

Mgr inż. Martyna DYMEK  
Politechnika Częstochowska  
Katedra Chemii

DOI: 10.17814/mechanik.2015.7.231

## ALGORYTM POMIAROWY DLA OCENY PARAMETRÓW ELEKTROCHEMICZNYCH ELEKTRODY WODORKOWEJ W WARUNKACH JEJ DŁUGOTRWAŁEGO CYKLOWANIA

*Streszczenie: Materiały wodorkowe wskutek cyklicznego ładowania/rozładowania ulegają stopniowej degradacji korozyjnej. Zjawiska te obniżają pojemność prądową, gęstość prądu wymiany, dyfuzyjność wodoru i odporność materiału wodorkowego na procesy samorozładowania. Aby określić zmiany powyższych parametrów wskutek cyklowania, niezbędne jest wykonanie dobrze zaprojektowanych charakterystyk elektrochemicznych materiałów elektrodowych. W niniejszej pracy zaproponowano algorytm pomiarowy do kompleksowej oceny efektywności cyklicznego ładowania/rozładowania materiału wodorkowego, oparty na sekwencji kilku technik elektrochemicznych.*

## MEASURING ALGORITHM FOR ELECTROCHEMICAL PARAMETERS EVALUATION OF HYDRIDE ELECTRODE IN CONDITIONS OF ITS LONG-LASTING CYCLING

*Abstract: As a consequence of charge/discharge cycling, the hydride materials undergo progressive corrosion degradation. The material deterioration phenomena decrease current capacity, exchange current density, hydrogen diffusivity and worsen the material resistance to self-discharge processes. To determine cycling induced changes of above mentioned parameters the well projected electrochemical characterization of the electrode materials is of great importance. In present paper the measuring algorithm based on sequence of some electrochemical techniques is proposed to complex evaluation of hydride material cyclic charge/discharge efficiency.*

*Słowa kluczowe: materiały wodorkowe, pomiary galwanostaticzne, pojemność prądowa, prąd wymiany układu  $H_2O/H_2$ , samorozładowanie,*  
*Keywords: hydride materials, galvanostatic measurements, current capacity, exchange current of  $H_2O/H_2$  system, self-dischargeability*

### 1. WPROWADZENIE

W poprzednich pracach naszego zespołu [1-6] ocenialiśmy zdolność pochłaniania wodoru przez różnego typu materiały aktywne (materiały proszkowe na bazie stopów metali ziem rzadkich) w oparciu o pierwsze 10 cykli galwanostaticznego ładowania/rozładowania. Taką liczbę cykli uznawaliśmy jako wystarczającą, jako że maksymalne pojemności prądowe osiągnęte były po 6-9 cyklach. W ciągu tych pierwszych kilku cykli utlenianiu ulegają pomijalnie małe ilości lantanu, zaś nikiel ulega tzw. korozji odwracalnej [2-5].

Powstające podczas rozładowania fazy tlenkowe niklu, np. NiO lub Ni(OH)<sub>2</sub>, będące w kontakcie elektrycznym z materiałem elektrody, z łatwością redukują się w kolejnym cyklu, podczas ładowania elektrody. Bardziej aktywny elektrochemicznie lantan utlenia się powoli, ale nieodwracalnie (do La(OH)<sub>3</sub>), zarówno podczas procesu anodowego, jak i katodowego [3, 6, 7], co oznacza, że udział utlenionego lantanu w materiale wodorkowym stale narasta, stając się istotny zwłaszcza po długotrwałym cyklowaniu. Innymi słowy, głównym produktem korozji materiału wodorochłonnego po dużej liczbie cykli będzie La(OH)<sub>3</sub>. Efektem nieodwracalnego utleniania lantanu jest stopniowy spadek zawartości fazy aktywnej (wodorochłonnej) w obrębie elektrody, tym samym postępujący w miarę cyklowania spadek jej pojemności prądowej  $Q_{\text{rozł.}}$ .

Jak wynika z II prawa elektrolizy Faradaya, maksymalna teoretyczna pojemność prądowa stopów na bazie związku międzymetalicznego LaNi<sub>5</sub> (masa molowa  $M_{\text{LaNi}_5} = 432,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) nawodorowanego do składu LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub> wynosi  $6F/M_{\text{LaNi}_5} = 372 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  (gdzie  $F$  – stała Faradaya) [8, 9], stąd łatwo obliczyć, iż do pełnego naładowania elektrody zawierającej 0,030 g materiału aktywnego należy przepuszczać przez nią prąd o natężeniu  $I_k = -11,2 \text{ mA}$  w ciągu 1 h (taka szybkość ładowania określana jest w literaturze jako 1C). Podczas ładowania prąd katodowy powoduje redukcję wody do atomowego wodoru, który jest absorbowany przez materiał elektrody ( $\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H}_{\text{abs}} + \text{OH}^-$  [10]). Natomiast podczas rozładowania, prąd anodowy powoduje utlenianie zaabsorbowanego wcześniej wodoru.

Jak już wspomniano, oprócz utleniania wodoru, w procesie anodowym pewna niewielka część ładunku zużywana jest na utlenianie materiału elektrodowego [1, 5, 6]. Na podstawie wyznaczonego czasu rozładowania (przy zadanej szybkości rozładowania) możliwe jest określenie efektywnej pojemności prądowej elektrody wodorkowej. Pojemność ta jest zwykle mniejsza od pojemności teoretycznej i zależy od takich czynników, jak numer cyklu, temperatura, szybkość ładowania/rozładowania, rozmiary i porowatość cząstek proszku aktywnego, ciśnienie równowagowe wodoru itp. [5, 6]. Ładowanie i rozładowanie stanowią dwa segmenty procesu, składające się na pojedynczy cykl pomiarowy. Współczesne materiały wodorochłonne ulegają pewnej degradacji podczas cyklowania, jednak na ogół wykazują zadowalającą efektywność w ciągu 300–500 cykli.

Wobec stwierdzonego przez nas niedawno wykładniczego charakteru spadku pojemności prądowej spowodowanej cyklowaniem [7], dla dalszych rozważań nad trwałością użytkową materiałów wodorkowych, w tym wiarygodnej oceny ich odporności na korozję w środowisku silnie alkalicznym, niezbędne jest zwiększenie liczby cykli ładowania/rozładowania do co najmniej  $N = 50$ . Doświadczenie pokazuje, iż dla znacznie większych ilości cykli (np.  $N = 80 - 100$ ) pastylki elektrod wykonywane wg przyjętej przez nas metodyki [7, 11] zaczynają ulegać mechanicznej degradacji.

Dzieje się tak zapewne wskutek powtarzających się cyklicznie kontrakcji/ekspansji sieci krystalicznej, a także ograniczonej wytrzymałości korozyjnej materiału wiążącego (PVDF) i proszku przewodzącego (sadza C-40). Dlatego, po końcowych galwanostatycznych naładowaniach elektrody, interesująca staje się ocena kinetyki jej bezprądowego rozładowywania. Rejestrowanie zmian potencjału obwodu otwartego, OCP (w pierwszym przybliżeniu potencjał równowagowy układu H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>) w funkcji czasu pozwala mianowicie ocenić odporność elektrody wodorkowej na samorzutną desorpcję wodoru. Z chwilą całkowitej desorpcji wodoru obserwuje się silny skok potencjału OCP do wartości odpowiadających potencjałowi równowagowemu układu NiO/Ni (ok.  $-0,8 \text{ V}$  wzgl. HgO/Hg)

[5, 12]. Czas, po którym następuje wzrost potencjału OCP odpowiada więc okresowi trwałości naładowanej elektrody. Proces samorozładowania naładowanej elektrody zależy w głównym stopniu od natury materiału wodorochłonnego, a także od sposobu preparatyki elektrody i może trwać od kilku godzin do kilkudziesięciu dni.

Celem niniejszej pracy było opracowanie efektywnego algorytmu pomiarowego, dopasowania go do oprogramowania stosowanej stacji pomiarowej, pozwalającego oceniać zmiany podstawowych parametrów charakteryzujących elektrodę wodorkową w miarę jej cyklowania.

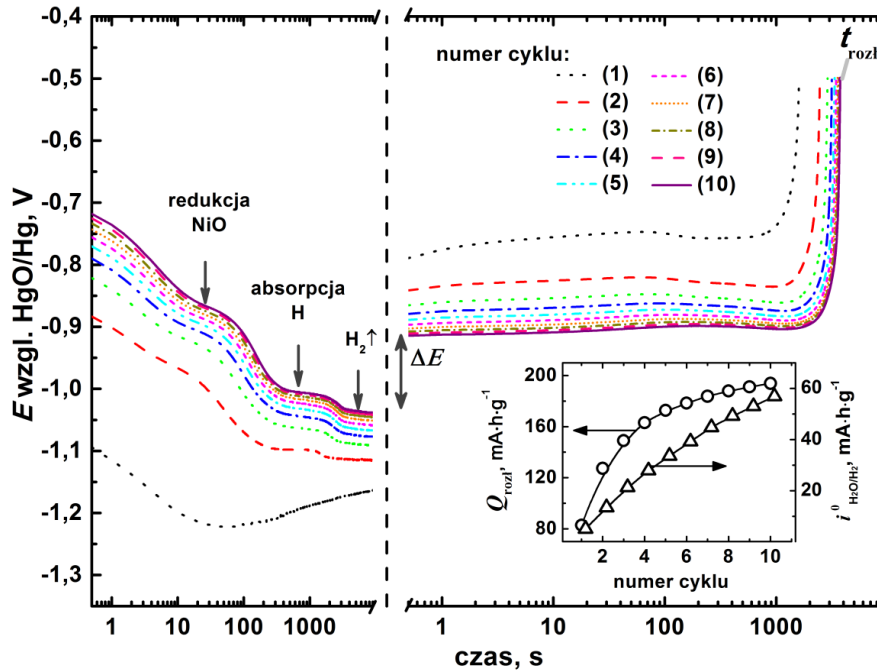
## 2. METODYKA EKSPERYMENTALNA

Pomiary ładowania/rozładowania kompozytowych elektrod wodorkowych prowadzono galwanostatycznie w klasycznym układzie trójelektrodowym [1, 5, 6, 12]. Jako elektrody badane stosowano pastylki wykonywane z proszku (20-50  $\mu\text{m}$ ) materiału wodorochłonnego (85% mas.), wiązanego za pomocą PVDF (10% mas.) i proszku przewodzącego (sadza acetylenowa, 5% mas.), prasowanego pod ciśnieniem 50 bar. Masa materiału aktywnego (np.  $\text{LaNi}_5$ ) w pastylce wynosiła każdorazowo 0,030 g. Do bocznej ścianki teflonowego naczynka pomiarowego (obj. 40 mL) wkręcano elektrodę badaną, a w odległości ok. 0,5 mm od jej powierzchni umieszczano elektrodę odniesienia ( $\text{HgO}/\text{Hg}$ ) zakończoną kapilarą Ługgina. Jako przeciwelektrodę (elektrodę pomocniczą) stosowano blaszkę Au. W trakcie pomiarów elektrochemicznych roztwór roboczy (6M KOH) utrzymywano w temperaturze 22°C i nasycano czystym argonem (0,5 L/h). Wszystkie testy elektrochemiczne prowadzono za pomocą stacji pomiarowej CHI Instruments, Austin, Texas. Na rysunku 1 przedstawiono poglądowo typową rodzinę galwanostatycznych krzywych ładowania/rozładowania dla pierwszych 10 cykli pomiarowych wraz z obliczonymi na jej podstawie głównymi parametrami elektrody wodorkowej.

Należy zauważyć, że pojedynczy cykl ładowania/rozładowania z szybkościami  $-186/+186 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $-0,5C/+0,5C$ ) trwa teoretycznie ok. 4 h. Według przyjętej metodyki, proces ładowania trwał każdorazowo 2,5 h, natomiast czas rozładowania wynosił od 1 h (dla początkowych cykli) do ok. 1,8 h (dla 8-10 cyklu), po czym, dla kolejnych cykli nieco malał. W ten sposób, zmierzenie pełnych 50 cykli ładowania/rozładowania wymaga ok. 200 h czasu, tj. 8 dni. Po zakończeniu 50 cykli pomiarowych przystępowano do oceny zdolności materiału do samorozładowywania. W tym celu ponownie katodowo ładowano elektrody wodorem ( $-0,5C$ ), po czym poddawano je samorzutnemu rozładowywaniu (bezprądowo;  $0,0C$ ), rejestrując zmiany potencjału OCP w czasie.

Z racji różnych wartości prądów anodowych i długiego czasu samorozładowania (por. tab. 1) w oprogramowaniu dostarczonym z urządzeniem CH Instruments, nie jest możliwe jednorazowe wpisanie całej sekwencji pomiarowej bezpośrednio do okna dialogowego wybranej techniki elektrochemicznej (chronopotencjometrii). Wymusza to na użytkowniku podzielenie pomiaru na dwa oddzielnie uruchamiane etapy. Pierwszym etapem jest ładowanie/rozładowanie prądami  $-0,5C$  (51 segmentów)/  $+0,5C$  (50 segmentów). Bezpośrednio po ostatnim ładowaniu próbki musi zostać włączona rejestracja drugiego etapu, czyli samorzutnego rozładowania. Niedogodności związanych z oddzielnym uruchamianiem poszczególnych etapów przez użytkownika można uniknąć, pisząc skrypt z odpowiednimi makropoleceniami.

Przykładowe funkcje i ich argumenty dla powyższej sekwencji pomiarowej przedstawiono w tabeli 1. Dla uproszczenia, podane wartości dotyczą szybkości  $-1.0C/+1.0C$ .



Rys. 1. Krzywe ładowania/rozładowania ( $-0,5C/+0,5C$ ) zmierzone dla związku międzymetalicznego  $\text{LaNi}_5$  (granulacja proszku 20-50  $\mu\text{m}$ , PVDF, sadza grafitowa) dla pierwszych 10 cykli (6M KOH, Ar, 22°C)

Na rysunku poglądowo zaznaczono (dla  $N = 10$ ) etapy ładowania, sposób wyznaczania czasu rozładowania ( $t_{\text{rozł}}$ ) i skok potencjału przy przełączaniu zewnętrznego prądu z katodowego na anodowy ( $\Delta E$ ). *Inset* przedstawia wyznaczone z powyższych krzywych zależności pojemności rozładowania ( $Q_{\text{rozł}}$ ) i gęstości prądu wymiany układu  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  ( $i_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0$ ) w funkcji numeru cyklu,  $N$ .

Różnorodność technik pomiarowych stosowanych do charakteryzowania materiałów wodorkowych, takich jak: galwanostaticzne testy ładowania/rozładowania, pomiary chronoamperometryczne, potencjodynamiczne pomiary polaryzacji liniowej (metoda Sterna–Hoara [13]) i samorozładowania elektrody przy obwodzie otwartym (OCP) doprowadziły do przedstawionej ewolucji algorytmu pomiarowego. Ponadto, duża czasochłonność pomiarów elektrochemicznych dla elektrod wodorkowych wymagała ułożenia takiej ich sekwencji, by dla danej elektrody zmierzyć jak najwięcej istotnych parametrów i by pomiary cząstkowe nie zaburzały wartości tych parametrów.

Do parametrów charakteryzujących daną elektrodę wodorkową, możliwych do oszacowania na podstawie cyklicznych pomiarów ładowania/rozładowania, uzupełnionych o pomiary dodatkowe wg przedstawionego algorytmu należy wymienić [5, 14]: (a) pojemność rozładowania,  $Q_{\text{rozł}}$ , (b) czas redukcji faz tlenkowych,  $t_{\text{red,NiO}}$ , (c) gęstość prądu wymiany układu  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ,  $i_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0$ , (d) współczynnik dyfuzji wodoru,  $D_{\text{H}}$  i (e) czas samorozładowania elektrody,  $t_{\text{s-rozł}}$ .

Należy zaznaczyć, że przyjęta sekwencja pomiarowa umożliwi dodatkowo ocenę kinetyki procesów ładowania/rozładowania dwoma niezależnymi sposobami (na podstawie skoku potencjału przy przełączaniu prądu katodowego na anodowy i na podstawie oporu polaryzacji). Ponadto, zależność pojemność – numer cyklu pozwoli ocenić szybkość korozji materiału elektrody i tzw. cykl połówkowy spadku pojemności [7]. Każdy ze wspomnianych parametrów może być przedstawiony w funkcji numeru cyklu.

Tabela 1. Funkcje i ich argumenty do tworzenia makropoleczeń dla pomiarów galwanostatycznych na przykładzie proszkowej elektrody kompozytywowej LaNi<sub>5</sub> (masa materiału aktywnego: 0,03 mg)

Lp.	Funkcja (wg CHI Instruments software)	Opis	Jednostka	Ładowanie/ rozładowanie -1,0C/+1,0C	Samo- rozładowanie 0,0C
1	ic	Prąd katodowy	A	0,0112	0,0000 <sup>2</sup>
2	ia	Prąd anodowy		0,0112	0,0000
3	tc	Czas ładowania katodowego*	s	3600	1 <sup>2</sup>
4	ta	Czas rozładowania anodowego**		3600	100000 <sup>3</sup>
5	eh	Górna granica potencjału	V	-0,5	
6	el	Dolna granica potencjału		-2	
7	pn	Prąd początkowy	—	katodowy	anodowy
8	si	Interwał pomiarowy	s	1	
9	cl	Liczba segmentów	—	101 <sup>1</sup>	1
10	priot prioe	Priorytet pomiaru	—	czas	potencjał

<sup>1</sup> nieparzysta liczba segmentów, gdyż ostatnim segmentem bezpośrednio przed samorozładowaniem jest ładowanie katodowe,

<sup>2</sup> ponieważ w II etapie ustawiany jest tylko jeden segment pomiarowy (dla prądu anodowego), wartości wpisane dla prądu katodowego nie są istotne,

<sup>3</sup> proces samorozładowania elektrody wodorkowej w przypadku materiałów wysoce wodorochłonnych może trwać nawet kilka tygodni. Tak długi okres nie mieści się w zakresie pomiarowym aparatu, w związku z tym niezbędne jest ustawienie jako zmiennej priorytetowej nie czasu, ale potencjału (por. poz. 10 tabeli 1);

\* czas ładowania zazwyczaj ustawia się jako dłuższy aniżeli wynika to z obliczeń (np. o 25%, czyli 4500 s, ze względu na konieczność redukcji faz tlenkowych powstających podczas rozładowania elektrody i opory dyfuzyjne w obrębie większych cząstek),

\*\* w praktyce, dla  $i_k = i_a$  czas rozładowania nie może być dłuższy niż czas ładowania

Proces anodowy jest przerywany przed upływem zadanego czasu, o ile osiągnięta zostanie zadana wartość potencjału końcowego (por. poz. 5 tabeli 1).

W wyniku przeprowadzonych prób wstępnych i uwzględniając wcześniejsze nasze publikacje [1-6], jako optymalny wybrano ostatecznie następujący algorytm pomiarowy (makropolecenie):

- I. Cykle 1–50 (z wyjątkiem  $N = 11, 21, 31$  i 41):
  1. Ładowanie galwanostaticzne (2,5 h, szybkość 0,5C);
  2. Ustalanie OCP (30 s), Liniowa polaryzacja:  $OCP \pm 20$  mV (4 s);
  3. Rozładowanie galwanostaticzne (szybkość 0,5C do osiągnięcia  $E = -0,5$  V).
- II. Po cyklach  $N = 10, 20, 30, 40$  i 50:
  1. Ładowanie galwanostaticzne;
  2. Ustalanie OCP/Liniowa polaryzacja;
  3. Rozładowanie chronoamperometryczne (3 h, zadany potencjał  $E = -0,5$  V).
- III. Po cyklu  $N = 50$ :
  1. Ładowanie galwanostaticzne;
  2. Samorozładowanie (rejestrowanie OCP aż do  $E \approx -0,8$  V).

Dla wyznaczenia efektywnego współczynnika dyfuzji wodoru w obrębie materiału elektrodowego najkorzystniejsze wydają się dwa warianty pomiarowe. Próbkę można mianowicie ładować i rozładowywać przy zadanych wartościach potencjału, wykorzystując potencjostaticzną technikę pomiarową. Nie jest tu konieczne tworzenie makropolecenia, jednak poważny problem stanowi właściwy dobór potencjału katodowego, który zapewniłby całkowite naładowanie próbki wodorem. Drugi wariant pomiaru zakłada ładowanie próbki metodą galwanostaticzną, a rozładowanie – potencjostaticzną (tj. chronoamperometrycznie). Takie rozwiązanie wymaga jednak bądź to manualnej zmiany techniki pomiarowej, bądź napisania odpowiedniego makropolecenia.

Na koniec wskazać należy, prócz wyżej wymienionych, wiele dalszych charakterystyk uzupełniających, które ze względu na ich specyfikę pomiarową nie mogą być uwzględnione w proponowanym algorytmie. Należy tu wymienić np. odporność materiału elektrody na wysokie szybkości rozładowania (ang. *high rate dischargeability* – HRD), pomiary pojemności przy powolnych rozładowaniach, ocenę efektywności wodorowania przy niskich i wysokich temperaturach, a także przy niskich i wysokich ciśnieniach zewnętrznych, wreszcie – woltamperometryczną ocenę dyfuzyjności wodoru. Wymienione charakterystyki uzupełniające nie mogą być uwzględnione w ramach zaproponowanego algorytmu pomiarowego, gdyż zazwyczaj wymagałoby to poważnej rekonstrukcji stanowiska badawczego i dodatkowego sterowania eksperymentem (np. stosowanie kriostatów/komór termostatujących, autoklawów etc.). Wspomnieć wreszcie należy, iż skrajne wartości niektórych wielkości wejściowych mogą prowadzić do znacznej degradacji materiału i jego nieprzydatności do dalszych badań.

### 3. STWIERDZENIA PODSUMOWUJĄCE

Opierając się na wcześniejszych doświadczeniach własnych i osiągnięciach naszego zespołu, przedstawiliśmy możliwości sekwencyjnego wykorzystania trzech metod elektrochemicznych (chronopotencjometria, chronoamperometria, potencjodynamiczna polaryzacja liniowa) do oceny podstawowych parametrów charakteryzujących materiały wodorochłonne. Mając na uwadze długotrwałość pomiarów cyklicznych, konieczność aktywacji materiału i optymalne jego wykorzystanie, zaproponowano stosowny algorytm pomiarowy. Postulowane

rozwiązanie z jednej strony pozwala uzyskać stosunkowo dużo informacji nt. elektrochemicznej natury badanego materiału, z drugiej strony realizacja wcześniejszych kroków algorytmu nie powoduje maskowania bądź deformowania wyników kolejnych etapów. Dzięki wykorzystaniu makropoleceń możliwe jest automatyczne przełączanie poszczególnych metod pomiarowych, a w konsekwencji prowadzenie kilkutygodniowych pomiarów absorpcji/desorpcji wodoru bez konieczności manualnej ingerencji użytkownika.

\*\*\*

*Autorka składa podziękowania Panu prof. dr. hab. Henrykowi Bali za cenne wskazówki i twórczą dyskusję.*

## LITERATURA

- [1] Bala H., Kukula I., Giza K., Marciniak B., Rozycka-Sokolowska E., Drulis H.: *Evaluation of the electrochemical hydrogenation and corrosion behaviour of LaNi<sub>5</sub>-based materials using galvanostatic charge/discharge measurements*, International J. Hydrogen Energy, 37, 2012, pp. 16817-16822.
- [2] Dymek M., Bala H., Hackemer A., Drulis H.: *Electrochemical hydrogenation and corrosion properties of LaNi<sub>4.5</sub>Co<sub>0.5</sub> alloy doped with aluminum*, Solid State Ionics, 271, 2015, pp. 116-120.
- [3] Dymek M., Bala H., Drulis H., Hackemer A.: *Hydrogenation and corrosion properties of LaNi<sub>4.5</sub>Co<sub>0.5</sub> based alloy doped with 1.7at% Sn*, Solid State Phenom., 227, 2015, pp. 263-266.
- [4] Bala H., Dymek M., Drulis H.: *Development of metal hydride material efficient surface in conditions of galvanostatic charge/discharge cycling*, Materials Chem. Phys., 148, 2014, pp. 1008-1012.
- [5] Bala H., Dymek M., Adamczyk L., Giza K., Drulis H.: *Hydrogen diffusivity, Kinetics of H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> charge transfer and corrosion properties of LaNi<sub>5</sub> powder, composite electrodes in 6M KOH solution*, J. Solid State Electrochem., 18, 2014, pp. 3039-3048.
- [6] Bordolinska K., Dymek M., Bala H., Drulis H.: *Reproducibility of the galvanostatic charge/discharge characteristics and the accuracy of determining the parameters of hydride electrode*, Ochr. przed Koroz., 57, 2014, pp. 116-119.
- [7] Bala H., Dymek M.: *Corrosion degradation of powder composite hydride electrodes in conditions of long-lasting cycling*, Corros. Sci. (w druku).
- [8] Atkins P., de Paula J.: *Atkins' Physical Chemistry*, Eight Edition, W.H. Freeman and Company, New York 2006.
- [9] Willems J.J.G.: *Metal hydride electrodes stability of LaNi<sub>5</sub>-related compound*, Philips J. Research 39, 1984, pp. 1-93.
- [10] Tliha M., Khaldi C., Boussami S., Fenineche N., El-Kedim O., Mathlouthi H., Lamloumi J.: *Kinetic and thermodynamic studies of hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries: a review*, J. Solid State Electrochem., 18, 2013, pp. 577-593.
- [11] Giza K., Adamczyk L., Hackemer A., Drulis H., Bala H.: *Preparation and electrochemical properties of La<sub>2</sub>MgNi<sub>8</sub>Co<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> (M = Al or In; x = 0 or 0.2) hydrogen storage alloys*, J. Alloys Comp., 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.075>.
- [12] Kukula I., Bala H.: *Ocena stopnia degradacji korozyjnej ujemnej elektrody ogniwa NiMH*, Ochr. przed Koroz. 54, 2011, pp. 494-496.

- [13] Davis J.D. (Ed.): *Corrosion – Understanding the Basics*, ASM International 2000, pp. 45-48.
- [14] Dymek M., Bala H.: *Hydrogen diffusivity in the massive LaNi<sub>5</sub> electrode using voltammetry technique*, J. Solid State Electrochem., 18, 2014, pp. 3033-3037.