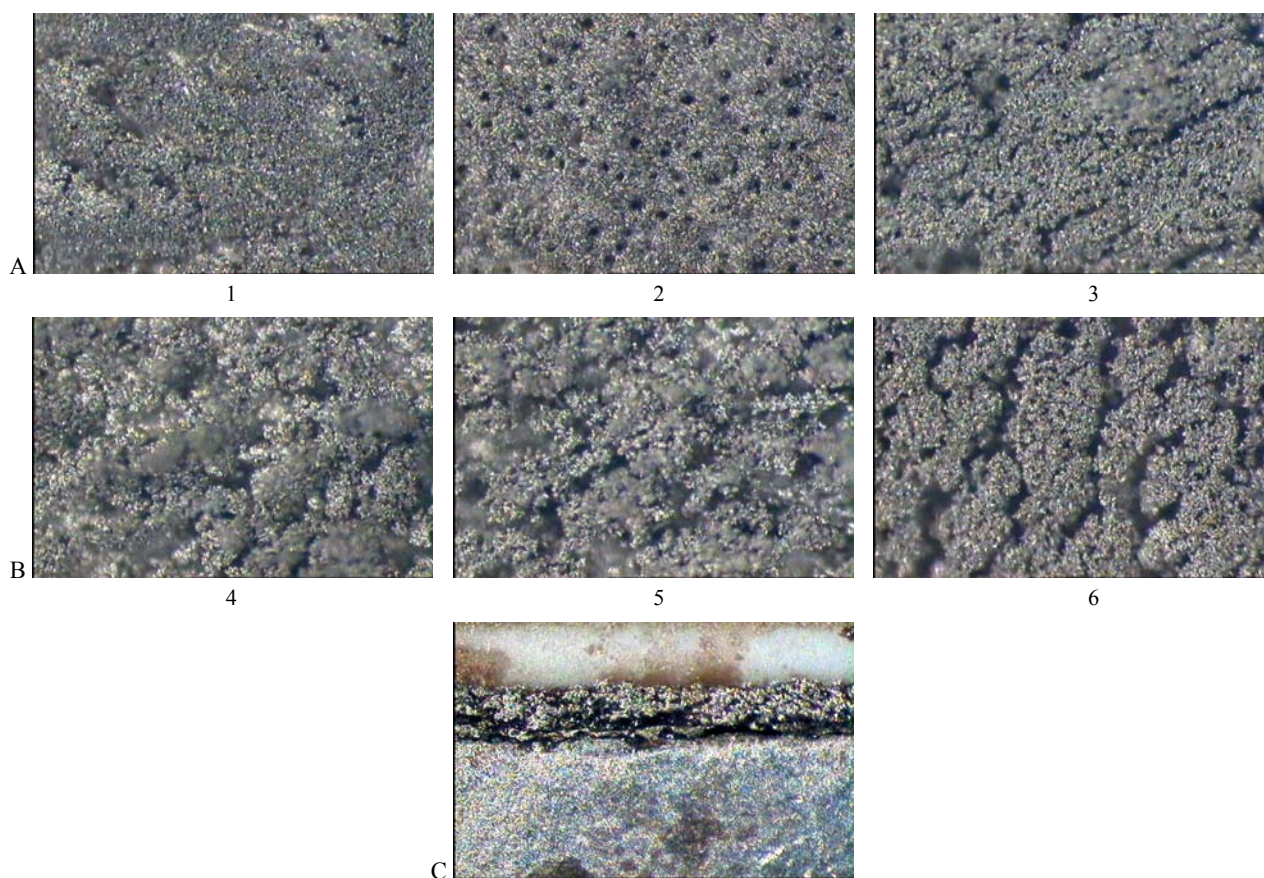
ściach proszku molibdenu można wnioskować, iż rozwinięcie powierzchni rośnie ze wzrostem ilości zabudowanego proszku molibdenu. Ponadto, na rozwinięcie powierzchni wpływa, choć w mniejszym stopniu, również wzrost gęstości prądu osadzania (rys. 1, tab. 1).

TABELA 1. Procentowa zawartość molibdenu w warstwach kompozytowych Ni+Mo w zależności od warunków ich otrzymywania

TABLE 1. Percentage of molybdenum in the Ni+Mo composite layers in dependence on conditions of their production

Prąd osadzania mA/cm ²	6 g Mo/dm ³ kąpeli % wag. Mo	3 g Mo/dm ³ kąpeli % wag. Mo
150	56 ± 3	43 + 4
225	51 ± 4	37 + 3
300	30 + 3	22 + 5

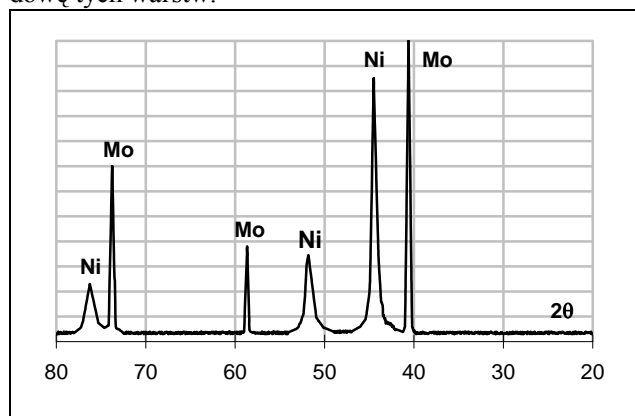
Rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona dla warstw Ni+Mo wykazała, że posiadają one dwufazową strukturę i składają się z krystalicznych faz niklu i molibdenu (rys. 2). Oznacza to, że ziarna proszku molibdenu zostały wbudowane do krystalicznej osnowy niklowej w procesie jej osadzania i potwierdza kompozytową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



Rys. 1. Morfologia powierzchni warstw Ni+Mo otrzymanych z kąpeli o zawartości proszku molibdenu A - 3 g/dm³, B - 6 g/dm³ zawierających: 1 - 43% Mo, 2 - 37% Mo, 3 - 22% Mo, 4 - 56% Mo, 5 - 51% Mo, 6 - 30% Mo (pow. 200x) oraz zgląd poprzeczny warstwy Ni+51%Mo - C

Fig. 1. Surface morphology of Ni+Mo layers obtained from the bath containing: A - 3 g/dm³, B - 6 g/dm³ of molybdenum powder and containing: 1 - 43% Mo, 2 - 37% Mo, 3 - 22% Mo, 4 - 56% Mo, 5 - 51% Mo, 6 - 30% Mo (magn. 200x) and cross-sectional image of Ni+51%Mo layer - C

dowę tych warstw.



Rys. 2. Dyfraktogram warstwy Ni+Mo

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

Analiza składu chemicznego warstw Ni+Mo wykazała, iż zależy on od ilości proszku molibdenu w kąpeli galwanicznej, jak również od gęstości prądu osadzania warstw (tab. 1). Porównując zawartość Mo w warstwach otrzymanych przy tych samych gęstościach prądowych można stwierdzić, że większa zawartość proszku molibdenu w kąpeli oznacza większą zawartość procentową molibdenu w warstwie. Z kolei wraz ze wzrostem prądu osadzania warstw ilość zabudowanego molibdenu w warstwie maleje. Największą zawartość procentową molibdenu - 56% wag. wykazują warstwy otrzymane z kąpie-

li o zawartości proszku Mo 6 g/dm³ kąpeli i przy gęstości prądu osadzania 150 mA/cm², zaś najmniejszą - 22% wag. warstwy otrzymane z kąpeli o zawartości proszku Mo 3 g/dm³ kąpeli i przy gęstości prądu osadzania 300 mA/cm².

Przyczyną takich zmian składu chemicznego warstwy kompozytowej mogą być zjawiska adsorpcji jonów niklowych na metalicznym proszku molibdenu. Wzrost jego zawartości w kąpeli 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.

Na podstawie krzywych zależności $\eta = f(\log j)$ otrzymanych dla procesu wydzielania wodoru w środowisku alkalicznym, a także wyznaczonych na ich podstawie parametrów równania Tafela (tab. 2) określono szybkość tego procesu w zależności od zawartości molibdenu w warstwie, porównując ją z wynikami otrzymanymi dla warstw niklowych.

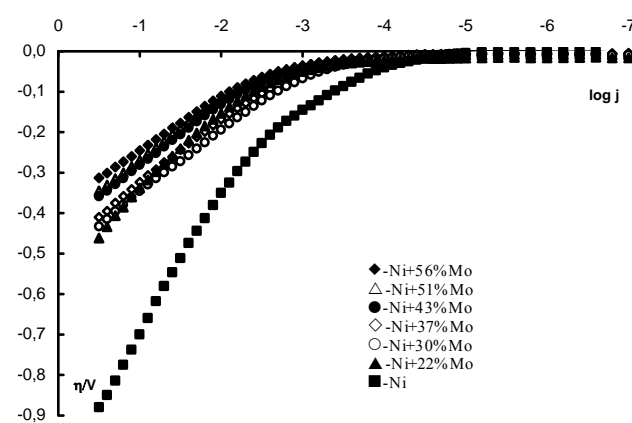
Wartości parametrów a i b równania Tafela dla warstw kompozytowych są mniejsze niż dla warstwy ni-

klowej i zmniejszają się ze wzrostem zawartości molibdenu w warstwie (tab. 2). Oznacza to łatwiejsze zachodzenie procesu wydzielania wodoru w obecności wzrastającej ilości molibdenu. Wartości parametru b zawierają się w przedziale 0,132÷0,191 V/dec i są porównywalne z wartościami wyznaczonymi dla podobnych warstw i stopów niklu z molibdenem [2, 3, 6]. Wartości współczynników przejścia α dla warstw kompozytowych Ni+Mo zawierają się w granicach 0,31÷0,45 i rosną ze wzrostem zawartości molibdenu w warstwie (tab. 2). Zmiany wartości α można wiązać z charakterem warstw kompozytowych, których topografia powierzchni jest bardzo zróżnicowana, o czym decyduje nie tylko zawartość molibdenu w tych warstwach, ale również warunki ich otrzymywania, takie jak zawartość proszku metalicznego w kąpeli czy gęstość prądu osadzania.

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

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

Rodzaj warstwy	a , V	b , V/dec	j_0 , A/cm ²	η_{100} , V	α
Ni+Mo (56% Mo)	-0,378	-0,132	$1,37 \cdot 10^{-3}$	-0,245	0,45
Ni+Mo (51% Mo)	-0,403	-0,140	$1,32 \cdot 10^{-3}$	-0,269	0,42
Ni+Mo (43% Mo)	-0,418	-0,141	$1,08 \cdot 10^{-3}$	-0,281	0,42
Ni+Mo (37% Mo)	-0,472	-0,150	$7,13 \cdot 10^{-4}$	-0,323	0,39
Ni+Mo (30% Mo)	-0,499	-0,151	$4,96 \cdot 10^{-4}$	-0,346	0,39
Ni+Mo (22% Mo)	-0,530	-0,191	$1,68 \cdot 10^{-3}$	-0,338	0,31
Ni	-1,078	-0,372	$1,26 \cdot 10^{-3}$	-0,701	0,16



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

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

Obliczone na podstawie parametrów równania Tafela wartości gęstości prądu wymiany - j_0 dla warstw kompozytowych są porównywalne z wartościami otrzymanymi na elektrodzie niklowej (rzędu 10^{-3} ÷ 10^{-4} A · cm⁻²). Wynika z tego, że wartość j_0 nie może być podstawą do porównania aktywności elektrochemicznej warstw przy

potencjale równowagowym. Natomiast wyznaczone wartości nadpotencjału wydzielania wodoru przy jednakowej wartości gęstości prądu równej 100 mA/cm^{-2} – η_{100} świadczą o podwyższeniu szybkości wydzielania wodoru na warstwach kompozytowych w porównaniu do warstwy niklowej (tab. 2, rys. 3). Wartości te są mniejsze dla wszystkich badanych warstw kompozytowych niż dla warstwy niklowej i maleją ze wzrostem ilości molibdenu w warstwie, co powoduje zwiększenie szybkości wydzielania wodoru. Najniższą wartość η_{100} wykazuje warstwa Ni+Mo, zawierająca 56% molibdenu.

Podsumowując otrzymane wyniki, można stwierdzić, że wzrost aktywności elektrochemicznej warstw kompozytowych Ni+Mo nie jest bezpośrednim efektem wprowadzenia cząstek molibdenu do struktury osnowy niklowej, ale spowodowany może być innymi przyczynami, na przykład wzrostem elektrochemicznie czynnej powierzchni elektrody.

WNIOSKI

W wyniku współosadzania niklu i proszku molibdenu można otrzymać warstwę kompozytową zawierającą molibden jako składnik kompozytu. Zawartość molibdenu w warstwie zależy od ilości proszku molibdenu zdypergowanego w kąpeli galwanicznej oraz od gęstości prądu osadzania. Warstwy Ni+Mo zawierają od 22 do 56% wag. molibdenu. Przyczyną takich zmian składu chemicznego warstwy kompozytywnej mogą być zjawiska adsorpcji jonów niklowych na metalicznym proszku molibdenu przy niskich gęstościach prądowych lub ich desorpcji przy wyższych gęstościach prądowych. Wprowadzenie proszku molibdenu do elektrolitycznej osnowy niklowej powoduje otrzymanie warstwy o bardziej rozwiniętej powierzchni niż powierzchnia warstwy niklowej.

Tak otrzymane warstwy wykazują większą aktywność elektrochemiczną w procesie elektrolitycznego wydzielania wodoru w środowisku alkalicznym od warstw niklowych. Ze wzrostem zawartości molibdenu w warstwie wzrasta ich elektrochemiczna aktywność w procesie elektrowydzielania wodoru. Przyczyną tego faktu może być wzrost elektrochemicznie czynnej powierzchni wynikający z charakteru warstwy kompozytywnej.

LITERATURA

- [1] Paseka I., *Electrochim. Acta* 1995, 40, 11, 1633-1640.
- [2] Shervedani R.K., Lasia A., *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, 2, 511-519.
- [3] Shervedani R.K., Lasia A., *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145, 7, 2219-2225.
- [4] Jaksić M.M., Krstajić N.V., Grgur B.N., Vojnović M.V., Zdujić M., *J. Alloy Compd.* 1997, 257, 245-252.
- [5] Fan C., Piron D.L., Sleb A., Paradis P., *J. Electrochem. Soc.* 1994, 141, 2, 382-387.
- [6] Chen L., Lasia A., *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140, 9, 2564-2473.
- [7] Gierlotka D., Rówiński E., Budniok A., Łągiewka E., *J. Appl. Electrochem.* 1997, 27, 1349-1354.
- [8] Fan C., Piron D.L., *Surf. Coat. Tech.* 1995, 73, 91-97.
- [9] Bełtowska-Lehman E., Chassaing E., *J. Appl. Electrochem.* 1997, 5, 568-572.
- [10] Zeng Y., Yao S.W., Cao X.Q., Huang H.X., Zhong Z.Y., Guo H.T., *Chinese Journal of Chemistry* 1997, 3, 193-118.
- [11] Landolt D., Podlaha E.J., Zech N., *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 1999, 208, 167-182.
- [12] Jaksic J.M., Vojnovic M.V., Krstajic N.V., *Electrochim. Acta* 2000, 45, 4151.
- [13] Shervedani R.K., Lasia A., *J. Electrochem. Soc.* 1999, 29, 979-986.

Recenzent
Henryk Bala