

**ROLA PALLADU W ELEKTROCHEMII:
WŁAŚCIWOŚCI, PROCESY
ELEKTROOSADZANIA I ZASTOSOWANIE**

**THE ROLE OF PALLADIUM IN
ELECTROCHEMISTRY: ITS PROPERTIES,
ELECTRODEPOSITION, AND APPLICATIONS**

**Andrzej Leniart, Barbara Burnat,
Mariola Brycht, Sławomira Skrzypek***

*Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii
Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej
Zakład Elektroanalizy i Elektrochemii
ul. Tamka 12, 91-403 Łódź
e-mail: slawomira.skrzypek@chemia.uni.lodz.pl

*Pracę dedykujemy Profesorowi Zbigniewowi Galusowi
z okazji Jego 90. urodzin*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów i symboli

Wprowadzenie

1. Charakterystyka palladu

1.1. Podstawowe właściwości fizykochemiczne

1.2. Podstawowe właściwości elektrochemiczne

2. Elektrochemiczne osadzanie metali

2.1. Podstawy elektrochemicznego osadzania metali

2.2. Wpływ struktury elektrody na postać osadzanego materiału

2.3. Przykłady elektroosadzania materiałów palladowych

3. Wybrane zastosowania materiałów palladowych w elektrochemii

3.1. Ogniwa paliwowe zasilane alkoholami

3.2. Ogniwa paliwowe zasilane kwasem mrówkowym


3.3. Wydzielanie i magazynowanie wodoru

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane


dr Andrzej Leniart ukończył studia chemiczne na Wydziale Fizyki i Chemii UŁ w 1999 r. Pracę doktorską, poświęconą zintegrowanym badaniom elektrochemicznym związanym z elektrolitycznie otrzymywanym palladem na wybranych podłożach w roztworach elektrolitów zawierających aniony tetrachloropalladanu(II), obronił w 2005 r. (specjalność: elektrochemia). Od 2001 r. jest zatrudniony na Wydziale Chemii UŁ. Zainteresowania naukowe: elektrochemia i elektroanaliza związków biologicznie aktywnych, materiały węglowe, modyfikacja powierzchni, nanomateriały, osadzanie elektrolityczne, mikroskopowa analiza powierzchni, korozja.



 <https://orcid.org/0000-0002-6823-866X>


dr Barbara Burnat w 2003 r. ukończyła studia magisterskie na Wydziale Fizyki i Chemii UŁ broniąc pracę magisterską związaną z elektroosadzaniem palladu na wysokozorientowanym graficie pirolitycznym i polikrystalicznym złocie. W 2008 r. uzyskała stopień doktora (specjalność: chemia fizyczna, elektrochemia) na Wydziale Chemii UŁ, którego jest pracownikiem od 2007 r. Zainteresowania naukowe: biomateriały metaliczne, korozja, modyfikacja powierzchni, zol-żel, nanomateriały, elektroosadzanie, mikroskopowa analiza powierzchni.



 <https://orcid.org/0000-0002-3399-3147>


dr hab. Mariola Brycht ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemii UŁ w 2011 r. Pracę doktorską obroniła z wyróżnieniem w 2015 r. (specjalność: chemia analityczna). W 2024 r. uzyskała stopień naukowy doktora habilitowanego. W latach 2018-2019 odbyła staż podoktorski na Uniwersytecie Karola w Pradze (Czechy) w grupie prof. Karoliny Schwarzowej-Peckovej. Obecnie jest zatrudniona na Wydziale Chemii UŁ. Zainteresowania naukowe: węglowe materiały elektrodowe, nanomateriały, modyfikacja powierzchni, mikroskopowa analiza powierzchni, elektroanaliza, elektroosadzanie, metody woltamperometryczne.



 <https://orcid.org/0000-0003-3031-5014>

prof. dr hab. Sławomira Skrzypek ukończyła studia magisterskie na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii UŁ w 1986 r. Stopień doktora nauk chemicznych (specjalność: chemia analityczna) uzyskała w 1997 r., natomiast stopień naukowy doktora habilitowanego w 2012 r. Tytuł profesora otrzymała w 2019 r. Od 2013 r. jest kierownikiem Zakładu Elektroanalizy i Elektrochemii Wydziału Chemii UŁ, natomiast od 2014 roku jest również kierownikiem Katedry Chemii Nieorganicznej i Analitycznej. W latach 2016-2024 piastowała funkcję Dziekana Wydziału Chemii UŁ. Była członkiem Komisji Rewizyjnej PTChem (2018-2024). Od 2021 r. pełni funkcję przewodniczącej Sekcji Elektrochemii PTChem, a w latach 2017-2024 sprawowała funkcję skarbnika w Prezydium Komitetu Chemii Analitycznej PAN. Zainteresowania naukowe: elektrody stałe, nanomateriały, modyfikacja powierzchni, elektroanaliza, metody woltamperometryczne.



 <https://orcid.org/0000-0003-2037-5304>

ABSTRACT

Palladium is an investment metal that occurs extremely rarely, yet demand for this metal grows each year. Due to its unique properties, it plays a crucial role in many industrial sectors and everyday life. It is widely used in the automotive industry for catalytic converters, in the electronics sector for integrated circuits, in the energy sector as an electrode material in fuel cells, and for energy storage (hydrogen). Among many methods of obtaining palladium materials, electrochemistry holds great potential. By selecting appropriate parameters of electrodeposition process, it is possible to obtain palladium materials with specific chemical compositions (single-, binary-, or ternary-phase) in the form of layers or nanostructures with defined geometries (shape and size). The energy efficiency and catalytic performance of the obtained palladium materials can be enhanced by using suitable carriers with high conductivity, chemical and mechanical stability, and large surface area.

Since the breakthrough announcement of cold fusion using palladium by Fleischmann and Pons, interest in palladium has increased significantly, and research on palladium-based materials continues to be extensive. The aim of this article is to discuss the properties of palladium, review research on the electrodeposition of palladium materials, and highlight selected applications (such as in fuel cells and hydrogen production and storage). Additionally, future research perspectives related to palladium will be outlined.

Keywords: palladium, electrodeposition, fuel cells, hydrogen sorption

Słowa kluczowe: pallad, elektroosadzanie, ogniwa paliwowe, sorpcja wodoru

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI

AEM	– membrana anionowymienna
DAFC	– ogniwo paliwowe zasilane bezpośrednio alkoholem
DEFC	– ogniwo paliwowe zasilane bezpośrednio etanolem
DMFC	– ogniwo paliwowe zasilane bezpośrednio metanolem
EC-STM	– elektrochemiczna skaningowa mikroskopia tunelowa
EOR	– reakcja utleniania etanolu
EQCM	– elektrochemiczna mikrowaga kwarcowa
GCE	– elektroda z węgla szklanego
HER	– reakcja wydzielania wodoru
HOPG	– wysokozorientowany grafit pirolityczny
MCO	– przepuszczanie metanolu
MOR	– reakcja utleniania metanolu
MWCNT	– wielościennie nanorurki węglowe
OPD	– osadzanie nadpotencjałowe
PEM	– membrana do wymiany protonów
PEMFC	– ogniwo paliwowe z membraną polimerowo-elektrolitową
RHE	– odwracalna elektroda wodorowa
SCE	– nasycona elektroda kalomelowa
SHE	– standardowa elektroda wodorowa
STM	– skaningowa mikroskopia tunelowa
SOE	– elektrolizer stałotlenkowy
SXD	– powierzchniowa dyfrakcja promieni X
UPD	– osadzanie podpotencjałowe
$a_{\text{Pd}_{\text{aq}}}$	– aktywność stężeniowa jonów palladu
$\Psi_{\text{Me-Me}}$	– energia wzajemnego oddziaływania ad-atomów metalu (Me) na jego własnym podłożu
$\Psi_{\text{Me-S}}$	– energia wzajemnego oddziaływania ad-atomów metalu (Me) na obcym podłożu (S)
d_{Me}^0	– odległość pomiędzy atomami metalu krystalizującego
d_{S}^0	– odległość pomiędzy atomami podłoża
$\Delta H_{(\text{ads})}$	– entalpia adsorpcji
ΔE	– podpotencjał
η	– nadpotencjał
E_{ox}	– potencjał utleniający
E_{nucl}	– potencjał zarodkowania
E_{grow}	– potencjał wzrostu
T_{c}	– temperatura krytyczna

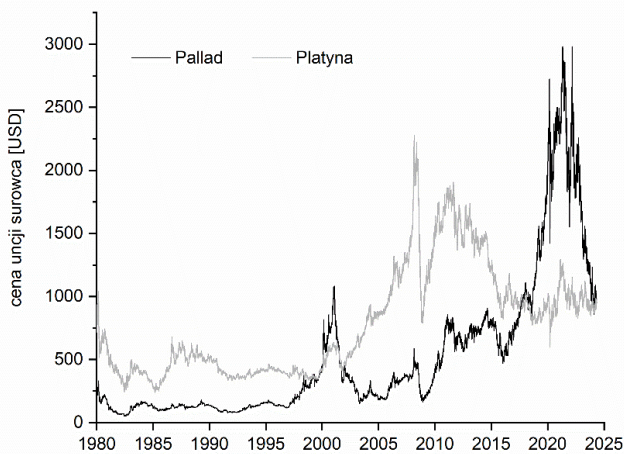
WPROWADZENIE

Pallad jest pierwiastkiem chemicznym z grupy platynowców, został odkryty w 1803 roku przez angielskiego chemika i fizyka Williama Hyde'a Wollastona, który wyizolował go z surowej platyny. Nazwa pierwiastka pochodzi od asteroidy Pallas (zidentyfikowanej w 1802 roku) i nawiązuje do greckiej bogini Ateny, znanej również jako Pallas [1,2]. Zainteresowanie palladem gwałtownie wzrosło w 1989 roku, kiedy Martin Fleischmann i Stanley Pons ogłosili, że udało im się przeprowadzić fuzję jądrową w temperaturze pokojowej z wykorzystaniem elektrody palladowej [3,4]. Mimo braku jednoznacznych dowodów potwierdzających zajście zimnej fuzji, pallad pozostał przedmiotem zainteresowania wielu naukowców.

Pallad jest metalem szlachetnym mającym wiele interesujących zastosowań. Właściwości chemiczne, w tym odporność na korozję, właściwości sorpcyjne wodoru i unikalne właściwości katalityczne (zwłaszcza w silnie rozdrobionej formie), czynią pallad bardzo przydatnym w wielu gałęziach przemysłu, obejmujących przemysł elektroniczny, energetyczny, motoryzacyjny, medyczny i jubilerski [5–7]. Pallad w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym ma zdolność absorbowania dużych ilości gazowego wodoru, tworząc wodorek palladu (PdH_x) [8–11], dzięki czemu jest modelowym materiałem do przechowywania i transportu wodoru. Ze względu na swoje właściwości katalityczne znalazł zastosowanie w syntezie organicznej w procesach uwodornienia alkinów do alkenów oraz w procesach utleniania różnych związków, zarówno w fazie ciekłej, jak i gazowej [12]. Poza tym, właściwości katalityczne palladu wykorzystywane są w sektorze motoryzacyjnym do produkcji katalizatorów samochodowych montowanych w układach wydechowych, przyczyniając się do ochrony środowiska [13]. Pallad i jego stopy wykazują szczególnie dużą aktywność katalityczną w procesach utleniania małowartościowych związków organicznych, takich jak metanol, etanol, glikol etylenowy, glicerol, kwas mrówkowy, formaldehyd, metan [14–19], co przekłada się na szerokie zastosowanie w elektrochemicznych ogniwach paliwowych [20–24]. Jego wysoka zdolność do elektrotleniania glukozy jest wykorzystywana w badaniach nad biosensorymi glukozy [25,26].

Jeszcze pod koniec XX wieku atrakcyjność palladu jako materiału katalitycznego wynikała z jego dużo niższej ceny w porównaniu do platyny (do 1997 roku pallad był 3-krotnie tańszy niż platyna). Na początku XXI wieku ta relacja cen ulegała zmianom, przy czym nadal była to zależność z korzyścią na rzecz palladu. Od 2018 roku ceny rynkowe palladu jako surowca znacząco wzrosły, osiągając maksimum w 2021 roku (ok. 3000 USD za uncję; dane z www.macrotrends.net), przy czym ówczesne ceny platyny plasowały się na poziomie 1200 USD za uncję. Aktualnie ceny palladu i platyny są porównywalne i wynoszą ok. 1000 USD za uncję (dane z www.macrotrends.net) (Rys. 1), co w powiązaniu z niewielkimi zasobami tych metali oraz niskim stopniem odzysku sprawia, że wykorzystanie tych metali na skalę masową jest ograniczone. Niemniej jednak, pallad wciąż cieszy się ogromnym zainteresowaniem naukowców i nieustannie

prorowadzone są badania nad otrzymywaniem różnych materiałów na bazie palladu (w tym nanocząstek, stopów), obniżeniem kosztów produkcji przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej wydajności katalitycznej i energetycznej.



Rysunek 1. Porównanie cen palladu i platyny w latach 1980-2024 (dane z www.macrotrends.net).

Figure 1. Comparison of prices for palladium and platinum from 1980 to 2024 (data according to www.macrotrends.net).

Wytwarzanie materiałów na bazie palladu prowadzi się różnymi metodami, w tym metalurgicznymi, fizycznymi (osadzanie fizyczne i chemiczne z fazy gazowej), chemicznymi (redukcja chemiczna), jak i elektrochemicznymi [2,19,27–30]. Elektrochemicznie pallad może być otrzymywany z roztworów wodnych w warunkach potencjostatycznych, galwanostatycznych lub potencjodynamicznych. Metody elektrochemiczne umożliwiają sterowanie procesami syntezy i uzyskiwanie materiałów o pożądanych właściwościach dla określonych zastosowań. Pozwalają także uzyskać materiał palladowy o określonym składzie chemicznym (jedno-, dwu- lub trójskładnikowych) w postaci warstw lub nanostruktur o zdefiniowanej geometrii (kształcie i rozmiarze), osadzonego na odpowiednim nośniku o wysokiej przewodności oraz stabilności chemicznej i mechanicznej.

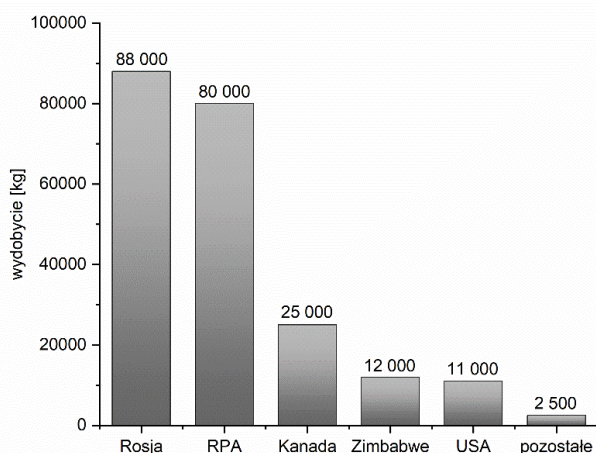
1. CHARAKTERYSTYKA PALLADU

1.1. PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE

Pallad, Pd (łac. palladium), to pierwiastek chemiczny z grupy 10 układu okresowego, o liczbie atomowej 46 i masie atomowej 106,42 u. Należy on do metali przejściowych (blok d) oraz obok rutenu i rodu do tzw. triady platynowców lekkich o gęstości ok. 12 g cm^{-3} . Jako metal szlachetny (status uzyskany w 1939 roku) w stanie podstawowym, charakteryzuje się nietypową konfiguracją elektronową ($1s^2$

$2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^0 4d^{10}$), która odróżnia go od innych pierwiastków z 5 okresu i zapewnia mu wyjątkowe właściwości [1,9,31,32].

Pallad jest jednym z najrzadziej występujących metali na ziemi, jego zawartość w skorupie ziemskiej jest szacowana na ok. $5 \times 10^{-3} \text{ g t}^{-1}$ [31], występuje w przyrodzie głównie w formie rodzimych stopów z innymi metalami przejściowymi, takimi jak platyna, złoto, rod czy iryd, oraz jako domieszka w siarczkowych i arsenowych rudach miedzi i cynku. Przewiduje się, że zasoby naturalne palladu wystarczą na ok. 100 lat. Światowa produkcja palladu zdominowana jest przez Rosję i Republikę Południowej Afryki (RPA). Inne kraje, które mają duży wkład w światową produkcję palladu to: Kanada, Zimbabwe i USA (Rys. 2). W 2022 roku łączna produkcja Pd osiągnęła ponad 210 000 kg, natomiast z recyklingu odzyskano jedynie około 91 000 kg [2,5,13,27].



Rysunek 2. Produkcja palladu wg. krajów w 2022 roku na podstawie [27].

Figure 2. Palladium production by country in 2022 based on [27].

Pd ma szereg izotopów. Naturalnie występujący Pd składa się z 6 izotopów: ^{102}Pd , ^{104}Pd , ^{105}Pd , ^{106}Pd , ^{108}Pd i ^{110}Pd . Ponadto, rozpoznano ponad 20 radioizotopów Pd, z czego najbardziej stabilny jest ^{107}Pd z okresem półtrwania wynoszącym 6,5 miliona lat [1].

Charakterystyczne dla Pd są jego specyficzne właściwości fizykochemiczne (Tabela 1). W postaci czystej jest srebrzystoszarym metalem o wysokim połysku [1], przypominającym swoim wyglądem platynę, lecz jest od niej lżejszy, twardszy i bardziej wytrzymały. Charakteryzuje się wysoką temperaturą topnienia i wrzenia. Pallad staje się miękki, ciągliwy i kowalny podczas obróbki w wysokiej temperaturze, a dodatki miedzi, rutenu i rodu zwiększają jego twardość [1,31].

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne palladu [1,33].
 Table 1. Physicochemical properties of palladium [1,33].

Parametr	Wartość
nazwa / symbol	Pallad / Pd
grupa / okres	10 / 5
liczba atomowa	46
masa atomowa [u]	106,42
konfiguracja elektronowa	[Kr] 4d ¹⁰
powinowactwo elektronowe [kJ mol ⁻¹]	-98,4
stopnie utlenienia	0, +1, +2, +3, +4, +5, +6
elektroujemność (Pauling)	2,2
elektroujemność (Allred-Rochow)	1,35
energia jonizacji [eV]	8,3369
gęstość [g cm ⁻³]	12,02
temperatura topnienia [°C]	1554,8
temperatura wrzenia [°C]	2963
ciepło właściwe [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	26
ciepło topnienia [kJ mol ⁻¹]	18
ciepło parowania [kJ mol ⁻¹]	357
przewodność elektryczna właściwa [S m ⁻¹]	9,4×10 ⁶
przewodność cieplna [W m ⁻¹ K ⁻¹]	71,8

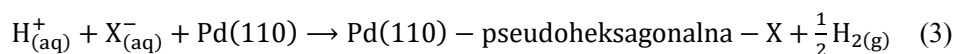
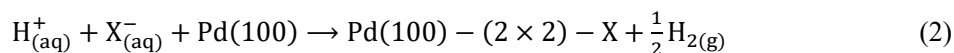
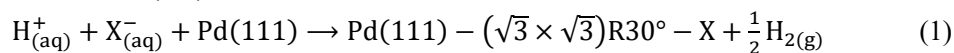
Pd wykazuje dużą odporność na korozję (podobną do złota) i małą reaktywność chemiczną w warunkach normalnych [33]. Nie rozpuszcza się w kwasach nieutleniających, ale roztwarza się w silnych kwasach utleniających i w wodzie królewskiej (mieszanina stężonych kwasów azotowego(V) i solnego w stosunku objętościowym 1:3). Ponadto, nie reaguje z tlenem atmosferycznym (nie tworzy na swojej powierzchni stabilnych powłok tlenkowych) ani z wodą [1].

Interesującą cechą Pd jest jego zdolność do absorpcji dużych ilości wodoru w postaci atomowej (a nie cząsteczkowej), przekraczających jego własną objętość (w stosunku objętościowym wodoru do Pd wynoszącym nawet 900:1) [1]. Zdolność ta sprawia, że Pd jest stosowany jako tzw. gąbka wodorowa (wykorzystywana do przechowywania i transportu wodoru) [9].

Pd występuje na różnych stopniach utlenienia: Pd⁰, Pd⁺, Pd²⁺ (najtrwalszy), Pd³⁺ (właściwie jako mieszanina Pd²⁺ i Pd⁴⁺), Pd⁴⁺ i bardzo rzadko na stopniach utlenienia Pd⁵⁺ i Pd⁶⁺, tworząc nietrwałe związki nie występujące w środowisku wodnym [33].

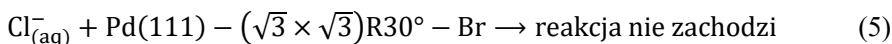
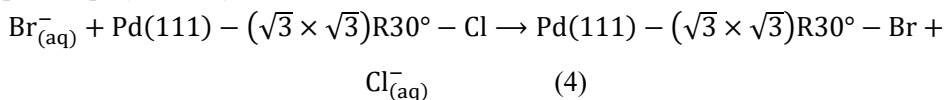
1.2. PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROCHEMICZNE

Właściwości elektrochemiczne powierzchni elektrod palladowych, zarówno polikrystalicznych, jak i monokrystalicznych, są specyficzne ze względu na słabe wiązanie międzymetaliczne występujące pomiędzy atomami Pd w sieci krystalicznej. Porównując entalpię dysocjacji cząsteczek dwuatomowych dla metali grupy 10 układu okresowego można zauważyć nietypowe wartości energii wiązania, które dla poszczególnych cząsteczek dwuatomowych wynoszą 136, 204 i 357 kJ mol⁻¹ odpowiednio dla Pd-Pd, Ni-Ni i Pt-Pt [1]. Podobną anomalie można zaobserwować w przypadku energii kohezji (spójności), gdzie wartości wzrastają w szeregu Pd (376 kJ mol⁻¹) < Ni (428 kJ mol⁻¹) < Pt (564 kJ mol⁻¹) [34]. Te różnice powodują, że wiązania między atomami Pd w powierzchniowej warstwie metalu są stosunkowo słabe, co sprzyja łatwemu rozerwaniu tych wiązań lub tworzeniu wiązań z substancjami adsorbowanymi na powierzchni. W roztworach elektrolitów, zwłaszcza w obecności halogenków, zachodzi łatwa chemisorpcja na powierzchni palladu. W przypadku powierzchni monokrystalicznego palladu o określonej orientacji krystalicznej, Pd(111), Pd(100) i Pd(110), w obszarze potencjałów warstwy podwójnej wykazano, że jony halogenkowe (Cl⁻, Br⁻ lub I⁻) ulegają spontanicznej chemisorpcji połączonej z reakcją utleniania do atomów. Zaadsorbowane atomy halogenu tworzą warstwę o uporządkowanej sieci krystalicznej w zależności od podłoża: Pd(111) – ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° – X, Pd(100) – (2 × 2) – X, Pd(110) – pseudoheksagonalna – X [35–38]. Proces chemisorpcji utleniającej w obecności halogenków dla powierzchni Pd(111), Pd(100) i Pd(110) można opisać odpowiednio równaniami (1-3):



gdzie X oznacza Cl, Br lub I.

W przypadku monokrystalicznego Pd (bez względu na orientację krystalograficzną powierzchni) z uporządkowaną warstwą danego zaadsorbowanego halogenu, który poddany zostanie działaniu wodnego roztworu innego halogenu dochodzi do wymiany halogenu, przy czym cięższy halogenek wypiera lżejszy halogen. Wymiana ta jest samoistna, nieodwracalna, ilościowa i połączona z reakcją redoks. Potwierdzają to wartości entalpii adsorpcji, $\Delta H_{(ads)}$, poszczególnych halogenków, które maleją w szeregu [35,36,39]: $\Delta H_{(ads)}(I) \approx 65 \text{ kcal mol}^{-1} > \Delta H_{(ads)}(Br) \approx 50 \text{ kcal mol}^{-1} > \Delta H_{(ads)}(Cl) \approx 35 \text{ kcal mol}^{-1}$. Można to przedstawić w postaci przykładowych równań (4) i (5):



Atomy zaadsorbowane na powierzchni elektrody mają istotny wpływ na jej właściwości katalityczne. Według danych literaturowych, tylko w kwaśnych roztworach w obecności zaadsorbowanej warstwy atomów jodu zachodzi jedynie anodowa reakcja rozpuszczania $\text{Pd}_{(s)}^0$ do $\text{Pd}_{(aq)}^{2+}$. W pozostałych przypadkach może powstawać pasywna warstwa tlenkowa na powierzchni elektrody, która blokuje dalsze elektrochemiczne rozpuszczanie Pd [40–43]. Zaadsorbowana warstwa jodu na powierzchni elektrod metali szlachetnych powoduje wzrost szybkości reakcji przeniesienia ładunku dla układu redoks benzochinon/hydrochinon w szeregu: $\text{Au} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ir}$ [32].

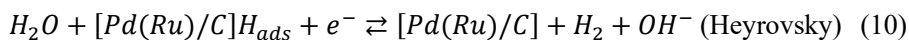
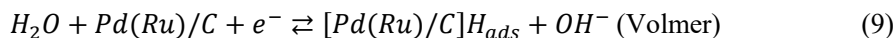
Reakcja wydzielania wodoru (HER – hydrogen evolution reaction) jest dokładnie zbadanym procesem związanym ze zjawiskami wydzielania, absorpcji, desorpcji i adsorpcji wodoru. Proces ten zachodzi na różnych metalach według różnych mechanizmów, zależnych od nadpotencjału. Na elektrodzie Pd, reakcja wydzielania wodoru w roztworach alkalicznych przebiega według mechanizmu typu Volmer-Tafel [44,45], zgodnie z równaniami (6) i (7):



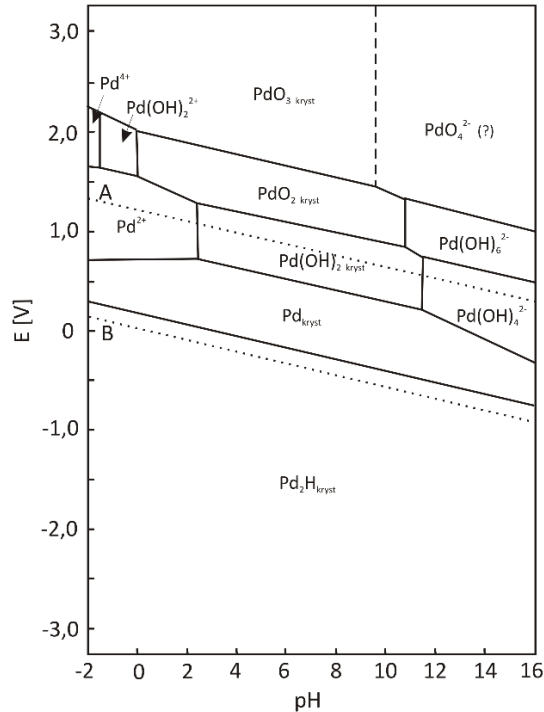
Równoległe z reakcją Tafela może zachodzić absorpcja wodoru, a następnie dyfuzja wodoru w głąb metalu [44,46], zgodnie z równaniem (8):



Badania prowadzone przez Fourniera i współpracowników wykazały, że HER w 1 mol L^{-1} KOH na elektrodzie grafitowej interkalowanej rutenem, rodem, platyną lub palladem przebiega tylko na elektrodach Pd/C i Ru/C według mechanizmu typu Volmer-Heyrovsky [47], zgodnie z równaniami (9) i (10):



Podstawowe informacje na temat właściwości elektrochemicznych Pd można uzyskać z diagramu Pourbaix [33,48–50], który przedstawia teoretycznie możliwe równowagi elektrochemiczne metalu, jego jonów lub związków w układzie Pd/H₂O w zależności od wartości potencjału i pH środowiska (Rys. 3). Na diagramie, linia A przedstawia zależność równowag dla elektrody tlenowej, natomiast linia B – dla elektrody wodorowej. W przypadku elektrody tlenowej, w zależności od środowiska, występują dwie równowagi: H₂O/O₂ w środowisku kwaśnym oraz OH⁻/O₂ w środowisku obojętnym i zasadowym. Dla elektrody wodorowej, równowaga H₂/H⁺ obowiązuje przy niskich wartościach pH, a równowaga H₂/H₂O – przy wysokich wartościach pH. Analizując diagram Pourbaix dla układu Pd/H₂O, można wyróżnić trzy obszary: pasywacji, korozji oraz trwałości termodynamicznej metalicznego palladu. Obszary pasywacji wyznaczają warunki, w których istnieją nierozpuszczalne związki palladu w wodzie. Przy potencjałach mniejszych od zera w całym zakresie pH, Pd pasywuje się poprzez tworzenie wodoroku (Pd₂H). Przy wyższych potencjałach, Pd może ulec pasywacji w wyniku powstawania warstewki tlenków (PdO₂, PdO₃) lub wodorotlenków (Pd(OH)₂). Obszary korozji określają warunki, w których Pd jest termodynamicznie nietrwały i ulega utlenieniu z wytworzeniem rozpuszczalnych produktów (Pd²⁺, Pd⁴⁺, Pd(OH)₂²⁻, Pd(OH)₄²⁻, Pd(OH)₆²⁻, PdO₄²⁻). Obszar rozciągający się powyżej linii B określa warunki termodynamicznej trwałości metalicznego Pd. Stan zabezpieczenia Pd przed korozją w warunkach zbliżonych do naturalnych jest zazwyczaj osiągnięty bez podejmowania specjalnych środków.



Rysunek 3. Diagram Pourbaix dla układu Pd / H₂O ($a_{\text{Pd, aq}} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) na podstawie [33].

Figure 3. Pourbaix diagram for the Pd / H₂O ($a_{\text{Pd, aq}} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) based on [33].

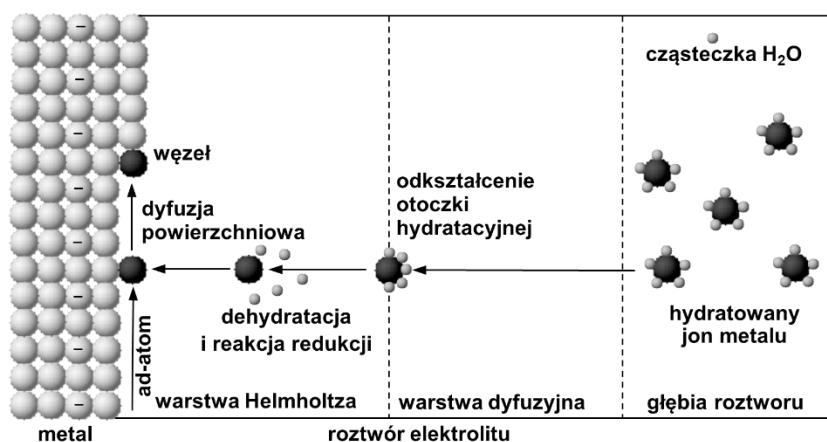
2. ELEKTROCHEMICZNE OSADZANIE METALI

2.1. PODSTAWY ELEKTROCHEMICZNEGO OSADZANIA METALI

Elektroosadzanie metali zachodzi na granicy faz elektroda | roztwór elektrolitu pod wpływem zewnętrznego źródła prądu przy zastosowaniu odpowiedniego ujemnego potencjału (nadpotencjału), w wyniku czego zachodzi reakcja redukcji i zjawisko tworzenia nowej fazy [51–56]. Mechanizm elektrochemicznego osadzania jest procesem składającym się z szeregu elementarnych etapów [51,57–59] (Rys. 4) obejmujących:

- transport jonu metalu z głębi roztworu w kierunku elektrody do zewnętrznej płaszczyzny Helmholtza i odkształcenie otoczki hydratacyjnej (przemiana strukturalna),
- reakcję redukcji i pozbycie się otoczki hydratacyjnej lub czynników kompleksujących jony metalu,

- adsorpcję powstałego atomu metalu na powierzchni krystalicznej (ad-atom), który drogą dyfuzji powierzchniowej zostaje przeniesiony do wnętrza kryształu (węzeł), gdzie wbudowuje się w strukturę krystalograficzną podłoża tworząc nową fazę.



Rysunek 4. Schemat przedstawiający mechanizm elektrochemicznego osadzania metali z roztworu elektrolitu.

Figure 4. Diagram illustrating the mechanism of electrochemical deposition of metals from an electrolyte solution.

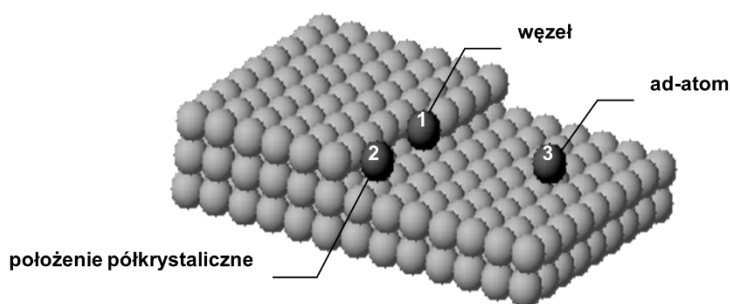
Podczas tworzenia nowej fazy na obcym podłożu, oprócz reakcji przejścia, często zachodzą poprzedzające lub równoległe procesy, które mają wpływ na powstawanie klastrów i ich wzrost, czyli na strukturę powstającej nowej fazy metalicznej. Do takich procesów można zaliczyć:

- adsorpcję,
- współzładowanie innych jonów,
- zabudowywanie obojętnych elektrycznie cząsteczek fazy stałej do tworzonej elektrolitycznie nowej fazy na elektrodzie,
- reakcje chemicznej na powierzchni elektrody z utworzeniem cząsteczek fazy stałej i zabudowywanie jej do tworzonej elektrolitycznie nowej fazy na elektrodzie.

2.2. WPLYW STRUKTURY ELEKTRODY NA POSTAĆ OSADZANEGO MATERIAŁU

Proces elektrochemicznego osadzania może zachodzić na elektrodzie z tego samego metalu (podłoże homogenne) lub na elektrodzie z innego metalu lub innego materiału przewodzącego (podłoże heterogenne). Struktura krystalograficzna

powierzchni podłoża (elektrody), na której zachodzi elektroosadzanie ma znaczący wpływ na formę nowo tworzonej fazy metalicznej. Powierzchnia podłoża nie jest idealnie płaska i zawiera szereg różnorodnych defektów krystalograficznych, takich jak uskoki, dziury i luki. Ta niejednorodność powierzchni powoduje, że nie wszystkie miejsca na powierzchni podłoża posiadają jednakową energię oddziaływania pomiędzy ad-atomem a podłożem (Rys. 5). Ad-atom znajdujący się we wnętrzu kryształu, w tzw. węźle, posiada najmniejszą energię, podczas gdy ad-atom na powierzchni podłoża ma energię największą. Ad-atom stykający się z uskokiem (dyslokacją), znajdujący się w tzw. położeniu półkrystalicznym, posiada energię pośrednią między ad-atomem zlokalizowanym w węźle a ad-atomem znajdującym się na powierzchni podłoża. Przesunięcie ad-atomu z położenia półkrystalicznego do wnętrza kryształu nie wymaga dodatkowej energii aktywacji.



Rysunek 5. Schemat przedstawiający różne położenia ad-atomu (1 – położenie w węźle, 2 – położenie półkrystaliczne, 3 – położenie na powierzchni podłoża).

Figure 5. Diagram illustrating different positions of an ad-atom (1 – position in a lattice site, 2 – semi-crystalline position, 3 – position on the substrate surface).

Energie wzajemnego oddziaływania ad-atomów metalu (Me) na obcym podłożu (S), $\Psi_{\text{Me-S}}$, i na jego własnym podłożu, $\Psi_{\text{Me-Me}}$, są ważnymi parametrami określającymi mechanizm tworzenia się i wzrostu nowej fazy [60]:

- dla $\Psi_{\text{Me-S}} \ll \Psi_{\text{Me-Me}}$ ma miejsce tworzenie się nowej trójwymiarowej fazy metalicznej zgodnie z mechanizmem wzrostu typu Volmer-Weber (trójwymiarowy wyspowy wzrost) (Rys. 6a) w warunkach osadzania nadpotencjałowego (OPD – overpotential deposition), zgodnie z równaniem (11):

$$\eta = E - E_{\text{Me/Me}^{z+}} < 0 \quad (11)$$

gdzie E i $E_{\text{Me/Me}^{z+}}$ oznaczają odpowiednio równowagowy potencjał Nernsta i potencjał elektroredukcji,

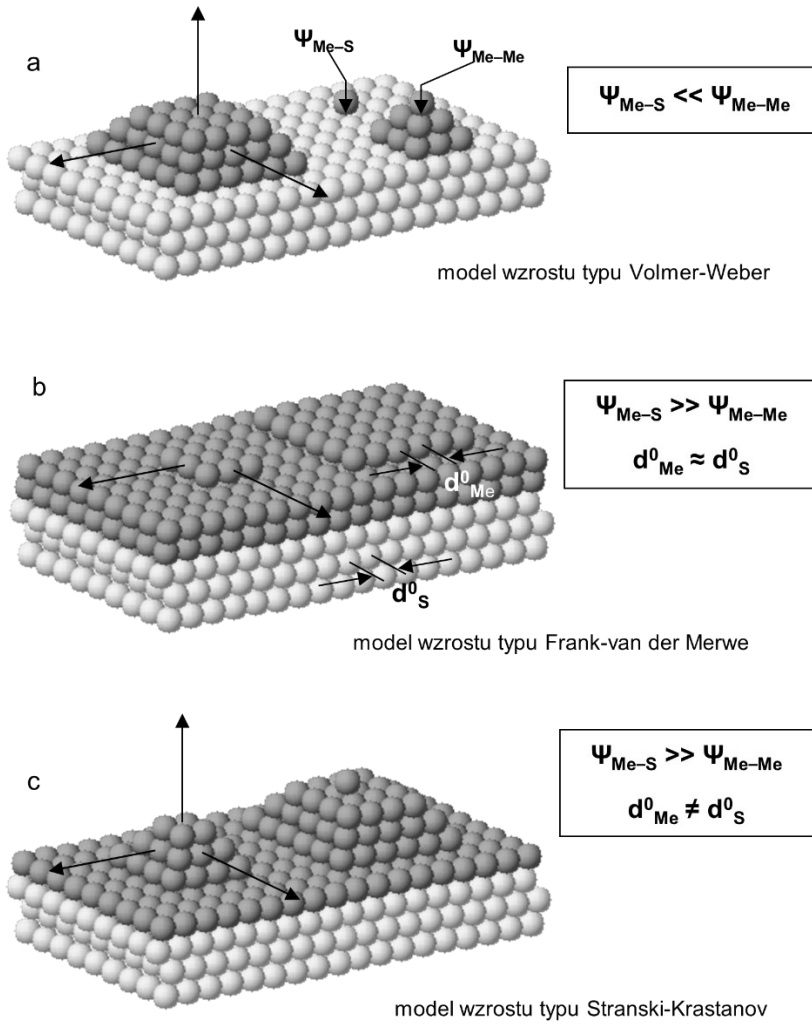
- dla $\Psi_{\text{Me-S}} \gg \Psi_{\text{Me-Me}}$ ma miejsce tworzenie się uporządkowanych dwuwymiarowych warstw krystalizującego metalu na heterogennym

podłożu w warunkach osadzania podpotencjałowego (UPD – underpotential deposition), zgodnie z równaniem (12):

$$\Delta E = E - E_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}} > 0 \quad (12)$$

Podczas tworzenia się dwuwymiarowych warstw w warunkach UPD, niskie wartości podpotencjału ΔE mogą prowadzić do zarodkowania i wzrostu trójwymiarowej fazy metalicznej. W zależności od energii oddziaływań $\Psi_{\text{Me-S}}$ i $\Psi_{\text{Me-Me}}$, odległości międzyatomowej pomiędzy atomami metalu krystalizującego, d_{Me}^0 , a także odległości międzyatomowej pomiędzy atomami podłoża, d_{S}^0 , możliwe są dwa różne mechanizmy wzrostu nowej fazy [60]:

- przy niewielkich różnicach odległości międzyatomowych pomiędzy d_{Me}^0 a d_{S}^0 oraz deformacji powstałej warstwy metalicznej wzrost nowej fazy zachodzi według mechanizmu typu Frank-van der Merwe – tzw. wzrost „warstwa na warstwie” (Rys. 6b),
- przy dużych różnicach odległości międzyatomowych pomiędzy d_{Me}^0 a d_{S}^0 oraz deformacji powstałej warstwy metalicznej wzrost nowej fazy zachodzi według mechanizmu typu Stranski-Krastanov, który polega na tworzeniu się i wzroście trójwymiarowych wysp na pierwotnie osadzonej monowarstwie (Rys. 6c).



Rysunek 6. Modele wzrostu nowej fazy.
Figure 6. Models of new phase growth.

2.3. PRZYKŁADY ELEKTROOSADZANIA MATERIAŁÓW PALLADOWYCH

Najprawdopodobniej pierwszym artefaktem pokrytym elektrochemicznie palladem jest eksponat z kolekcji brytyjskiego fizyka i metalurga Johna Percy'ego, który znajduje się w Muzeum Nauki w Londynie. Jest to cienka blaszka miedziana pokryta obustronnie Pd (Rys. 7), wytworzona przed 1855 rokiem i zachowana do dziś w dobrym stanie [61,62].



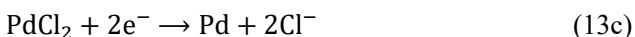
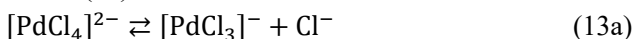
Rysunek 7. Eksponat muzealny – miedziana blaszka z osadzoną elektrolitycznie warstwą palladu (Muzeum Nauki w Londynie, nr eksponatu 1889-164/2032) [62].

Figure 7. The museum object of a palladium layer electrolytically deposited on copper (Science Museum in London, object number 1889-164/2032) [62].

Elektrochemiczne wytwarzanie metalicznego palladu prowadzi się z wodnych roztworów, w których Pd występuje w postaci kationowych $[\text{PdY}_4]^{2+}$ lub anionowych $[\text{PdX}_4]^{2-}$ związków kompleksowych, gdzie Y to najczęściej NH_3 lub metyloamina, natomiast X to Cl^- , Br^- , OH^- , NO_3^- [56]. Droll i współautorzy [63] stwierdzili, że w wodnych roztworach chlorkowych kompleksów Pd(II) możliwe jest istnienie różnych form molekuł w zależności od stosunku stężeń Cl/Pd . Dla współczynnika $\text{Cl}/\text{Pd} = 0,6\text{--}0,8$ obecne są tylko formy Pd^{2+} , PdOH^+ i PdCl^+ , dla $\text{Cl}/\text{Pd} = 2,2\text{--}2,4$ występują tylko formy PdCl^+ i PdCl_2 , natomiast dla $\text{Cl}/\text{Pd} = 4,0\text{--}4,8$ istnieją formy PdCl_2 , $[\text{PdCl}_3]^-$ i $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Sundaram i Sandel [64] sugerują istnienie form $[\text{PdCl}_5]^{3-}$ i $[\text{PdCl}_6]^{4-}$ dla współczynnika $\text{Cl}/\text{Pd} > 4,8$ [64].

Elektroosadzanie Pd z kwaśnych roztworów chlorkowych na wirującej elektrodzie palladowej zostało zbadane przez Harrisona i współautorów [65]. Według tych autorów obojętny kompleks PdCl_2 jest cząsteczką elektroaktywną, która

ulega dwuelektronowej redukcji w procesie osadzania. Równowagi istniejące w roztworze używanym przez Harrisona oraz ogólny proces osadzania Pd można wyrazić równaniami (13):



Naohara i współautorzy na podstawie badań elektrochemicznego osadzania Pd [66,67] przy użyciu elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej (EQCM – electrochemical quartz crystal microbalance) i elektrochemicznej skaningowej mikroskopii tunelowej (EC-STM – electrochemical scanning tunneling microscopy) dowiedli, że jony $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ adsorbujące się na Au(111) tworzą warstwę o uporządkowanej strukturze $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$. Zasugerowali również, że warstwa zaadsorbowanych jonów $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ odgrywa ważną rolę w hamowaniu wzrostu trójwymiarowego i ułatwia wzrost dwuwymiarowy w procesie elektroosadzania Pd. Pomiaru EC-STM *in situ* wykazały, że elektrochemiczne osadzanie Pd na Au(111) przebiega epitaksjalnie według modelu wzrostu „warstwa na warstwie”. Adsorpcja jonów $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ i epitaksjalny wzrost warstw Pd został również zaobserwowany na Au(100) [68]. Elektroosadzanie pierwszej warstwy Pd na podłożu Au(100) zachodzi zarówno na „tarasach”, jak i na „wyspach” złota. Dalszy wzrost zachodzi głównie na „wyspach” złota, które stanowią centra zarodkowania. Analogiczne wnioski wyciągnęli Kolb i współautorzy [69–71], którzy badali początkowe stany elektroosadzania Pd na powierzchni Au(111), Au(100) i Au(110) z roztworów kwasu siarkowego(VI) zawierających jony $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Ich badania potwierdziły wcześniejsze doniesienia, że na monokrystalicznych powierzchniach złota tworzy się uporządkowana warstwa zaadsorbowanych jonów $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Dodatkowo, na powierzchniach Au(110) i Au(100) możliwa jest współadsorpcja jonów chlorkowych. Autorzy przedstawili pogląd, że elektroosadzanie warstw Pd na powierzchni Au(hkl) rozpoczyna się w UPD, a dalszy wzrost przebiega dwuwymiarowo w OPD. W przypadku powierzchni Au(110) i Au(100), właściwości elektrochemiczne warstw Pd grubszych niż 3 monowarstwy wskazują, że dalszy wzrost przebiega epitaksjalnie. Natomiast na powierzchni Au(111) wzrost warstw Pd przebiega według mechanizmu „warstwa na warstwie”. Ultracienkie warstwy Pd na powierzchniach Au(100) i Au(111) wykazują bardzo wysoką elektrokatalityczną aktywność w redukcji tlenu [72]. Z kolei w przypadku utleniania formaldehydu, elektroda Pd/Au(100) wykazuje dużo większą aktywność elektrokatalityczną niż elektroda Pd/Au(111) [73].

W wyniku badań nad mechanizmem elektroosadzania Pd na elektrodzie Au(111) w roztworze H_2SO_4 o stężeniu $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ zawierającym K_2PdCl_4 , zaproponowano model zarodkowania i wzrostu Pd [74]. Analiza wyników pomiarów voltampero-

metrii cyklicznej i amperometrycznych w warunkach potencjostatycznych wykazała, że proces zarodkowania Pd na powierzchni Au(111) jest natychmiastowy, a dalszy wzrost przebiega dwuwymiarowo z nakładaniem się zarodków. Badania struktury elektrochemicznie osadzonej monowarstwy Pd na powierzchni Au(111) przy użyciu dyfrakcji promieni X (SXD – surface X-ray diffraction) wykazały, że tworzy się jednolity pseudomorficzny film [75]. Taki film Pd można otrzymać w warunkach elektrolitycznych przy potencjale osadzania, przy którym zachodzić musi dodatkowo rekonstrukcja powierzchni podłoża.

Właściwości chemiczne monowarstwy Pd na Au(111) są przypisywane zmienionej strukturze elektronowej Pd wywołanej zniekształceniem sieci krystalograficznej, a nie przeniesieniu ładunku. Kolb i współautorzy sugerują, że pseudomorficzny wzrost Pd na powierzchni Au(111) występuje tylko dla pierwszych czterech monowarstw Pd [69].

Lubert i współautorzy sugerowali istnienie dwóch form elektrochemicznie osadzonego Pd na elektrodzie z pasty węglowej [76], co zostało potwierdzone pojawieniem się pików utleniania na krzywych woltamperometrycznych podczas roztwarzania Pd w roztworach KCl zawierających jony $[PdCl_4]^{2-}$ [78]. Autorzy sugerują, że pierwszy pik przy potencjale +0,1 V (vs. SCE) jest związany z Pd tworzącym monowarstwę, natomiast drugi pik przy potencjale +0,45 V (vs. SCE) dotyczy Pd tworzącego kolejne warstwy podczas procesu elektroosadzania.

Małe klasterki Pd były otrzymywane przy użyciu EC-STM z zastosowaniem specjalnej techniki – osadzania metali indukowanego igłą skanującą [77,78]. Technika ta polega na elektrochemicznym osadzaniu metalu na igle skanującej, a następnie kontrolowanym w czasie zbliżaniu igły do powierzchni podłoża w celu przeniesienia osadzonego metalu na powierzchnię podłoża. Del Pópolo i współautorzy [79] stwierdzili, że odległość igły skanującej od powierzchni podłoża ma decydujący wpływ na właściwości otrzymywanych klasterów: im większa odległość igły od podłoża, tym otrzymywane klasterki są większe i bardziej stabilne.

W przypadku elektrochemicznego osadzania Pd z kwaśnego roztworu jonów $[PdCl_4]^{2-}$ na wysokoorientowanym graficie pirolitycznym (HOPG – highly oriented pyrolytic graphite) zaobserwowano, że w początkowych etapach elektroosadzania Pd na HOPG tworzą się nanostruktury Pd, które są słabo związane z podłożem i ulegają przenoszeniu podczas skanowania igłą [80]. Dopiero dalsze osadzanie powoduje, że Pd na HOPG dobrze przylega i przybiera indywidualną formę, charakterystyczną dla Pd. Natomiast w przypadku użycia polikrystalicznego złota jako podłoża, na początku tworzy się dobrze związana warstwa Pd, odwzorowująca topografię podłoża. Dalsze elektroosadzanie Pd powoduje rozwinięcie powierzchni w postaci dużych i nieregularnych struktur. Autorzy stwierdzili, że proces elektroosadzania należy traktować jako proces dwuetapowy jednoelektronowy, oraz sugerują, że

podczas początkowych etapów elektroosadzania może następować wnikanie atomów Pd w dyslokacje powierzchniowe Au i/lub powstawanie stopów Au_x/Pd_y w osnowie złota.

Potencjostatyczne osadzanie Pd w postaci warstwy Pd oraz nanocząstek Pd zostało przeprowadzone na elektrodzie z węgla szklanego (GCE – glassy carbon electrode) [81]. Warstwę Pd uzyskano przez elektrochemiczne osadzanie Pd z roztworu $PdCl_2$ przy potencjale osadzania 0 V (vs. $Ag|AgCl$) przez 30 s, natomiast nanocząstki Pd na GCE otrzymywano przy tym samym potencjale osadzania stosując znacznie krótszy czas (5 s). Uzyskane elektrody z Pd wykazały wysoką aktywność elektrokatalityczną w kierunku oznaczania nadtlenu wodoru i znacznie niższe granice wykrywalności w porównaniu z innymi niezmodyfikowanymi elektrodami i innymi elektrodami modyfikowanymi enzymami, opisanymi w literaturze [81].

Osadzanie elektrochemiczne nanocząstek Pd na platformie składającej się z GCE jako podłoża oraz wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) jako nośnika dla elektrochemicznie osadzonych nanocząstek Pd zostało przeprowadzone metodą potencjostatyczną z zaprogramowaną kontrolą ładunku w roztworze tetrachloropalladanu(II) amonu [82]. Dzięki zastosowaniu różnych ładunków osadzania Pd uzyskano równomierne rozproszenie nanocząstek Pd na MWCNT w różnych rozmiarach: 10–30 nm, 20–40 nm, 50–60 nm i 70–90 nm. Wytworzone platformy wykazały wysoką aktywność katalityczną w procesie elektrotleniania formaldehydu [82].

Elektrochemiczne zarodkowanie i wzrost mikrocząstek Pd prowadzono na utlenionych warstwach polianiliny otrzymywanych w warunkach potencjodynamicznych w roztworze w $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ zawierającym $0,001 \text{ mol L}^{-1} \text{ PdSO}_4$, przy potencjale $+0,19 \text{ V}$ (vs. SCE) aż do osiągnięcia ładunku osadzania wynoszącego ok. 15 i 33 mC cm^{-2} [83,84]. Otrzymano dobrze rozproszone w matrycy polimerowej nanocząstki Pd o średnicy 50 i 100 nm w zależności od zastosowanego ładunku osadzania. Stwierdzono, że uzyskane układy są skutecznymi elektrokatalizatorami nadającymi się do reakcji uwodornienia związków organicznych [83].

Cienkie warstwy stopu Pd-Rh o różnorodnym składzie otrzymywane były elektrolitycznie na drucie złotym z roztworów zawierających różne stężenia $PdCl_2$, $RhCl_3$ i HCl ($0,022 \text{ mol L}^{-1} \text{ PdCl}_2 + 0,4 \text{ mol L}^{-1} \text{ RhCl}_3 + 0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ oraz $0,024 \text{ mol L}^{-1} \text{ PdCl}_2 + 0,014 \text{ mol L}^{-1} \text{ RhCl}_3 + 0,22 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$). Proces elektroosadzania prowadzono potencjostatycznie w zakresie potencjałów od $0,26$ do $0,41 \text{ V}$ (vs. SHE) w czasie od 400 do 1300 s . Uzyskane warstwy układów palladowych służyły do badania elektrosorpcji wodoru [85]. Inne stopy Pd otrzymywane elektrochemicznie do badania elektrosorpcji wodoru to m.in. układy: Pd-Pt [86] Pd-Ni [87]. Warstwy Pd-Ni osadzone były potencjostatycznie na elektro-

dzie Au z kąpieli zawierającej PdCl_2 i NiSO_4 w roztworze amoniaku [87]. Nanodrutu Pd-Ni otrzymywano elektrochemicznie na HOPG z roztworów wodnych zawierających $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, $\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ i NH_4Cl o różnym składzie [88]. Proces wytwarzania nanodrutów Pd-Ni przeprowadzono stosując kolejno trzy impulsy potencjostatyczne: począwszy od potencjału utleniającego, E_{ox} , wynoszącego $+0,8$ V (vs. SCE) przez 5 s, następnie potencjał zarodkowania, E_{nucl} , w zakresie potencjałów od $-1,1$ do $-2,0$ V (vs. SCE) przez 50–1000 ms, aż do potencjału wzrostu zarodków stopu Pd-Ni, E_{grow} , w zakresie od $-0,3$ do $-0,5$ V (vs. SCE) w czasie od 10 minut do kilku godzin. W wyniku tego procesu uzyskano nanodrutu Pd-Ni, które były rozdzielone i równoległe względem siebie, o długości ponad 250 μm i średnicy od 50 do 300 nm. Taki system potencjalnie może być wykorzystany jako nanosensor wodorowy [88].

3. WYBRANE ZASTOSOWANIA MATERIAŁÓW PALLADOWYCH W ELEKTROCHEMII

W rozdziale zostaną opisane wybrane przykłady zastosowania materiałów palladowych w elektrochemii, dotyczące ogniw paliwowych oraz wytwarzania i magazynowania wodoru.

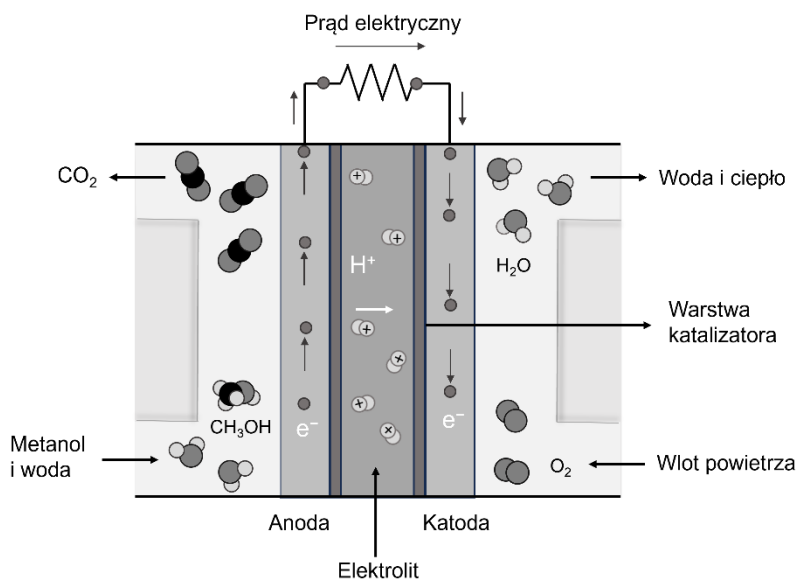
3.1. OGNIWA PALIWOWE ZASILANE ALKOHOLAMI

Zainteresowanie technologią ogniw paliwowych wynika z ich potencjału w zakresie eliminacji zanieczyszczeń środowiska. Ogniw paliwowe zasilane bezpośrednio alkoholami (DAFC – direct alcohol fuel cell) cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na możliwość stosowania jako przenośne źródła zasilania w wielu urządzeniach elektronicznych, jak również w samochodach. Ogniw bazujące na alkoholach, takich jak metanol, etanol, glikol etylenowy i glicerol, są atrakcyjne ze względu na wysoką gęstość energetyczną oraz łatwość transportu i przechowywania, w przeciwieństwie do ogniw paliwowych z membraną polimerowo-elektrolitową (PEMFC – polymer electrolyte membrane fuel cells) zasilanych wodorem [19].

Największym wyzwaniem dla konstruktorów ogniw paliwowych jest opracowanie aktywnych, stabilnych i tanich elektrokatalizatorów. Przez dziesięciolecia jako elektrokatalizatory do utleniania alkoholi stosowane były elektrody na bazie platyny. Jednak wysokie koszty, ograniczona podaż i powolna kinetyka utleniania alkoholu na Pt przyczyniły się do podjęcia prac naukowych nad zaprojektowaniem nowych struktur katalitycznych dla DAFC, zawierających zniko-

me ilości Pt lub całkowicie jej pozbawionych. Atrakcyjnym zamiennikiem Pt w DAFC okazały się nanomateriały na bazie Pd, wykazujące nawet wyższą aktywność niż Pt. Jako nośniki dla struktur palladowych stosowane są zarówno materiały węglowe (zredukowany tlenek grafenu, sadza techniczna, nanorurki węglowe), jak i niewęglowe (nanocząstki ditlenku tytanu, nanorurki ditlenku tytanu) [89].

Najpopularniejszą grupę ogniw DAFC stanowią ogniwa paliwowe zasilane bezpośrednio metanolem (DMFC – direct methanol fuel cell). Ogniwa oparte na technologii DMFC generują energię z paliwa znajdującego się w kartridżu (metanol), uzupełnionego tlenem z powietrza. Metanol jest bezpośrednio przekształcany w energię, a oprócz energii zachodzi emisja ciepła odpadowego, pary wodnej oraz niewielkiej ilości dwutlenku węgla (Rys. 8). Wśród zalet ogniw DMFC wymienia się m.in. wysoką wydajność konwersji energii, prostotę systemu, niski poziom zanieczyszczeń i przyjazność dla środowiska. Biorąc pod uwagę, że powszechnie stosowane katalizatory na bazie Pt charakteryzują się zmniejszoną wydajnością ze względu na słabą kinetykę anod, przepuszczanie metanolu (MCO – methanol crossover) i zatrucie adsorbentem CO, opracowywane są materiały na bazie innych metali, takich jak Pd, w celu poprawy kinetyki procesu utleniania i złagodzenia skutków zatrucia CO. Chociaż poczyniono już duży postęp w zakresie gęstości mocy i zużycia paliwa, ulepszona kataliza utleniania metanolu na anodzie i redukcja efektu przepuszczania metanolu to dwa główne problemy badawcze wymagające rozwiązania.

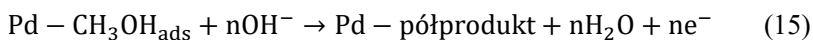


Rysunek 8. Schemat konstrukcji i działania ogniwa paliwowego zasilanego bezpośrednio metanolem. Przygotowany na podstawie [90].

Figure 8. Diagram of the construction and operation of a direct methanol fuel cell. Prepared based on [90].

Podczas pracy DMFC metanol wprowadzany jest do układu i na anodzie ulega utlenieniu do CO₂. Istniejący problem techniczny związany jest z niepożądanym transportem metanolu od strony anody przez membranę do katody. Zjawisko to zostało uznane za istotną barierę techniczną, powodującą poważne straty wydajności DMFC. Redukcja metanolu zachodząca na katodzie znacząco obniża ogólną wydajność poprzez obniżenie napięcia ogniwa i zwiększenie wymaganego stosunku stechiometrycznego tlenu. W celu rozwiązania tego problemu przeprowadzono szeroko zakrojone badania nad modyfikacją membran na bazie Nafionu z użyciem Pd, tak aby skutecznie blokować przepuszczanie metanolu przy jednoczesnym zachowaniu przewodności protonów [91]. Zastosowanie Pd w postaci cienkiej warstwy pomiędzy membranami Nafionu, osadzenie cienkiej warstwy Pd lub stopu na bazie Pd lub osadzenie nanocząstek Pd poprzez wymianę jonową okazało się skutecznym sposobem na zniwelowanie efektu przepuszczania metanolu w ogniwach DMFC [19].

Powszechnie wiadomo, że Pd jest całkowicie nieaktywny w przypadku elektrotleniania metanolu w roztworach kwaśnych [20,21]. Co ciekawe, metanol może zostać całkowicie utleniony na Pd w środowisku alkalicznym, zgodnie z proponowanym mechanizmem (14-15) [20]:



gdzie półproduktami utleniania metanolu są związki organiczne, takie jak $-\text{CH}_3\text{O}_{\text{ads}}$, $-\text{CH}_2\text{O}_{\text{ads}}$, $-\text{CHO}_{\text{ads}}$, $-\text{CO}_{\text{ads}}$, $-\text{COOH}$ itp., które można usunąć z powierzchni Pd za pomocą jonów OH^- , przy czym w idealnym przypadku produktami końcowymi reakcji są H₂O i CO₂. Zgodnie z proponowanym mechanizmem, ostatni etap może prowadzić do zatrucia powierzchni Pd cząsteczkami CO, w wyniku czego może dojść do zahamowania aktywności katalitycznej reakcji utleniania metanolu (MOR – methanol oxidation reaction). W celu usunięcia produktów reakcji zaadsorbowanych na powierzchni i regeneracji metalicznego Pd, można zastosować dodatkowe powierzchniowe reakcje chemiczne.

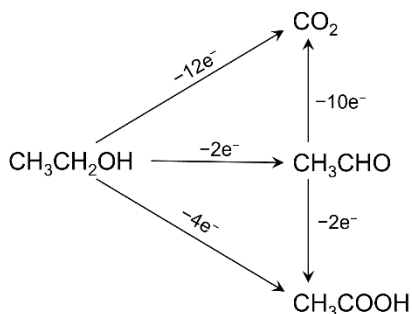
Porównując aktywność katalityczną Pd i Pt w reakcji MOR w środowisku alkalicznym, należy zauważyć, że aktywność czystego Pd jest znacznie niższa w porównaniu z Pt. Jednakże aktywność MOR na Pd może zostać zwiększona m.in. przez utworzenie dwu- lub trójskładnikowych stopów Pd z innymi metalami. W literaturze opisane są takie połączenia, jak Pd-Ag [92,93], Pd-Au [94], Pd-Cu [95], Pd-Ni [96], Pd-Pt [97], Pd-Sn [98] itp., których właściwości są zbliżone lub nawet lepsze od właściwości wiodących materiałów na bazie Pt. Polepszenie właściwości katalizatorów Pd wzbogaconych o inne metale można przypisać jednemu lub większej liczbie następujących czynników [19]:

- efektom synergistycznym między metalami – włączenie drugiego (lub trzeciego) metalu umożliwia utlenienie półproduktów zaadsorbowanych w miejscach aktywnych Pd (np. Pd-CO_{ads}) przy stosunkowo niższych potencjałach, zwiększając w ten sposób szybkość regeneracji miejsc aktywnych Pd,
- większej powierzchni aktywnej uzyskanej dzięki odpowiedniej metodzie syntezy (zróżnicowania morfologiczne, takie jak stopnie atomowe, krawędzie i atomy narożne sprzyjają zwiększeniu ilości centrów aktywnych), oraz
- użyciu odpowiednich materiałów nośnych zapewniających zwiększoną powierzchnię, ułatwiony transfer elektronów i zmniejszone ryzyko aglomeracji nanocząstek.

Kolejnym sposobem zwiększenia aktywności elektrokatalizatorów palladowych w kierunku utleniania metanolu w środowisku alkalicznym jest osadzanie Pd na podłożu węglowym modyfikowanym różnymi tlenkami metali, w tym m.in. CeO₂, NiO, Co₃O₄ i Mn₃O₄. Badania nad wpływem zawartości tych tlenków na utlenianie metanolu prowadzili Xu i współautorzy [99] ujawniając, że ilość tlenku metalu wpływa zarówno na aktywność katalityczną, jak i stabilność katalizatora. Zaobserwowano paraboliczną zależność aktywności od zawartości tlenków w elektrokatalizatorach palladowych, co wskazuje, że wysoka zawartość tlenku metalu prowadzi do zmniejszenia przewodności elektronowej ze względu na jego charakter półprzewodnikowy. Badania nad aktywnością i stabilnością elektrokatalizatorów Pd modyfikowanych analogicznymi tlenkami metali prowadzili Ye i współautorzy [100], stwierdzając, że spośród wszystkich badanych elektrokatalizatorów, najwyższą aktywność w elektroutlenianiu metanolu wykazuje układ Pd-Co₃O₄ (2:1, w:w)/C. Z drugiej strony, Pd-Mn₃O₄/C wykazuje znacznie lepszą stabilność działania niż jakikolwiek inny katalizator Pd/C wspomagany tlenkiem. Ponadto, przeprowadzone badania wskazały, że w niektórych przypadkach rozpuszczalność tlenków metali w roztworze alkalicznym może skutkować zmniejszeniem stabilności elektrody, tak jak ma to miejsce w przypadku elektrokatalizatora Pd-Co₃O₄/C.

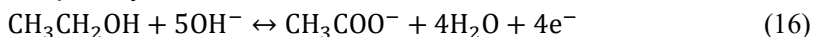
Poza metanolem, paliwem z grupy alkoholi stosowanym w ogniwach DAFC jest etanol, a ogniwa bazujące na jego utlenieniu oznaczane są jako DEFC (direct ethanol fuel cell). W porównaniu do metanolu, etanol charakteryzuje się mniejszą toksycznością i wyższą teoretyczną gęstością energii (8,1 kW h kg⁻¹ dla etanolu, 6,1 kW h kg⁻¹ dla metanolu), a jego produkcja jest w mniejszym stopniu uzależniona od paliw kopalnych. Elektroutlenianie etanolu (EOR – ethanol oxidation reaction) jest bardzo złożoną reakcją. W elektrolicie alkalicznym, EOR może skutkować przeniesieniem 2, 4 lub 12 elektronów (Rys. 9) [101,102]. Idealny katalizator powinien przekształcić etanol w CO₂ w reakcji przeniesienia 12 elektronów, aby

uzyskać maksymalną gęstość energii z jego utleniania. Jednakże całkowite utlenienie etanolu do CO_2 jest dużo trudniejsze niż w przypadku metanolu, gdyż wymaga rozerwania wiązania C–C, dlatego też prawie zawsze utlenienie prowadzi do powstania kwasu octowego (CH_3COOH) i aldehydu octowego (CH_3CHO), dostarczając odpowiednio 4 i 2 elektrony [102].



Rysunek 9. Możliwe ścieżki utleniania etanolu.
Figure 9. Possible oxidation pathways of ethanol.

EOR w ogniwach DEFC prowadzi się w środowiskach alkalicznych głównie z uwagi na to, że w takich warunkach platynę można skutecznie zastąpić Pd, uzyskując w ten sposób jeszcze wyższe wydajności ogniw [102]. Jednak w środowiskach silnie zasadowych (o $\text{pH} > 13$) nie dochodzi do rozerwania wiązania C–C i zgodnie z równaniem (16) jedynym produktem utleniania etanolu na elektrokatalizatorach na bazie Pd są octany:



Aby uzyskać pełne utlenienie do octanu, niezbędna jest adsorpcja grupy hydroksylowej na Pd, która jest etapem determinującym szybkość reakcji. Skutecznym rozwiązaniem prowadzącym do zwiększenia efektywności elektROUTLENIANIA etanolu jest dodanie materiałów (ad-atomów, składników stopowych, tlenków), które zwiększają szybkość adsorpcji grup hydroksylowych na Pd.

Nguyen i współautorzy [103] badając katalizatory palladowe, uzyskali zwiększenie aktywności utleniania etanolu w środowisku alkalicznym poprzez dodanie srebra jako składnika stopowego. W przypadku katalizatora Pd-Ag/C, poprawa wydajności katalitycznej w porównaniu z Pt/C i Pd/C wynikała z faktu, że dodatek Ag ułatwiał usuwanie z powierzchni półproduktu zatrzymującego, tj. CO. Inne grupy badawcze również donosiły o skuteczności katalitycznej stopu Pd-Au, co zostało wykazane w pracy przeglądowej Chena i współautorów [19]. Wśród innych materiałów stopowych badanych w procesie utleniania etanolu znajdują się Pd-Cu, Pd-Ag-Te, Pd-Sn i Pd-Ni. Najbardziej obiecujące właściwości spośród wymienio-

nych stopów Pd wykazuje Pd-Ni ze względu na połączenie właściwości elektrokatalitycznych Pd ze zdolnością Ni do adsorpcji jonów OH^- (w postaci $\text{Ni}(\text{OH})_2$) [104]. Ponadto zastosowanie Ni pozwala obniżyć koszty produkcji katalizatora. Oczywiście, ogromne znaczenie dla wydajności katalizatora ma rodzaj zastosowanego nośnika dla materiałów palladowych. W katalizatorach DEFC, podobnie jak w DMFC, stosuje się różnego rodzaju materiały węglowe, przy czym duże zainteresowanie naukowców skupia się na nanowłóknach węglowych ze względu na ich wysoką przewodność elektryczną i właściwości strukturalne [104].

Dodatkowo, w celu wzmocnienia aktywności elektrokatalitycznej Pd dla EOR, prowadzono badania nad zastosowaniem niektórych tlenków metali, w tym ZrO_2 , SnO_2 , Co_3O_4 , NiO , Fe_3O_4 i MnO_2 [19,99,101]. Poprawę właściwości elektrokatalitycznych Pd przez tlenki metali można przypisać przede wszystkim [19]:

- stabilizacji nanocząstek na warstwie tlenkowej,
- silnym oddziaływaniom metal-nośnik, gdzie tlenki metali mogą zmieniać strukturę elektronową nanocząstek Pd poprzez wiązania międzyfazowe lub transfer elektronów pomiędzy Pd a tlenkami metali,
- zwiększeniu ilości zaadsorbowanych jonów OH^- na powierzchni elektrody, co ułatwia utlenianie/usuwanie półproduktów, które są adsorbowane na miejscach aktywnych Pd podczas elektrochemicznego utleniania etanolu.

3.2. OGNIWA PALIWOWE ZASILANE KWASEM MRÓWKOWYM

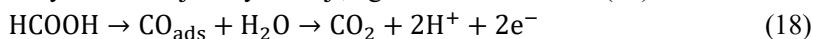
Pd jest dobrym katalizatorem utleniania wielu związków organicznych, w tym wspomnianych wcześniej metanolu, etanolu i innych alkoholi, a także kwasu mrówkowego, formaldehydu czy metanu.

Reakcje utleniania kwasu mrówkowego (HCOOH) znajdują zastosowanie w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych, głównie ze względu na jego atrakcyjne właściwości jako paliwa. HCOOH jest niepalną cieczą, co ułatwia jego transport w porównaniu do wodoru. Jest również biodegradowalny, co sprawia, że nie wywiera negatywnego wpływu na środowisko naturalne. Jednak ze względu na właściwości korozyjne, HCOOH powinien być przechowywany w pojemnikach wykonanych z materiałów odpornych na korozję. HCOOH charakteryzuje się szybką kinetyką elektroutleniania, mniejszym (w porównaniu z metanolem) przenikaniem przez membranę z Nafionu oraz dostarcza dużą ilość protonów w obszarze anodowym ogniwa paliwowego.

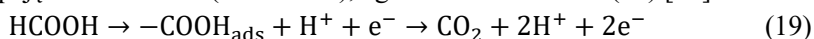
W badaniach dotyczących reakcji zachodzących podczas elektroutleniania HCOOH rozważa się dwa mechanizmy. Pierwszy polega na bezpośrednim elektroutlenieniu HCOOH do CO_2 w wyniku reakcji dehydrogenacji (odwodornienia), bez tworzenia CO jako produktu pośredniego, zgodnie z równaniem (17):



Drugi proponowany mechanizm uwzględnia tworzenie produktu pośredniego (CO) w wyniku reakcji dehydratacji, zgodnie z równaniem (18):



Dynamika i mechanizm elektrotleniania HCOOH są w dużym stopniu uzależnione od użytego materiału elektrokatalitycznego. Na katalizatorach platynowych elektrotlenianie HCOOH zachodzi głównie poprzez dehydratację, w wyniku czego dochodzi do zatrucia powierzchni platyny produktem pośrednim (CO_{ads}). Powszechnie przyjmuje się, że elektrotlenianie HCOOH na powierzchni Pd zachodzi głównie drogą bezpośrednią, co pozwala uniknąć tworzenia się związku pośredniego zatrującego katalizator. Należy jednak zauważyć, że mechanizm utleniania HCOOH na Pd został zbadany w mniejszym stopniu niż na Pt. Oprócz wyżej wymienionych bezpośrednich i pośrednich mechanizmów utleniania, donoszono również o elektrochemicznym utlenianiu HCOOH uwzględniającym adsorpcję mrówczanów (–COOH_{ads}), zgodnie z równaniem (19) [96]:



Proces utleniania HCOOH zależy od struktury powierzchni, przy czym w przypadku katalizatorów palladowych duże znaczenie odgrywa struktura krystaliczna Pd, jak i rozmiar nanocząstek Pd [19]. Wykorzystując fakt, że dodanie drugiego metalu wpływa na aktywność katalityczną anody, prowadzone były również badania nad katalizatorami stopowymi typu Pd-M, gdzie domieszkami metalicznymi były m.in. Au, Ru, Sn, Pt, Ir, Pb i Cd.

Au jest atrakcyjnym pierwiastkiem dla katalizatorów binarnych, ponieważ hamuje rozpuszczanie Pd w warunkach silnie utleniających. Ponadto stwierdzono, że katalizatory Pd-Au/C o wysokim stopniu domieszkowania wykazują zwiększoną aktywność elektrokatalityczną i większą stabilność niż katalizatory zawierające mniejsze ilości Au jako domieszki. Można to przypisać zwiększonej tolerancji na zatrucie CO i możliwemu zahamowaniu reakcji odwodnienia podczas elektrotleniania HCOOH [94]. Dodatek Ru również zwiększa tolerancję katalizatora na bazie Pd na zatrucie półproduktami typu CO. Badania nad nanoporowatymi katalizatorami binarnymi wykazały, że w przypadku nanoporowatych katalizatorów Pd, Pd-Cd i Pd-Pb utlenianie przebiega w sposób bezpośredni, natomiast w przypadku katalizatorów Pd-Ir i Pd-Pt zaobserwowano mechanizm pośredni, któremu towarzyszy zatrucie powierzchni przez CO [105]. Stwierdzono, że włączenie nawet małych ilości Pt i Ir do Pd hamuje utlenianie HCOOH. Z drugiej strony dodatek Pb do Pd sprzyja mechanizmowi bezpośredniemu, a ponadto łatwa dostępność Pb i jego niska cena powodują, że katalizatory bimetaliczne Pd-Pb są zarówno tańsze, jak i elektrokatalitycznie bardziej skuteczne.

Innym sposobem uzyskania wysoce aktywnych katalizatorów na bazie Pd w kierunku utleniania HCOOH jest osadzanie Pd na matrycach tlenkowych (np. TiO_2 , ZrO_2). Matryca z ZrO_2 była obiektem zainteresowania grupy badawczej warszawskiej szkoły elektrochemii, w tym również Profesora Galusa, któremu dedykowany jest niniejszy zeszyt Wiadomości Chemicznych. Badacze wykazali, że aktywność elektrokatalityczną nanocząstek metali szlachetnych (Pt, Pt-Ru, Pd; w formie podstawowej lub na nośnikach węglowych Vulcan) w kierunku utleniania HCOOH w środowisku kwaśnym można znacząco zwiększyć poprzez ich rozproszenie w cienkiej warstwie ZrO_2 [106]. Użycie nośników węglowych pozwoliło na zwiększenie przewodności elektronowej i liczby centrów elektroaktywnych, natomiast zastosowanie nanostruktur ZrO_2 dostarczyło aktywnych grup hydroksylowych niezbędnych do usunięcia zaadsorbowanych produktów pośrednich reakcji (takich jak COOH lub CO) z powierzchni układu katalitycznego. Autorzy stwierdzili, że zdolności aktywacyjne ZrO_2 zależą od zastosowanego potencjału i specyficznych oddziaływań między ZrO_2 a nanocząstkami metali szlachetnych, co prowadzi również do innych mechanizmów reakcji utleniania HCOOH. W przypadku układów katalitycznych na bazie nanocząstek Pd rozproszonych w matrycy ZrO_2 , zaobserwowano największy wzrost gęstości prądu elektrokatalitycznego, co świadczy o najsilniejszych efektach wzmocnienia.

3.3. WYDZIELANIE I MAGAZYNOWANIE WODORU

Nanomateriały na bazie Pd odgrywają znaczącą rolę w oczyszczaniu i magazynowaniu wodoru do zastosowań w ogniach paliwowych. Wodór jako potencjalne paliwo przyszłości stanowi jedno z najbardziej perspektywicznych rozwiązań w obliczu malejących zasobów konwencjonalnych źródeł energii, jakimi są węgiel kamienny, węgiel brunatny oraz ropa naftowa i gaz ziemny. Wytwarzanie czystego „zielonego” wodoru przyczynia się do rozwoju systemów energetycznych z wykluczeniem paliw kopalnych. Jednakże do produkcji czystego wodoru potrzebne są wydajne i stabilne katalizatory. Nawet przy bardzo niskich stężeniach zanieczyszczeń może nastąpić zatrucie katalizatora, dlatego też oczyszczanie wodoru jest niezbędne dla zapewnienia dobrej wydajności ogni w paliwowych. Ponadto, konieczne jest opracowanie bezpiecznych sposobów magazynowania wodoru, aby umożliwić jego wykorzystanie jako źródło energii do zastosowań komercyjnych. Właśnie unikalne właściwości Pd, w tym jego zdolność do pochłaniania dużych objętościowych ilości wodoru w warunkach normalnych z utworzeniem PdH_x , czynią go idealnym kandydatem do zastosowań w wodorowych ogniach paliwowych.

Wodór można wytwarzać na kilka sposobów, przy czym obecnie wódór wytwarzany jest głównie metodami termochemicznymi poprzez przetwarzanie

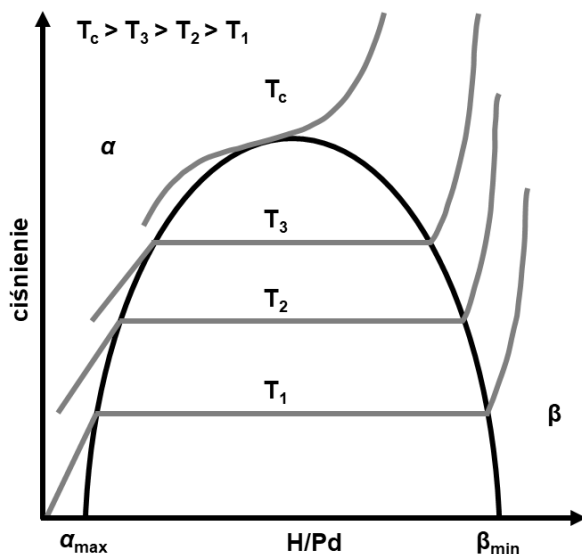
węglowodorów, takich jak gaz ziemny, węgiel (jako paliwo stałe), biomasa lub odpady, w celu uzyskania „gazu syntezowego” składającego się z H_2 , CO , CO_2 , H_2O i CH_4 . W dalszym etapie, na drodze reformingu gazu możliwe jest uzyskanie czystego wodoru, ale jest to proces silnie obciążający środowisko. W 2021 roku aż 90,4% całkowitej produkcji wodoru w UE pochodziło z paliw kopalnych, a dodatkowe 7,1% pozyskanego wodoru było produktem ubocznym procesów technologicznych. Jednym z głównych celów transformacji energetycznej jest zwiększenie wykorzystania wodoru pozyskiwanego z użyciem odnawialnych źródeł energii (tzw. zielonego wodoru) i zastąpienie nim wodoru pozyskanego z reformingu parowego metanu (tzw. szarego wodoru) i paliw kopalnych, zwłaszcza w najbardziej wymagających sektorach gospodarki. Z tego powodu istnieje silna potrzeba opracowywania i doskonalenia alternatywnych metod produkcji wodoru, które są bardziej przyjazne dla środowiska.

Jedną z dostępnych komercyjnie ekologicznych technologii produkcji wodoru jest elektroliza wody (rozdział wody na pierwiastki składowe, wodór i tlen, pod wpływem prądu elektrycznego). Aktualnie jedynie niewielki procent (ok. 4%) światowej produkcji wodoru uzyskiwany jest tą metodą [19]. Proces elektrolizy wody przeprowadzany jest w urządzeniach nazywanych generatorami wodoru i tlenu lub powszechniej elektrolizerami. Najstarsza i najlepiej sprawdzona technologia wykorzystuje elektrolizery alkaliczne. Ponadto, prowadzone są badania nad elektrolizerami typu PEM (proton exchange membrane), elektrolizerami stałotlenkowymi (SOE – solid oxide electrolyzers) oraz elektrolizerami typu AEM (anion exchange membrane). Wyzwania stojące przed powszechnym zastosowaniem tej metody produkcji wodoru wymagają znacznej poprawy efektywności energetycznej, bezpieczeństwa, trwałości, funkcjonalności, mobilności, a przede wszystkim redukcji kosztów operacyjnych.

Pd był pierwszym metalem, który zidentyfikowano jako posiadający dużą zdolność do absorpcji wodoru, nie tylko z fazy gazowej, ale także z elektrolitów. Nieodłączne powinowactwo i selektywność materiałów na bazie Pd do wodoru, szybka kinetyka sorpcji i odwracalność tworzenia wodorków umożliwiają uzyskanie doskonałej jakości gazowego wodoru o czystości nawet do 99,99999%.

W wyniku absorpcji wodoru powstają obszary zawierające dwie różne fazy α -PdH i β -PdH [46,107]. Faza α (ubogi w wodór stały roztwór tego pierwiastka w Pd) występuje przy niskich stężeniach wodoru, dla których stosunek atomowy H do Pd wynosi zazwyczaj poniżej 0,03–0,05 w temperaturze pokojowej. Natomiast faza β (niestechiometryczny wodorek Pd) tworzy się przy wysokich stężeniach wodoru, odpowiadających stosunkowi H/Pd powyżej 0,7 [46]. Schematyczny diagram fazowy dla PdH_x z nałożonymi izotermami (szare linie) pokazano na Rys. 10. Obszar znajdujący się wewnątrz odwróconej paraboli, wyznaczającej granicę faz, reprezen-

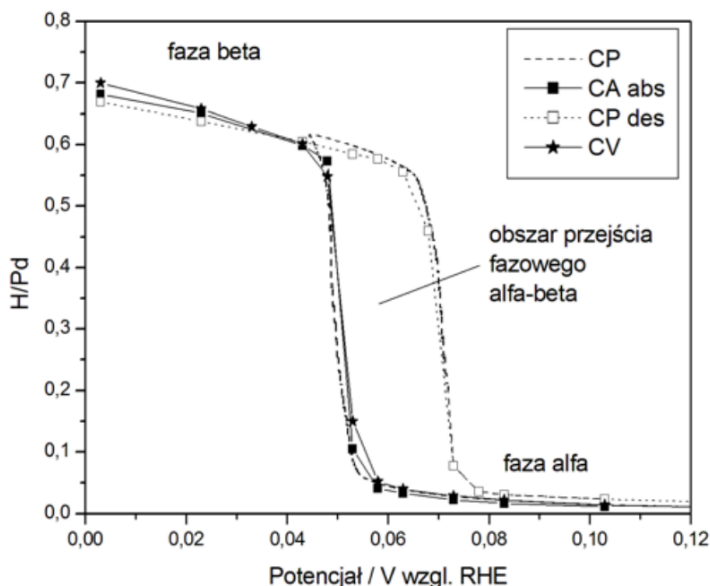
tuje obszar współistnienia rozcieńczonej fazy α i stężonej fazy β . Temperatura krytyczna, T_c , wynosząca 570K wyznacza maksymalną temperaturę, w której mogą współistnieć fazy α i β [19].



Rysunek 10. Diagram fazowy dla PdH_x z naniesionymi izotermami (szare linie).

Figure 10. Phase diagram for PdH_x with overlaid isotherms (gray lines).

Podczas elektrochemicznej absorpcji wodoru, jony H^+ zajmują oktaedryczne puste przestrzenie w sieci krystalicznej Pd, tworząc niestechiometryczny PdH_x. Podobnie jak w przypadku absorpcji z fazy gazowej, charakterystyczny przebieg krzywej ilości zaabsorbowanego wodoru w funkcji potencjału można powiązać z obecnością poszczególnych faz zaabsorbowanego wodoru, tj. fazy α i fazy β . Obie te fazy współistnieją w wąskim obszarze potencjałów, określanym jako obszar przejścia fazowego α - β (Rys. 110). Odpowiada on obszarowi plateau ciśnienia wodoru na krzywych absorpcji z fazy gazowej [11].



Rysunek 11. Zależność ilości zaabsorbowanego wodoru w elektrodzie palladowej o ograniczonej objętości (grubość warstwy Pd ok. 0,5 μm) od potencjału elektrody w procesie absorpcji i desorpcji (CP – dane chronopotencjometryczne, CA – dane chronoamperometryczne, CV – dane chronowoltamperometryczne. 0,5 M H_2SO_4 , T = 298 K) [11].

Figure 11. 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, 0,5 M H_2SO_4 , T = 298 K) [11].

W celu udoskonalenia komercyjnych procesów oczyszczania i produkcji wodoru, wdrożono strategie separacji opartej na membranach. Metalowe membrany separacyjne na bazie Pd mają zdolność dysocjacji wodoru cząsteczkowego do postaci jednoatomowej, która jest podatna na szybką dyfuzję przez ich sieci. Główną wadą czystych membran Pd jest tzw. kruchość wodorowa, która powoduje ich pękanie. Wykazano, że modyfikacje, takie jak nanostrukturyzacja, tworzenie stopu Pd z metalami o większych rozmiarach atomowych i osadzanie membran Pd na porowatym podłożu w celu utworzenia membran kompozytowych, zmniejszają ich kruchość wodorową [108].

Produkcja wodoru, choć jest kluczowym elementem rozwoju gospodarki wodorowej, stanowi tylko część wyzwania. Drugim równie złożonym zagadnieniem jest magazynowanie wodoru, które jest niezbędne do efektywnego wykorzystania tego paliwa w różnych zastosowaniach. Kluczowe aspekty związane z procesem magazynowania wodoru obejmują:

- gęstość energetyczną – w stanie gazowym wodór ma niską objętościową gęstość energetyczną (3 kWh m^{-3} przy 20°C i 1 bar), co oznacza, że zajmuje dużo miejsca;
- metody magazynowania – wodór należy przechowywać w zbiornikach pod wysokim ciśnieniem, co zwiększa jego gęstość, ale wymaga zastosowania wytrzymałych i kosztownych zbiorników ciśnieniowych;
- bezpieczeństwo – ze względu na wysoce reaktywną naturę wodoru i ryzyko eksplozji, istotne są środki bezpieczeństwa i odpowiednie technologie magazynowania;
- skraplanie – wodór można skraplać, aby zwiększyć jego gęstość energetyczną, choć proces ten wymaga znacznej ilości energii. Schłodzenie i utrzymanie go w stanie ciekłym jest energetycznie kosztowne;
- magazynowanie w postaci chemicznej – magazynowanie w formie związanej, np. wodoru metalu, pozwala na bezpieczne przechowywanie wodoru w stosunkowo niskim ciśnieniu i temperaturze.

Pomimo unikalnych właściwości Pd umożliwiających wytwarzanie, jak i przechowywanie wodoru z relatywnie szybką kinetyką absorpcji/desorpcji, nie jest to materiał szeroko stosowany w praktyce głównie z powodu stosunkowo wysokich kosztów Pd jako surowca, o czym wspomniano na początku artykułu. Rozwiązaniem tego ekonomicznego problemu może być obniżenie kosztów poprzez tworzenie stopów Pd z tańszymi metalami lub wykorzystanie nanomateriałów. Mimo, że praktyczne zastosowanie Pd do magazynowania wodoru jest ograniczone, to układ Pd-H jest układem modelowym o dużym znaczeniu naukowym dla całej klasy materiałów „chłonących” wodór.

Przez wiele lat prowadzone były intensywne badania nad właściwościami absorpcyjnymi stopów Pd z innymi metalami (w tym m.in. Au, Ru, Rh, Ag, Cu, Pt, Ni), co zostało opisane w kilku pracach przeglądowych [11,19,109]. Stopy Pd, w zależności od składu, wykazują bardzo różnorodne właściwości w procesie absorpcji wodoru. Dodatek do Pd pierwiastka nieabsorbującego wodoru, zwykle powoduje spadek maksymalnych zdolności absorpcyjnych utworzonego stopu, co obserwuje się np. dla stopów Pd-Au, Pd-Pt i Pd-Ag. Zjawisko to można wyjaśnić na podstawie efektu elektronowego: luki w paśmie d Pd są częściowo wypełnione przez elektrony domieszkowanego metalu, co prowadzi do zmniejszenia ilości luk dostępnych dla elektronów pochodzących z zaabsorbowanego wodoru. Zwiększeniu ilości zaabsorbowanego wodoru sprzyjają stopy Pd z metalami charakteryzującymi się zwiększoną ilością wolnych stanów elektronowych w paśmie d poniżej poziomu Fermiego czystego Pd. Znanymi układami tego typu są dwuskładnikowe stopy Pd-Rh zawierające 2–10% Rh oraz Pd-Ru o zawartości ok. 1% Ru. Ponadto, tworzenie stopów Pd z innymi metalami szlachetnymi powoduje, że usuwanie zaabsorbowa-

nego wodoru na drodze jego utleniania jest energetycznie ułatwione w porównaniu z czystym metalem i zachodzi przy niższym potencjale elektrody oraz w krótszym czasie. Użyty dodatek stopowy wpływa również na wielkość histerezy, czyli różnicy pomiędzy potencjałami przejścia fazowego $\alpha \rightarrow \beta$ i $\beta \rightarrow \alpha$. W przypadku zastosowania metalu nieabsorbującego wodoru obserwuje się zmniejszenie wielkości tej histerezy, a nawet jej zanik (w stopach dwuskładnikowych przy zawartości ok. 7% Ru, ok. 12% Pt, ok. 25% Au i ok. 30% Rh w objętości stopu) [11].

Duże zainteresowanie badawcze wzbudziły nanocząstki metali jako nowy rodzaj materiału magazynującego wodor, w szczególności badano nanocząstki Pd oraz stopy na bazie Pd [19,44,110–116]. Badania koncentrowały się na określeniu wpływu różnych czynników (w tym rozmiaru, kształtu, składu stopowego) na zdolności sorpcyjne nanomateriałów na bazie Pd. W wielu pracach donoszono, że zdolności magazynowania wodoru przez nanocząstki metali zmieniają się wraz z wielkością cząstek. Wyniki badań Tateishi i współautorów [44,114] nad absorpcją wodoru w małych klastkach lub nanocząstkach Pd wskazują, że ich zdolność absorpcyjna maleje wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru nanocząstek. Podobnie w pracy Yamauchi i współautorów [110] wykazano, że rozpuszczalność wodoru i ciśnienie równowagowe powstawania PdH_x maleją wraz ze zmniejszaniem się wielkości nanocząstek Pd, przy czym autorzy badali nanocząstki o rozmiarach poniżej 10 nm. Do nieco innego wniosku doszedł międzynarodowy zespół badawczy pod kierunkiem Christopa Langhammera [111], który przeprowadził badania nad absorpcją wodoru w nanokryształach Pd o większych rozmiarach (w zakresie 17–100 nm) i o różnych kształtach (monokrystalicznych sześciątów, oktaedrów oraz nanoprętów). Stwierdzili oni, że entalpia i entropia tworzenia wodorków w rozważanym zakresie rozmiarów nanocząstek Pd są prawie niezależne od ich wielkości i kształtu. Również badania prowadzone na elektrodach palladowych o ograniczonej objętości nie dają jednoznacznej informacji odnośnie wpływu grubości warstwy palladowej na ilość absorbowanego wodoru, gdyż doniesienia literaturowe są często sprzeczne [11].

Badaniom podawane były również nanocząstki na bazie Pd o różnym składzie i budowie. W przypadku nanocząstek stopu Pd-Au, zaobserwowano, że przy zawartości Au 20% at. ilość zaabsorbowanego wodoru zmniejszyła się o połowę w porównaniu do nanocząstek Pd [115]. Spadek stężenia absorbowanego wodoru w nanocząstkach Pd-Au tłumaczono wypełnieniem pasma przewodnictwa 4d Pd w wyniku podstawienia Au, które służy jako donor elektronów dla Pd. Natomiast dwukrotne zwiększenie zdolności magazynowania wodoru zaobserwowano w układzie bimetalicznym Pd-Ir [112]. W tym przypadku Ir działa jako akceptor elektronów dla Pd, ponieważ Ir ($5d^7 6s^2$) ma o dwa elektrony mniej niż Au ($5d^{10} 6s^1$). Z kolei badania absorpcji wodoru w nanocząstkach Pd-Pt typu core-shell, wykazały,

że granica faz utworzona między rdzeniem Pd a otoczką Pt jest preferowanym miejscem absorpcji wodoru [26].

PODSUMOWANIE

Z uwagi na swoją wyjątkowość, pallad jest uważany za surowiec strategiczny. Jego unikalne właściwości katalityczne sprawiają, że znajduje on zastosowanie w wielu procesach chemicznych i elektrochemicznych, głównie jako materiał katalityczny w katalizatorach samochodowych, a także jako kluczowy materiał elektrodowy w ogniwach paliwowych i urządzeniach do magazynowania wodoru (energii). Jest to metal o kluczowym znaczeniu dla rozwoju przemysłu motoryzacyjnego i energetycznego, gdyż pozwala na opracowywanie technologii proekologicznych ograniczających emisję gazów cieplarnianych. Należy przewidywać, że wprowadzane rygorystyczne przepisy dotyczące ochrony środowiska przyczynią się do zwiększenia zużycia palladu w kolejnych dziesięcioleciach. Ograniczone zasoby naturalne i zwiększone zapotrzebowanie na pallad wskazują na konieczność prowadzenia dalszych badań, w wyniku których opracowane lub rozwinięte zostaną bardziej wydajne technologie odzyskiwania palladu, jak i powstaną nowe (nano)materiały bazujące na układach palladu z innymi, tańszymi, łatwiej dostępnymi metalami.

W artykule omówione zostały najważniejsze aspekty dotyczące właściwości palladu oraz podstawy elektrochemicznego osadzania metali. Ponadto, dokonany przegląd literatury związanej z elektroosadzaniem palladu i jego układów oraz ich wybranymi zastosowaniami (w ogniwach paliwowych oraz wytwarzaniu i magazynowaniu wodoru), zobrazował możliwości metod elektrochemicznych prowadzenia procesów elektrosyntezy w taki sposób, aby uzyskiwane materiały palladowe wykazywały lepszą wydajność katalityczną/energetyczną przy jednoczesnym obniżeniu kosztów. Można przewidywać, że dalsze prace badawcze nad elektrochemiczną syntezą palladu i jego pochodnymi pozwolą rozszerzyć jego innowacyjne zastosowania w błyskawicznie rozwijających się technologiach przyszłości.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] W.M. Haynes, Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2014.
- [2] N. Joudeh, A. Saragliadis, G. Koster, P. Mikheenko, D. Linke, *Front. Nanotechnol.* 2022, **4**, 1062608.
- [3] M. Fleischmann, S. Pons, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1989, **261**, 301.
- [4] M. Fleischmann, S. Pons, M. Hawkins, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1989, **263**, 187.
- [5] A.E. Hughes, N. Haque, S.A. Northey, S. Giddey, *Resources* 2021, **10**, 93.
- [6] S. Bi, N. Ahmad, *Mater. Today Proc.* 2022, **62**, 3172.
- [7] C.W. Corti, *Platin. Met. Rev.* 2009, **53**, 198.
- [8] F.A. Lewis, *Platin. Met. Rev.* 1982, **26**, 20.
- [9] A. Bielański, *Podstawy Chemii Nieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1998.
- [10] T.B. Flanagan, W.A. Oates, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1991, **21**, 269.
- [11] M. Łukaszewski, M. Grdeń, *Wiadomości Chem.* 2016, **70**, 219.
- [12] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, Wiley, West Sussex, 2004.
- [13] B. Xu, Y. Chen, Y. Zhou, B. Zhang, G. Liu, Q. Li, Y. Yang, T. Jiang, *Metals* 2022, **12**, 533.
- [14] M. Baldauf, D.M. Kolb, *J. Phys. Chem.* 1996, **100**, 11375.
- [15] H. Inoue, T. Ito, C. Iwakura, *Electrochem. Solid-State Lett.* 1999, **2**, 75.
- [16] R. Pattabiraman, *Appl. Catal. A Gen.* 1997, **153**, 9.
- [17] P.K. Shen, C. Xu, *Electrochem. Commun.* 2006, **8**, 184.
- [18] C. Zhu, S. Guo, S. Dong, *Adv. Mater.* 2012, **24**, 2326.
- [19] A. Chen, C. Ostrom, *Chem. Rev.* 2015, **115**, 11999.
- [20] E. Antolini, *Energy Environ. Sci.* 2009, **2**, 915.
- [21] C. Bianchini, P.K. Shen, *Chem. Rev.* 2009, **109**, 4183.
- [22] D.R. Palo, R.A. Dagle, J.D. Holladay, *Chem. Rev.* 2007, **107**, 3992.
- [23] M.E.R. Rañoa, M.L. Villanueva, J.R.P. Laxamana, H.G.G. Necesito, B.J.V. Tongol, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 2024, **15**, 025003.
- [24] H. Liao, Z. Qiu, Q. Wan, Z. Wang, Y. Liu, N. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, **6**, 18055.
- [25] I. Becerik, F. Kadirgan, *Electrochim. Acta* 1992, **37**, 2651.
- [26] Q. Zeng, J. S. Cheng, X.F. Liu, H.T. Bai, J.H. Jiang, *Biosens. Bioelectron.* 2011, **26**, 3456.
- [27] T. Michałek, V. Hessel, M. Wojnicki, *Materials* 2023, **17**, 45.
- [28] E. Kikuchi, Y. Nemoto, M. Kajiwara, S. Uemiya, T. Kojima, *Catal. Today* 2000, **56**, 75.
- [29] S.L. Brandow, M. Chen, T. Wang, C. S. Dulcey, J.M. Calvert, J.F. Bohland, G.S. Calabrese, W.J. Dressick, *J. Electrochem. Soc.* 1997, **144**, 3425.
- [30] A. Mourato, A.S. Viana, J.P. Correia, H. Siegenthaler, L.M. Abrantes, *Electrochim. Acta* 2004, **49**, 2249.
- [31] L. Kolditz, *Chemia Nieorganiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1994.
- [32] A. Więckowski, Ed., *Interfacial Electrochemistry. Theory, Experiment, and Applications*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 1999.
- [33] A. Ciszewski, M. Baraniak, *Aktywność Chemiczna i Elektrochemiczna Pierwiastków w Środowisku Wody*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 2006.
- [34] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., USA, 2005.
- [35] G.M. Berry, M.E. Bothwell, B.G. Bravo, G.J. Cali, J.E. Harris, T. Mebrahtu, S.L. Michelhaugh, J.F. Rodriguez, M.P. Soriaga, *Langmuir* 1989, **5**, 707.

- [36] J.F. Rodriguez, T. Mebrahtu, M.P. Soriaga, *J. Electroanal. Chem.* 1989, **264**, 291.
- [37] E. K. Krauskopf, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.* 1990, **296**, 159.
- [38] Y.G. Kim, J.H. Baricuatro, M.P. Soriaga, D. Wayne Suggs, *J. Electroanal. Chem.* 2001, **509**, 170.
- [39] A. Carrasquillo, J.J. Jeng, R.J. Barriga, W.F. Temesghen, M.P. Soriaga, *Inorg. Chim. Acta* 1997, **255**, 249.
- [40] W.F. Temesghen, J.B. Abreu, R.J. Barriga, E.A. Lafferty, M.P. Soriaga, K. Sashikata, K. Itaya, *Surf. Sci.* 1997, **385**, 336.
- [41] J.R. McBride, M.P. Soriaga, *J. Electroanal. Chem.* 1991, **303**, 255.
- [42] J.B. Abreu, R.J. Barriga, W. Temesghen, J.A. Schimpf, M.P. Soriaga, *J. Electroanal. Chem.* 1995, **381**, 239.
- [43] M.P. Soriaga, J.A. Schimpf, A. Carrasquillo, J.B. Abreu, W. Temesghen, R.J. Barriga, J.J. Jeng, K. Sashikata, K. Itaya, *Surf. Sci.* 1995, **335**, 273.
- [44] N. Tateishi, K. Yahikozawa, K. Nishimura, Y. Takasu, *Electrochim. Acta* 1992, **37**, 2427.
- [45] T. Green, D. Britz, *J. Electroanal. Chem.* 1996, **412**, 59.
- [46] C. Gabrielli, P.P. Grand, A. Lasia, H. Perrot, *Electrochim. Acta* 2002, **47**, 2199.
- [47] J. Fournier, P.K. Wrona, A. Lasia, R. Lacasse, J. Lalancette, H. Menard, L. Brossard, *J. Electrochem. Soc.* 1992, **139**, 2372.
- [48] T. Błaszczuk, P. Krzyczmonik, *Elektrochemia: Zarys Teorii i Praktyki*, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź, 1998.
- [49] M. Pourbaix, *Wykłady z Korozji Elektrochemicznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1978.
- [50] J. Baszkiewicz, M. Kamiński, *Podstawy Korozji Materiałów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1997.
- [51] H.W. Dettner, J. Elze, *Handbuch Der Galvanotechnik*, John Wiley & Sons, Ltd, Berlin, 1963.
- [52] J. Socha, J.A. Weber, *Podstawy Elektrolitycznego Osadzania Stopów Metali*, Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa, 2001.
- [53] E. Łągiewka, A. Budniok, *Struktura, Właściwości i Metody Badań Materiałów Otrzymanych Elektrolitycznie*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2010.
- [54] S. Bagdach, *Poradnik Galwanotechnika: Praca Zbiorowa*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2002.
- [55] A. Budniok, *Elektrokryształizacja Metali i Stopów z Roztworów Wodnych*, Uniwersytet Śląski, Katowice, 1988.
- [56] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice. Volume I*, Academic Press, New York, 1963.
- [57] J.O. Bockris, A.K.N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry 2A*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2002.
- [58] J.O. Bockris, G.A. Razumney, *Fundamental Aspects of Electrocrystallization*, Springer, Boston, MA, 1967.
- [59] H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, *Physical Chemistry. An Advanced Treatise. Volume IXB: Electrochemistry (v. 9B)*, Academic Press Inc, New York/London, 1970.
- [60] W.J. Lorenz, G. Staikov, *Surf. Sci.* 1995, **335**, 32.
- [61] R.H. Atkinson, A.R. Raper, *Trans. IMF* 1932, **8**, 10.1.
- [62] Science Museum Group. Palladium electrodeposited on copper. By the late T.H. Henry., Dostęp online: <https://collection.sciencemuseumgroup.org.uk/objects/co22216/palladium-electrodeposited-on-copper-by-the-late-t-h-henry-specimen> (dostęp 13 maja 2024).
- [63] H.A. Droll, B.P. Block, W.C. Fernelius, *J. Phys. Chem.* 1957, **61**, 1000.
- [64] A.K. Sundaram, E.B. Sandell, *J. Am. Chem. Soc.* 1955, **77**, 855.

- [65] J.A. Harrison, R.P.J. Hill, J. Thompson, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1973, **47**, 431.
- [66] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. B* 1998, **102**, 4366–4373.
- [67] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *Colloids Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 1999, **154**, 201.
- [68] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.* 1999, **473**, 2.
- [69] L.A. Kibler, M. Kleinert, R. Randler, D.M. Kolb, *Surf. Sci.* 1999, **443**, 19.
- [70] L.A. Kibler, M. Kleinert, D.M. Kolb, *Surf. Sci.* 2000, **461**, 155.
- [71] L.A. Kibler, M. Kleinert, V. Lazarescu, D.M. Kolb, *Surf. Sci.* 2002, **498**, 175.
- [72] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *Electrochim. Acta* 2000, **45**, 3305.
- [73] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.* 2001, **500**, 435.
- [74] M. E. Quayum, S. Ye, K. Uosaki, *J. Electroanal. Chem.* 2002, **520**, 126.
- [75] M. Takahashi, Y. Hayashi, J. Mizuki, K. Tamura, T. Kondo, H. Naohara, K. Uosaki, *Surf. Sci.* 2000, **461**, 213.
- [76] K.H. Lubert, M. Guttman, L. Beyer, K. Kalcher, *Electrochem. Commun.* 2001, **3**, 102.
- [77] M.G. Del Pópolo, E.P.M. Leiva, H. Kleine, J. Meier, U. Stimming, M. Mariscal, W. Schmickler, *Electrochim. Acta* 2003, **48**, 1287.
- [78] G.E. Engelmann, J.C. Ziegler, D.M. Kolb, *J. Electrochem. Soc.* 1998, **145**, L33.
- [79] M.G. Del Pópolo, E.P.M. Leiva, H. Kleine, J. Meier, U. Stimming, M. Mariscal, W. Schmickler, *Electrochim. Acta* 2003, **48**, 1287.
- [80] H. Scholl, T. Blaszczyk, A. Leniart, K. Polanski, *J. Solid State Electrochem.* 2004, **8**, 308.
- [81] S. Addisu Kite, B. Desalegn Assresahegn, T. Refera Soreta, *J. Serb. Chem. Soc.* 2013, **78**, 701.
- [82] A. Leniart, B. Burnat, M. Brycht, M.M. Dzemiđovich, S. Skrzypek, *Materials* 2024, **17**, 841.
- [83] A. Mourato, S.M. Wong, H. Siegenthaler, L.M. Abrantes, *J. Solid State Electrochem.* 2006, **10**, 140.
- [84] A. Mourato, J.P. Correia, H. Siegenthaler, L.M. Abrantes, *Electrochim. Acta* 2007, **53**, 664.
- [85] A. Źurowski, M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochim. Acta* 2006, **51**, 3112.
- [86] M. Grdeń, A. Piacik, Z. Koczorowski, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.* 2002, **532**, 35.
- [87] M. Grdeń, K. Kuśmierczyk, A. Czemiński, *J. Solid State Electrochem.* 2002, **7**, 43.
- [88] Y. Xiao, G. Yu, J. Yuan, J. Wang, Z. Chen, *Electrochim. Acta* 2006, **51**, 4218.
- [89] J.C.C. Gómez, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Catalysts* 2016, **6**, 130.
- [90] S. Petrovic, E. Hossain, *IEEE Access* 2020, **8**, 132237.
- [91] L. Brandão, J. Rodrigues, L.M. Madeira, A. Mendes, *Int. J. Hydrogen Energy* 2010, **35**, 11561.
- [92] S. Roy Chowdhury, S. Ghosh, S.K. Bhattacharya, *Electrochim. Acta* 2017, **225**, 310.
- [93] H. Wang, T. Zhou, Q. Mao, S. Wang, Z. Wang, Y. Xu, X. Li, K. Deng, L. Wang, *Nanotechnology* 2021, **32**, 335.
- [94] G. Zhang, Y. Wang, X. Wang, Y. Chen, Y. Zhou, Y. Tang, L. Lu, J. Bao, T. Lu, *Appl. Catal. B- Environ.* 2011, **102**, 614.
- [95] J. Shan, G. Giannakakis, J. Liu, S. Cao, M. Ouyang, M. Li, S. Lee, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Top. Catal.* 2020, **63**, 618.
- [96] A. Sathyaseelan, V. Elumalai, K. Krishnamoorthy, A. Sajeev, S.J. Kim, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2023, **11**, 5345.
- [97] H. Ji, M. Li, Y. Wang, F. Gao, *Electrochem. Commun.* 2012, **24**, 17.
- [98] J. Xue, Z. Hu, H. Li, Y. Zhang, C. Liu, M. Li, Q. Yang, S. Hu, *Nano Res.* 2022, **15**, 8819.
- [99] C. Xu, Z. Tian, P. Shen, S.P. Jiang, *Electrochim. Acta* 2008, **53**, 2610.
- [100] K.H. Ye, S.A. Zhou, X.C. Zhu, C.W. Xu, P.K. Shen, *Electrochim. Acta* 2013, **90**, 108.
- [101] U. Martinez, A. Serov, M. Padilla, P. Atanassov, *ChemSusChem* 2014, **7**, 2351.
- [102] E. Berretti, L. Osmieri, V. Baglio, H.A. Miller, J. Filippi, F. Vizza, M. Santamaria, S. Specchia, C. Santoro, A. Lavacchi, *Electrochem. Energy Rev.* 2023, **6**, 1.

- [103] S.T. Nguyen, H.M. Law, H.T. Nguyen, N. Kristian, S. Wang, S.H. Chan, X. Wang, *Appl. Catal. B-Environ.* 2009, **91**, 507.
- [104] T. Maiyalagan, K. Scott, J. Power Sources 2010, **195**, 5246.
- [105] B.D. Adams, R.M. Asmussen, C.K. Ostrom, A. Chen, *J. Phys. Chem. C* 2014, **118**, 29903.
- [106] I.A. Rutkowska, P. Krakowka, M. Jarzebska, K. Czarniecki, M. Krech, K. Sobkowicz, K. Zdunek, Z. Galus, P.J. Kulesza, *Russ. J. Electrochem.* 2020, **56**, 832.
- [107] R.C. Salvarezza, M.C. Montemayor, E. Fatas, A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* 1991, **313**, 291.
- [108] Ø. Hatlevik, S.K. Gade, M.K. Keeling, P.M. Thoen, A.P. Davidson, J.D. Way, *Sep. Purif. Technol.* 2010, **73**, 59.
- [109] B.D. Adams, A. Chen, *Mater. Today* 2011, **14**, 282.
- [110] M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, M. Takata, *J. Phys. Chem. C* 2008, **112**, 3294.
- [111] S. Syrenova, C. Wadell, F.A.A. Nugroho, T.A. Gschneidner, Y.A. Diaz Fernandez, G. Nalin, D. Świtlik, F. Westerlund, T.J. Antosiewicz, V.P. Zhdanov, K. Moth-Poulsen, C. Langhammer, *Nat. Mater.* 2015, **14**, 1236.
- [112] H. Kobayashi, M. Yamauchi, R. Ikeda, T. Yamamoto, S. Matsumura, H. Kitagawa, *Chem. Sci.* 2018, **9**, 5536.
- [113] S. Dekura, H. Kobayashi, K. Kusada, H. Kitagawa, *ChemPhysChem* 2019, **20**, 1158.
- [114] N. Tateishi, K. Yahikozawa, K. Nishimura, S. Masato, Iwanaga Yukinori, W. Mitsuko, E. Eiji, M. Yoshiharu, Y. Takasu, *Electrochim. Acta* 1991, **36**, 1235.
- [115] H. Kobayashi, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, *Chem. Commun.* 2009, 4806.
- [116] M. Yamauchi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, *ChemPhysChem* 2009, **10**, 2566.

Praca wpłynęła do Redakcji 15 maja 2024 r.