

AUTOREFERAT

1. Imię i nazwisko:

Michał Grdeń

2. Uzyskane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:

1996 – magister chemii, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

2001 – doktor nauk chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, tytuł rozprawy: „Elektrosorpcja wodoru w stopach palladu z niklem i platyną”, promotor prof. dr hab. Andrzej Czerwiński

3. Dotychczasowe zatrudnienie w jednostkach naukowych:

Luty 2002 – marzec 2013 adiunkt w Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) Tytuł osiągnięcia naukowego:

Cykl publikacji dotyczący powstawania cienkich warstw utlenionych na powierzchni elektrod stałych w elektrolitach wodnych oraz ich właściwości

b) Prace tworzące cykl publikacji wchodzących w skład rozprawy z bazy Journal Citation Reports (gwiazdka oznacza autorstwo korespondencyjne M. Grdenia):

1. **M. Grdeń**, K. Klimek, A. Czerwiński

"A quartz crystal microbalance study on a metallic nickel electrode"

Journal of Solid State Electrochemistry, **8** (2004) 390-397 (IF(2011) = 2.131)

(udział własny ok. 55 % - pomysł, zaplanowanie pomiarów, udział w przygotowaniu i pomiarach EQCM, CV, CA, obliczenia, analiza wyników, przygotowanie manuskryptu)

2. **M. Grdeń***, K. Klimek

"EQCM studies on oxidation of metallic nickel electrode in basic solutions"

Journal of Electroanalytical Chemistry, **581** (2005) 122-131 (IF(2011) = 2.905)

(udział własny ok. 50 % - pomysł, zaplanowanie badań, udział w wykonaniu pomiarów CV, EQCM, RDE, udział w obliczeniach i analizie danych, przygotowanie manuskryptu)

3. M. Alsabet, **M. Grdeń**, G. Jerkiewicz

"Comprehensive Study of the Growth of Ultra-Thin Oxide Layers on Pt Electrodes under Well-Defined Temperature, Potential, and Time Conditions"

Journal of Electroanalytical Chemistry, **589** (2006) 120-127 (IF(2011) = 2.905)

wraz z erratą:

G. Jerkiewicz, M. Alsabet, **M. Grdeń**, H. Varela, G. Tremiliosi-Filho

"Erratum to: "Comprehensive study of the growth of thin oxide layers on Pt electrodes under well-defined temperature, potential, and time conditions" [Journal of Electroanalytical Chemistry, 589 (2006) 120–127]"

Journal of Electroanalytical Chemistry, **625** (2009) 172-174 (IF(2011) = 2.905)

(łączny udział własny ok. 10-15 % - udział w obliczeniach, dyskusja wyników, udział w przygotowaniu manuskryptu)

4. **M. Grdeń**, A. Czerwiński

"EQCM studies on Pd-Ni alloy oxidation in basic solution"

Journal of Solid State Electrochemistry, **12** (2008) 375-385 (IF(2011) = 2.131)

(udział własny ok. 90 % - pomysł, przygotowanie stopów, pomiary EQCM, CV, EDX, obliczenia, analiza i dyskusja wyników, przygotowanie manuskryptu)

5. **M. Grdeń***

"Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Studies of a Palladium Electrode Oxidation in a Basic Electrolyte Solution", *Electrochimica Acta*, **54** (2009) 909-920 (IF(2011) = 3.832)

(udział własny 100%)

6. **M. Grdeń***, K. Klimek, Z. Rogulski

"A quartz crystal microbalance study on oxidation of a cobalt electrode in an alkaline solution", *Electrochemistry Communications*, **11** (2009) 499-503 (IF(2011) = 4.859)

(udział własny ok. 80% - pomysł, zaplanowanie i przeprowadzenie pomiarów CV, EQCM, RRDE, osadzanie kobaltu, analiza wyników, przygotowanie publikacji)

7. M. Alsabet, **M. Grdeń**, G. Jerkiewicz

"Electrochemical Growth of Surface Oxides on Nickel. Part 1: Formation of α -Ni(OH)₂ in Relation to the Polarization Potential, Polarization Time, and Temperature"

Electrocatalysis, **2** (2011) 317-330 (Impact Factor ma być przyznany w 2013 roku)

(udział własny ok. 50 % - udział w pomiarach CV, CA, EIS, obliczenia, dyskusja wyników, prace nad przygotowaniem manuskryptu)

8. **M. Grdeń**, M. Alsabet, G. Jerkiewicz

"Surface science and electrochemical analysis of nickel foams"

ACS Applied Materials and Interfaces, **4** (2012) 3012-3021 (IF(2011) = 4.525)

(udział własny ok. 70 % - zaplanowanie przeprowadzenie pomiarów CV, EIS, XPS, przygotowanie materiałów elektrodowych, dyskusja wyników, obliczenia, prace nad przygotowaniem manuskryptu)

9. **M. Grdeń***, J. Jagiełło

"Oxidation of electrodeposited cobalt electrodes in an alkaline electrolyte"

Journal of Solid State Electrochemistry, **17** (2013) 145-156 (IF(2011) = 2.131)

(udział własny ok. 50 % - pomysł, zaplanowanie badań, udział w wykonaniu pomiarów CV, CA, EQCM, RRDE, przygotowanie próbek i analiza wyników XPS, udział w obliczeniach, przygotowanie manuskryptu)

c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

1. Wstęp

Cykl publikacji będący podstawą przewodu habilitacyjnego dotyczy głównie zjawisk związanych z elektrochemicznym tworzeniem cienkich warstw utlenionych (tlenki/wodorotlenki) na elektrodach metalicznych w roztworach wodnych elektrolitów. Pojęcie „tworzenie cienkich warstw” oznacza tutaj wczesne etapy utlenienia powierzchni, zaczynające się od powierzchni metalicznej (zredukowanej) prowadzące do powstania warstw utlenionych (tlenków/wodorotlenków) o grubości od poniżej do kilku warstw atomowych/molekularnych.

W przypadku wielu reakcji elektrochemicznych o znaczeniu praktycznym powierzchnia elektrod metalicznych, zarówno szlachetnych, nieszlachetnych jak i ich stopów, może być w znacznym stopniu utleniona. Dotyczy to n.p. technologicznie ważnych reakcji

wydzielania tlenu czy utleniania/redukcji prostych związków organicznych bądź reakcji z udziałem tlenków węgla. Powstała warstwa utleniona może być zarówno przeszkodą w przebiegu tych reakcji, n.p. z powodu jej niemetalicznych właściwości [1-3], lub też je promować biorąc w nich czynny udział jako reagent-katalizator [4-7]. Dla metali nieszlachetnych, które charakteryzują się silnie ujemnymi wartościami potencjału standardowego, powierzchnia elektrody jest z reguły utleniona już przy potencjałach niezbyt odległych od zakresu wydzielania wodoru. Sprawia to, że właściwości elektrochemiczne takich elektrod w roztworach wodnych w oknie potencjałowym pomiędzy obszarami wydzielania tlenu i wodoru mogą być w dużej mierze determinowane przez właściwości powstałej warstwy utlenionej. W praktyce, jej powstawanie może być zarówno zjawiskiem niepożądanym (korozja) jak również pomocnym w ochronie materiału (ochronne warstwy pasywne) [8-10]. Bardzo często, jak n.p. w przypadku reakcji tlenków węgla lub prostych związków organicznych na powierzchni metali szlachetnych, powstałe warstwy utlenione są bardzo cienkie i wiedza uzyskana w trakcie badań nad wzrostem grubości wielowarstwowych tlenków/wodorotlenków nie zawsze może być wystarczająca do pełnego opisu badanych procesów i udziału w nich warstw utlenionych pokrywających powierzchnię elektrody.

Przegląd literatury wykazuje, że nawet w przypadku metali szlachetnych stosunkowo niewiele wiadomo o początkowych etapach procesu elektrochemicznego utleniania powierzchni zaczynających się na wciąż jeszcze metalicznej powierzchni elektrody. Często stosunkowo niewiele wiadomo zarówno na temat mechanizmu i kinetyki tych wczesnych etapów utleniania powierzchni jak również na temat składu i właściwości fizycznych wytworzonych w ich trakcie warstw utlenionych. W przypadku wielu zastosowań laboratoryjnych metali, szczególnie szlachetnych, ich powierzchnia może być tylko częściowo utleniona, co sprawia, że wnioski wyciągnięte w trakcie badań elektrochemicznych wielowarstwowych tlenków/wodorotlenków nie zawsze mogą być wykorzystane przy analizie procesów elektrochemicznych związanych z bardzo cienkimi warstwami utlenionymi. Wartościowym jest, zatem poznanie procesów związanych z wczesnymi etapami utleniania powierzchni metali i tworzeniem bardzo cienkich warstw utlenionych, mechanizmem i kinetyką ich powstawania. Cykl omawianych publikacji skupia się na badaniach przeprowadzonych dla czterech metali: dwóch szlachetnych – platyny i palladu, i dwóch nieszlachetnych – niklu i kobaltu. Są to metale różniące się właściwościami chemicznymi i elektrochemicznymi, ale każdy z nich ma duże znaczenie praktyczne jak również jest często wykorzystywany do celów laboratoryjnych.

W porównaniu z metalami nieszlachetnymi badania nad utlenianiem elektrod z metali szlachetnych wydają się stosunkowo proste. Związane jest to z:

- Odwracalnością chemiczną procesu utleniania pozwalającą na stosunkowo łatwe zredukowanie elektrochemiczne cienkich warstw utlenionych w warunkach (potencjał, czas) niezbyt odbiegających od warunków utleniania. Pozwala to na odtworzenie powierzchni metalicznej i, równocześnie, na wiarygodne wyznaczenie in-situ grubości powstałej warstwy utlenionej na podstawie odpowiedniego ładunku redukcji;
- Stosunkowo niewielką rozpuszczalnością wielu metali szlachetnych w różnych elektrolitach wodnych;
- Istnieniem dla wielu metali szlachetnych dobrze zdefiniowanych i ogólnie akceptowalnych metod wyznaczania powierzchni rzeczywistej.

W związku z powyższym elektrody z metali szlachetnych są naturalnym wyborem jako pierwszy obiekt omawianych studiów.

2. Elektroda platynowa

Platyna była jednym z pierwszych metali, dla których rozpoczęto szersze badania nad mechanizmem i kinetyką procesów elektrochemicznego utleniania powierzchni [11-15]. Jedne z pierwszych dyskutowanych modeli utleniania [11-14,16-24] przewidywały tworzenie się na powierzchni stabilnych form zawierających Pt na +1 stopniu utlenienia, najczęściej PtOH, które w kolejnych etapach ulegały przekształceniu do związków zawierających platynę na +2 stopniu utlenienia. Tworzenie tych tworów było często opisywane jako adsorpcja indywiduów zawierających tlen [14,21,25], co w dużej mierze wynikało z odwracalności początkowych etapów utleniania. Wiele ostatnich badań z wykorzystaniem m.in. elektrochemicznej wagi kwarcowej, EQCM, i pomiarów impedancyjnych, nie potwierdza tych przypuszczeń wykazując powstawanie wyłącznie związków zawierających Pt na +2 stopniu utlenienia bez tworzenia trwałych i stabilnych form zawierających Pt(+1) [26-28]. Utlenianie powierzchni platyny i jej stopów w roztworach kwaśnych przebiega zgodnie z prawem logarytmicznym, t.j. liniową zależnością pomiędzy ilością powstałej warstwy utlenionej i logarytmem z czasu utleniania [11,28-34]. W [31] logarytmiczny przebieg utleniania platyny przypisany został mechanizmowi „nukleacji i wzrostu”, w [34] proces został opisany jako przebiegający z udziałem migracji atomu metalu do tlenku (zerwanie wiązania) z równoczesnym przeniesieniem dwóch elektronów, podczas gdy w [30] logarytmiczny przebieg procesu został wytłumaczony jako zgodny z modelem „zamiany miejsc w polu elektrycznym” [23,30]. Autorzy nie są zgodni co do zakresu grubości dla którego prawo logarytmiczne jest stosowalne. Dla grubości powyżej monowarstwy, po ustaleniu stanu stacjonarnego, dalsze utlenianie platyny w 0.5 M H₂SO₄ zostało opisane w [35] jako zgodne z modelem „defektów punktowych” [36]. Ten model jest jednak słuszny dla grubości, co najmniej kilku monowarstw i nie może być stosowany dla wczesnych etapów utleniania, czyli tych, w których wytwarza się pierwsza monowarstwa tlenku/wodorotlenku.

W pracach [H1] objętych niniejszym przewodem procesy utleniania elektrody platynowej zostały zbadane dla tworzenia warstw utlenionych o grubości do ok. 2 monowarstw w roztworze wodnym 0.5 M H₂SO₄. w zakresie potencjałów 900 – 1500 mV wzgl. RHE i w zakresie temperatur 278 – 323 K [H1]. Monowarstwa jest tutaj zdefiniowana jako warstwa utleniona powstała poprzez utlenienie pełnej jednej warstwy atomów Pt z metalu i analogiczna definicja stosowana jest w dalszej części autoreferatu dla pozostałych metali. To pojęcie może być mylące gdyż, ze względu na różnice gęstości molowych i różnice wielkości pomiędzy jonami metalu i tlenu, powstała w takich warunkach warstwa utleniona może zawierać n.p. dwie warstwy/rzędy atomów/jonów tworzących tlenek czy wodorotlenek. Jest ono jednak wygodne gdyż pozwala na łatwe odniesienie ilości wytworzonej warstwy utlenionej do wielkości powierzchni elektrody będącej w stanie w pełni zredukowanym, t.j. metalicznej. Dodatkowo, często dane na temat składu, właściwości fizycznych i struktury krystalograficznej bardzo cienkich warstw utlenionych, powstałych z utlenienia n.p. 1-2 warstw atomowych metalu, są niedostępne ze względu na trudności pomiarowe w stosowaniu odpowiednich technik pomiarowych dla tak cienkich warstw. Komplikacją tutaj może być n.p. ograniczona trwałość bardzo cienkich warstw w pomiarach ex-situ, stosowanych do określania niektórych właściwości fizycznych i chemicznych badanych warstw. W efekcie, stosowanie pojęcia „monowarstwa” dla warstwy utlenionej powstałej z całkowitego utlenienia jednej warstwy atomów metalu jest najbardziej jednoznaczne i najłatwiejsze w dalszej interpretacji. Jest ono też często i regularnie używane w elektrochemii, czasami spotyka się też pojęcie „równoważnik monowarstwy” (monolayer equivalent).

Jak wykazują wyniki uzyskane w [H1], kinetyka i mechanizm utleniania elektrody Pt w roztworze kwaśnym ulegają zmianie wraz ze wzrostem grubości warstwy utlenionej. Dla grubości do ok. 1 monowarstwy utlenianie przebiega zgodnie z prawem logarytmicznym, czyli liniową zależnością pomiędzy ilością warstwy utlenionej i logarytmem czasu utleniania. Powyżej ok. 1 monowarstwy utlenianie przebiega zgodnie z prawem odwrotnie

logarytmicznym, gdzie liniową jest zależność pomiędzy odwrotnością ilości wytworzonej warstwy utlenionej i logarytmem czasu utleniania.

Podobne zmiany mechanizmu/kinetyki utleniania wraz ze wzrostem grubości warstwy utlenionej obserwowane były także dla innych metali szlachetnych: Pd, Au i Rh [37-39]. Znane są różne modele opisujące utlenianie elektrod metalicznych jednak większość z nich dotyczy wzrostu grubości istniejącej już warstwy utlenionej, kiedy już nie istnieje granica fazowa metal|elektrolit, i modele te nie opisują początkowych etapów utleniania, t.j. mechanizmu tworzenia pierwszej monowarstwy na granicy faz metal|elektrolit. Model, który opisuje początkowe etapy utleniania powierzchni metalicznej został opisany przez Conway'a et al. [30]. Zgodnie z tym modelem w pierwszym etapie procesu utleniania powstają na powierzchni elektrody dipole utworzone przez jony metalu i tlenu z jonem tlenu po stronie roztworu. Ze względu na odpychanie elektrostatyczne pomiędzy znajdującymi się w tej samej warstwie jednoimiennymi jonami takie ułożenie nie jest energetycznie korzystne. Powstałe dipole metal-tlen ulegają, więc obrotowi w wyniku, którego tworzy się warstwa utleniona o strukturze szachownicy, t.j. zawierającej naprzemiennie ułożone jony metalu i tlenu. Siłą napędową procesu obrotu dipoli jest pole elektryczne na granicy faz elektroda|roztwór obejmujące powstałą warstwę dipoli i którego działaniu poddane są obracające się dipole. Obrót części dipoli i ustawienie zwrotów momentów dipolowych zgodnie z polem na granicy faz prowadzi do spadku wartości wypadkowego pola elektrycznego w wyniku nakładania się przeciwnie skierowanego pola pochodzącego od dipoli, które uległy obróceniu. W efekcie, siła napędowa procesu obrotu dipoli, czyli pole elektryczne na granicy faz, spada wraz ze wzrostem ilości dipoli, które uległy obrotowi, czyli wraz z postępem procesu utleniania powierzchni. Przyjmując, że obrót dipoli jest najwolniejszym etapem całego procesu uzyskuje się zależność logarytmiczną pomiędzy ilością wytworzonej warstwy utlenionej, przedstawionej n.p. jako ładunek odpowiadający jej tworzeniu/redukcji, i logarytmem z czasu utleniania (reakcja jednoelektronowa [30,H1]):

$$q_{ox} = \frac{d_d R T F \epsilon_0}{2 N_A \beta \mu^2} \ln(t + c_c) + C' \quad (1)$$

gdzie d_d jest rozmiarem obracającego się dipola, μ jego momentem dipolowym, c_c stałą całkowania a β współczynnikiem symetrii (przyjętym jako równym 0.5). C' jest stałą będącą funkcją stałej szybkości procesu, potencjału powierzchniowego, spadku potencjału w warstwie dipoli oraz parametrów występujących w nachyleniu zależności z równania 1. Wyznaczona w [H1] z równania 1 wartość momentu dipolowego ulegającego obrotowi PtO wynosi 1.3 ± 0.1 D i nie zależy od potencjału. Wartość ta jest porównywalna z wyznaczonymi dla cząsteczki PtO w stanie gazowym i mieszczącymi się w granicach od 2.77 do 1.15 D, zależnie od stanu energetycznego cząsteczki [40].

Odwrotna zależność logarytmiczna uzyskana dla wzrostu warstwy utlenionej o grubości powyżej 1 monowarstwy przedstawiona w [H1] może być opisana modelem przedstawionym przez Mott i Cabrerę [41-43]. Model ten zakłada, że wewnątrz rosnącej warstwy utlenionej panuje jednorodne pole elektryczne. Pominięte są dodatkowe spadki potencjału na granicach faz metal-warstwa utleniona i warstwa utleniona-roztwór a cały opis dotyczy reakcji nieodwracalnych dla układu, który nie jest w stanie stacjonarnym ani w stanie równowagi. W przypadku układów elektrochemicznych najwolniejszy etap ma miejsce na granicy faz metal|warstwa utleniona i jest nim przeniesienie do warstwy utlenionej kationu metalu, który zajmuje w niej miejsce w luce międzywęzłowej. Bariera energetyczna dla tego procesu jest większa niż dla innych etapów, n.p. transportu jonów poprzez warstwę utlenioną, który jest ułatwiony dzięki istniejącemu polu elektrycznemu. Pole elektryczne porusza tak powstały jon metalu w kierunku przeciwnej granicy fazowej, elektroda|roztwór, gdzie łączy się on z jonem tlenu tworząc kolejne warstwy/cząsteczki warstwy utlenionej. Wzrost warstwy utlenionej przebiega tutaj w kierunku na zewnątrz metalu gdyż jest związany z opuszczaniem

metalu przez jego kationy a nie wbudowywaniem jonów tlenu w metal. Równanie opisujące wzrost grubości warstwy utlenionej, d , funkcji czasu, t , ma, zgodnie z tym modelem, następującą postać [41]:

$$d^{-1} = \frac{k_B T}{q_k b_1 V_{ox}} \ln(t) + \frac{k_B T}{q_k b_1 V_{ox}} \ln\left(\frac{q_k b_1 V_{ox} u}{k_B T d_L^2}\right) \quad (2)$$

gdzie q_k jest ładunkiem kationu, V_{ox} spadkiem potencjału wewnątrz warstwy utlenionej, b_1 odległością pomiędzy położeniem kationu w metalu i szczytem bariery energetycznej, d_L maksymalną grubością warstwy utlenionej. Parametr u jest zdefiniowany jako [41]:

$$u = N_s V_o v_m \exp\left(\frac{-(H_i + U)}{k_B T}\right) \quad (3)$$

gdzie N_s jest powierzchniową gęstością atomów metalu, V_o objętością warstwy utlenionej w przeliczeniu na jon metalu, v_m częstotliwością drgań atomu metalu w jego sieci, H_i jest entalpią rozpuszczenia (wprowadzenia) kationu do wnętrza warstwy utlenionej a U barierą energii aktywacji dla transportu kationu metalu wewnątrz warstwy utlenionej (dyfuzji) [41]. Uzyskane w [H1] wartości pola elektrycznego wewnątrz warstwy utlenionej wynoszą dla Pt $(0.153-1.23) \cdot 10^9 \text{ V m}^{-1}$, w zależności od przyłożonego potencjału i temperatury [H1].

3. Elektroda palladowa

Dotychczasowe badania nad mechanizmem i kinetyką utleniania elektrod palladowych prowadzone były w roztworach kwaśnych [37,44-46], brak jest opublikowanych rezultatów analogicznych, systematycznych pomiarów dla roztworów zasadowych. W pracy [H2] do badania procesów utleniania elektrod palladowych w 0.1 M KOH i NaOH wykorzystana została elektrochemiczna waga kwarcowa, EQCM. Ograniczenia pomiarowe tej techniki związane są m.in. z tym, że uzyskiwane zmiany częstotliwości mogą zależeć od innych, niż sama zmiana masy, czynników. W [H2] wykazano, że w przypadku utleniania Pd w roztworze zasadowym (do grubości nie większej niż ok. 2 monowarstwy) odpowiedź EQCM nie zależy od takich czynników jak efekty wiskoelastyczne, stopień rozwinięcia powierzchni oraz naprężenia powstające w wyniku tworzenia na powierzchni metalu warstwy utlenionej o strukturze innej niż sam metal (rozmiary i rodzaj komórki elementarnej). Dodatkowo, pomijalne są efekty związane z adsorpcją czy ewentualnym wbudowywaniem w warstwę utlenioną kationów litowców zawartych w roztworze, przynajmniej dla warstw utlenionych o grubości do ok. 2 monowarstw.

W [H2] zaobserwowano i opisano związek pomiędzy zależącym od potencjału/grubości warstwy utlenionej składem warstwy utlenionej tworzącej się trakcie utleniania Pd w roztworze zasadowym i odwracalnością procesu utleniania. Ta ostatnia może być zdefiniowana jako położenie potencjału sygnału redukcji warstwy utlenionej w stosunku do potencjału jej wytworzenia. Warstwa, której skład może być określony jako Pd(OH)₂ lub PdO·H₂O ulega redukcji łatwiej, niż PdO. Zasugerowane zostało [H2], iż może to mieć związek z zależnością od składu warstwy utlenionej samego mechanizmu utleniania, co po części można powiązać z wynikami uzyskanymi w badaniach nad utlenianiem elektrod kobaltowych w roztworze zasadowym opisanych w [H3]. Tworzenie struktur typu PdO może być n.p. w większym stopniu powiązane z wytworzeniem fazy (n.p. powiązane z obrotem dipoli powierzchniowych) bardziej różniącej się strukturą niż metal w porównaniu z procesami tworzenia form typu Pd(OH)₂/PdO·H₂O dla niepełnego stopnia utlenienia powierzchni. W efekcie, nowa faza PdO może trudniej ulegać redukcji w porównaniu z Pd(OH)₂/PdO·H₂O gdyż proces jej redukcji powiązany będzie ze znaczącą przemianą fazową. W pracy [H4] opisany został analogiczny związek pomiędzy składem warstwy utlenionej zawierającej pallad i odwracalnością procesu utleniania dla elektroosadzonych stopów Pd-Ni.

Również w tym przypadku tworzenie form typu PdO powiązane jest ze wzrostem nieodwracalności procesu w porównaniu do Pd(OH)₂/PdO·H₂O. Świadczy to o tym, że zachowanie palladu na powierzchni wytworzonego stopu jest praktycznie takie samo jak w czystym metalu.

Pomiary opisane w [H2] pozwoliły również na porównanie etapów mających miejsce w trakcie utleniania powierzchni i redukcji powstałej fazy utlenionej. Okazuje się, że w trakcie redukcji warstwy utlenionej (grubość do ok. 2 monowarstw) występują te same etapy jak w trakcie jej tworzenia, tyle, że w odwrotnej kolejności. Proces redukcji jest, więc odtworzeniem procesu utleniania z udziałem tych samych związków Pd, jakie powstają w trakcie reakcji utleniania.

4. Elektroda niklowa

Nikiel jest dobrym przykładem elektrody nieszlachetnej ze stosunkowo dobrze rozróżnionymi zakresami potencjałów [47,48], które można powiązać ze znanymi z nauki o korozji obszarami aktywnym, pasywnym i transpasywnym. Należy oczekiwać, że obszary te różnią się nie tylko składem, strukturą i właściwościami fizycznymi powstałej w nich warstwy utlenionej, ale różnice mogą także dotyczyć mechanizmu tworzenia warstw utlenionych w poszczególnych zakresach potencjałów.

W pracach [H5,H6] opisane zostały pomiary przeprowadzone z wykorzystaniem EQCM dla elektroosadzonych elektrod Ni, głównie w 0.1 M KOH. Krzywe chronowoltamperometryczne i EQCM dla elektrod Ni wykazują trzy charakterystyczne obszary, odpowiednio, prądowe i zmian masy, które można powiązać z następującymi trzema zakresami potencjałów:

- obszar odwracalnego utleniania powierzchni do wytworzenia pierwszej monowarstwy warstwy utlenionej (temperatura pokojowa, ok. -950 – -500 mV wzgl. NEK dla elektrody elektroosadzanej, ok. -50 – 500 mV wzgl. RHE dla litych elektrod Ni [H7,H8]. Dla tych ostatnich w podwyższonych temperaturach może tworzyć się do ok. 2 monowarstw związków Ni(II));
- obszar nieodwracalnego utleniania, odpowiadający obszarowi określanemu w terminologii korozyjnej jako pasywnym (ok. -500 - 400 mV wzgl. NEK, w tych dwóch pierwszych obszarach potencjałowych nikiel utlenia się do stopnia +2, Ni(II));
- obszar utleniania niklu do stopni utlenienia wyższych niż +2 (powyżej ok. 400 mV wzgl. NEK, odpowiednik obszaru transpasywnego w definicjach korozyjnych).

W przypadku ostatniego z wymienionych zakresów potencjałów najczęściej podawanym produktem utleniania Ni(II) jest Ni(III) [48]. Pomiary EQCM w roztworach KOH i NaOH przedstawione w [H5] wykazały, że podobnie jak dla elektrod z wodorotlenku niklu [49], również w przypadku metalicznego niklu reakjom utleniania Ni(II) towarzyszy wbudowywanie/usuwanie kationów do/z powstałej warstwy utlenionej. Kierunek zmian masy w trakcie utleniania Ni(II) jest inny dla metalicznego niklu [H5] oraz dla elektrochemicznie osadzanych stopów Pd-Ni [H4]. Pomimo różnic w kierunkach transportu masy towarzyszącym utlenianiu Ni(II) sama termodynamika utleniania Ni(II) jest praktycznie taka sama dla metalicznego niklu jak i stopów PdNi, co wynika z niezależnych od składu stopu potencjałów sygnałów prądowych powiązanych z reakcjami pary red-ox Ni(II)/Ni(III) [H4].

W pracy [H4] zwrócono uwagę na fakt, iż dla elektroosadzanej elektrody Ni przebieg zmian masy towarzyszący reakjom utleniania Ni(II) w warunkach ustabilizowania krzywych chronowoltamperometrycznej i grawimetrycznej jest odwrotny do tego, jaki jest obserwowany dla elektrod Ni(OH)₂ po ustabilizowaniu przebiegów EQCM [49]. Oznacza to, że stosowanie schematu procesów red-ox z udziałem Ni(II) i Ni(III) opracowanego dla elektrod z wodorotlenku niklu [49] musi być, w przypadku elektrod z metalicznego niklu,

stosowane z dużą ostrożnością. W [H4] zostało zasugerowane na podstawie analizy przebiegów EQCM, że krystalograficzna forma wodorotlenku niklu, określana jako $\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2$ która jest nietrwała w przypadku elektrod wodorotlenkowych i ulega przemianie fazowej [49], może być znacznie bardziej stabilna i trwała w przypadku elektrod z metalicznego niklu.

Przeprowadzone w [H6] pomiary i analizy z wykorzystaniem EQCM pozwoliły na uzyskanie informacji dotyczących utleniania elektrod niklowych w 0.1 M KOH przy potencjałach do -500 mV wzgl. NEK. W analizie zarejestrowanych zmian częstotliwości uwzględniono możliwy wkład od naprężeń, które mogą powstawać w wyniku utleniania powierzchni metalu. Proces utleniania powierzchni przebiega bez udziału form rozpuszczalnych oraz zawartych w roztworze kationów litowców, ale z udziałem zaadsorbowanych na powierzchni elektrody $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$, których wkład do procesu utleniania zależy od potencjału bądź ilości wytworzonej warstwy utlenionej. W skład warstwy utlenionej wchodzi znaczące ilości tlenku niklu, NiO a ich udział w warstwie utlenionej zależy od potencjału elektrody.

Elektrochemiczna waga kwarcowa pozwoliła również na zbadanie możliwości absorpcji wodoru w elektrodach niklowych [H6]. Zarówno nikiel o metalicznej, zredukowanej powierzchni, jak również poddany nieodwracalnemu utlenianiu, mogą absorbować wodór w swojej objętości w trakcie polaryzacji w zakresie potencjałów wydzielania wodoru. W przypadku elektrod nieodwracalnie utlenionych poprzez polaryzację w obszarze pasywnym/transpasywnym ilość zaabsorbowanego wodoru jest zdecydowanie większa lub też proces absorpcji jest szybszy. Jak widać więc, w roztworze zasadowym absorpcja wodoru w niklu może przebiegać także w nieobecności substancji promujących absorpcję, takich jak tiomocznik, tlenki selenu czy arsenu [50-52], a odpowiedni stopień utlenienia powierzchni elektrody zdecydowanie ułatwia proces absorpcji [H6]. Wyniki EQCM [H6] wykazują, iż absorpcji wodoru w utlenionej elektrodzie Ni towarzyszy powstawanie silnych naprężeń w materiale elektrody, efekt wielokrotnie obserwowany w pomiarach EQCM absorpcji wodoru w metalach i stopach [53-56].

Publikacja [H7] opisuje wyznaczanie powierzchni rzeczywistej elektrod niklowych: litych (pręt Ni) i pianki o otwartych porach. Tematyka ta jest związana z praktycznym wykorzystaniem pomiarów m.in. prądów/ładunków utleniania powierzchni a uzyskana wiedza wykorzystana została przy wyznaczeniu powierzchni rzeczywistej litych elektrod Ni użytych w badaniach nad mechanizmem utleniania niklu w 0.5 M KOH [H8]. Wybór prawidłowej metody wyznaczania powierzchni rzeczywistej elektrod niklowych wymaga znajomości stanu ich powierzchni, w szczególności stopnia jej zredukowania. Nikiel, jako metal nieszlachetny może stosunkowo łatwo ulegać utlenieniu w kontakcie z wilgocią [57,58], co sprawia, że właściwości jego powierzchni mogą silnie zależeć od metody jej przygotowywania.

Metody wyznaczania powierzchni rzeczywistej oparte na pomiarze ładunków/prądów reakcji faradayowskich, n.p. utleniania-redukcji powierzchni, dostarczają informacji wyłącznie o fragmencie powierzchni dostępnym dla danych reakcji (tzw. powierzchnia elektrochemicznie aktywna). Istnienie na części powierzchni nieredukowalnej warstwy utlenionej może być przyczyną jej nieaktywności względem danej reakcji faradayowskiej. Pomiar pojemności podwójnej warstwy elektrycznej z kolei dostarcza informacji o całej powierzchni będącej w kontakcie z elektrolitem jest jednak obarczony niepewnością związaną ze znajomością prawidłowej wartości pojemności właściwej, t.j. wyrażonej na jednostkę powierzchni, dla fragmentów powierzchni będących w różnym stopniu utlenionych. Jest to związane z tym, że związki niklu, jak NiO czy $\text{Ni}(\text{OH})_2$, wykazują właściwości niemetaliczne (półprzewodnikowe [59-61]) i pojemność związana z istnieniem takiej warstwy utlenionej daje dodatkowy, obok pojemności podwójnej warstwy elektrycznej, wkład do całkowitej mierzonej pojemności międzyfazowej. Jak widać zatem, wykorzystanie konkretnej metody

wyznaczania powierzchni rzeczywistej elektrod niklowych może wymuszać zastosowanie odpowiednich metod przygotowania powierzchni materiału [H7]. Poza samym wyznaczeniem powierzchni rzeczywistej odpowiednie przygotowanie powierzchni może mieć duży wpływ również na reakcje faradayowskie przebiegające na elektrodzie (n.p. [62]) i stanowi to dodatkowy powód do głębszych studiów nad wpływem sposobu przygotowania powierzchni elektrod niklowych na ich właściwości chemiczne. Poza litą elektrodą niklową, traktowaną tutaj jako punkt odniesienia, w badaniach wykorzystano także piankę niklową, Incofoam [63,64], o strukturze zawierającej otwarte pory o średnicy rzędu 500 μm (przeważające) oraz 50 μm . Tego typu materiały, w tym także oparte na niklu, cieszą się ostatnio rosnącym zainteresowaniem w elektrochemii a ich potencjalne zastosowania obejmują m.in. katalizatory, kondensatory chemiczne, ogniwa i baterie [65-70].

Powierzchnia pianki niklowej przygotowywana była poprzez trawienie chemiczne oraz redukcję w atmosferze gazowego wodoru [H7]. Poza metodami elektrochemicznymi (chronowoltamperometria) powierzchnia elektrod niklowych charakteryzowana była w [H7] z wykorzystaniem technik analizy powierzchni: spektroskopii fotoelektronów XPS i skaningowego mikroskopu elektronowego, SEM. Wartość powierzchni rzeczywistej wyznaczana była na podstawie dwóch metod: zaproponowanej w [71], opierającej się na pomiarze ładunków odwracalnego utleniania i redukcji powierzchni Ni (przelicznik 514 $\mu\text{C cm}^{-2}$), oraz na pomiarze pojemności podwójnej warstwy elektrycznej [72,73], w obszarze potencjałów wydzielania wodoru gdzie powierzchnia elektrody nie ulega utlenieniu (przelicznik 20 $\mu\text{F cm}^{-2}$ [62,74-76]). Uzyskane widma impedancyjne modelowane były z wykorzystaniem obwodu zastępczego zawierającego, poza opornością omową, połączone równolegle element stałofazowy (constant phase element, CPE) odpowiadający pojemności podwójnej warstwy elektrycznej, oraz oporność przeniesienia ładunku. Dla badanego zakresu potencjałów (-200 – -250 mV) nie było możliwe wyznaczenie pseudopojemności faradayowskiej związanej z zaadsorbowanym wodorem, prawdopodobnie w wyniku ustalenia stałego, niezależnego od potencjału stopnia pokrycia powierzchni zaadsorbowanym wodorem [62,77]. Element stałofazowy przeliczony został na jednostki pojemności zgodnie z metodyką opisaną w [78] (powierzchniowy rozkład stałych czasowych).

W przypadku obydwu metod wyznaczania powierzchni: pomiar ładunku utleniania/redukcji i pojemności podwójnej warstwy elektrycznej, niezbędna jest znajomość stopnia utlenienia/zredukowania powierzchni, co oceniane było na podstawie analizy widm XPS Ni2p3/2 poddanych dekonwolucji na sygnały pochodzące od metalicznego Ni oraz od Ni(II). Zdjęcia SEM wykazały rozpuszczanie Ni w trakcie trawienia chemicznego, z kolei analiza XPS wykazała mniejszy stopień zredukowania powierzchni w przypadku redukcji w atmosferze H₂ (wyższy stosunek intensywności sygnałów Ni(II) do Ni(0) w obszarze 2p3/2). Analiza XPS nie jest wyłącznie analizą powierzchni i może sięgać do kilku warstw atomowych w głąb, w zależności od materiału [79]. Ponieważ jednak opisywane zmiany w widmach XPS wynikające z zastosowanej metody przygotowania powierzchni korelują ze zmianami kształtu krzywych chronowoltamperometrycznych [H7] wykazującymi wzrost prądów utleniania/redukcji dla pianki trawionej, można wysnuć wniosek, że trawienie chemiczne powierzchni pianki niklowej prowadzi do wzrostu powierzchni metalicznej (zredukowanej) będącej w kontakcie z elektrolitem. Możliwym jest, zatem, współistnienie na powierzchni elektrody obszarów, n.p. związanych z konkretną orientacją krystalograficzną czy lokalnym rozwinięciem powierzchni, które uległy nieodwracalnemu utlenieniu, nawet do grubości n.p. kilku warstw, oraz obszarów całkowicie metalicznych, w pełni zredukowanych. Jest to zgodne z wnioskami wyciągniętymi w trakcie studiów nad mechanizmem utleniania elektrod Ni [H8], gdzie zasugerowano różnice w kinetyce utleniania dla różnych fragmentów polikrystalicznej powierzchni elektrody. Analiza zdjęć SEM przedstawionych w [H7] wykazująca, że wzrost rozwinięcia powierzchni i rozpuszczanie pianki niklowej są lokalne i

sugerująca, że dotyczą one fragmentów powierzchni o określonej strukturze/orientacji, wydaje się potwierdzać te wnioski.

Uzyskana w [H7] uśredniona wielkość powierzchni rzeczywistej wynosiła dla pianki trawionej chemicznie $241 \pm 80 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ a dla pianki zredukowanej H_2 $160 \pm 23 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$. Przyjmując, że stopień rozwinięcia powierzchni tej ostatniej jest najbardziej zbliżony do wartości dla pianki nie poddawanej przygotowaniu (znacznie mniejsza agresywność środowiska w porównaniu z kwaśną kąpielą użytą do trawienia chemicznego), wartość ok. $160 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ może zostać przyjęta jako przelicznik w wyznaczaniu powierzchni rzeczywistej pianki niklowej Incofoam o średnicy porów ok. $500 \mu\text{m}$.

Szczegółowe badania nad mechanizmem i kinetyką utleniania niklu przeprowadzone zostały w [H8] dla gładkiej, litej elektrody w $0.5 \text{ M KOH}_{\text{aq}}$ dla zakresu potencjałów $300 - 500 \text{ mV}$ wzgl. RHE. Literaturowe dane dotyczące przebiegu procesów utleniania niklu w tym zakresie potencjałów nie są jednoznaczne. Pomiary STM dla elektrod monokrystalicznych [80,81] wykazały rozpuszczanie niklu w roztworach zasadowych, co jednak nie przesądza, czy rozpuszczanie jest etapem w procesie tworzenia warstwy utlenionej, czy reakcją uboczną. Model nukleacji i wzrostu zaproponowany został w [80-86], z kolei w [87] logarytmiczny wzrost warstwy utlenionej z czasem utleniania został zasygnalizowany.

W omawianym zakresie potencjałów utlenianie powierzchni niklu jest odwracalne, co można wywnioskować z porównania wartości pojemności międzyfazowej zmierzonej przed utlenieniem i po zredukowaniu powierzchni [H8]. Potwierdza to również analiza wyników uzyskanych za pomocą EQCM dla elektroosadzanych elektrod Ni [H6]. Analiza zależności prąd piku utleniania od szybkości zmian polaryzacji oraz przebiegu krzywych chronoamperometrycznych [H8] wykazały, że, odpowiednio, proces utleniania powierzchni niklu nie może być opisany z wykorzystaniem modelu prostej adsorpcji powierzchniowej (bez tworzenia nowej fazy) jak również modelu nukleacji-wzrostu ze znaczącym udziałem form rozpuszczalnych.

Grubość warstwy utlenionej tworzącej się na gładkiej elektrodzie niklowej, wyznaczona z ładunku redukcji związków Ni(II) rejestrowanego w pomiarach chronowoltamperometrycznych (utlenianie odwracalne), rośnie liniowo wraz z logarytmem czasu utleniania do grubości ok. $1 - 1.9$ monowarstw, zależnie od potencjału i temperatury [H8]. Wzrost wartości tych dwóch ostatnich czynników powoduje wzrost grubości warstwy utlenionej dla danego czasu utleniania [H8]. Nachylenie zależności grubość-logarytm czasu utleniania zależy od potencjału oraz od temperatury.

W pracy [H8] mechanizm utleniania niklu przy potencjałach do 500 mV wzgl. RHE opisany został jako zgodny z modelem „zamiany miejsc w polu elektrycznym” wykorzystanym także do opisu utleniania elektrod Pt [H1]. W przypadku, gdy produktem utleniania niklu jest Ni(OH)_2 , całkowity proces można rozdzielić na kilka etapów, co jest związane z dwoma czynnikami: wielkością momentu dipolowego indywiduum, które ulega obrotowi w polu elektrycznym; oraz tym, że równoczesne przeniesienie kilku elektronów jest mniej prawdopodobne niż pojedynczego [88]. Dla Ni(OH)_2 można zasugerować, zatem następujące etapy procesu utleniania: 1) szybkie przeniesienie pierwszego elektronu prowadzące do wytworzenia dipoli powierzchniowych Ni(OH) ; 2) obrót Ni(OH) w polu elektrycznym (najwolniejszy etap); 3) szybkie przeniesienie drugiego elektronu i wytworzenie struktury typu Ni(OH)_2 . Moment dipolowy ulegającego obrotowi Ni(OH) wyznaczony z równania 1 wynosi $1.17 - 1.56 \text{ D}$ [H8] i jest porównywalny z uzyskanymi w ten sam sposób wartościami momentów dipolowych dla tlenków metali szlachetnych: Pt (1.1 D) [H1] i Au (1.5 D) [37].

Wpływ potencjału na nachylenie zależności pomiędzy ilością warstwy utlenionej i logarytmem czasu utleniania dla polikrystalicznego niklu zostały opisane i przedyskutowane w [H8]. Zasugerowane zostało [H8], że efekt ten przypisać można związkowi pomiędzy

kinetyką utleniania bądź właściwościami warstwy utlenionej, n.p. składem. Wniosek ten jest poparty analizą krzywych chronowoltamperometrycznych uzyskanych dla monokrystalicznych elektrod Ni przedstawionych w [89] i wykazujących zależność prądów utleniania/redukcji powierzchni w omawianym zakresie potencjałów od orientacji krystalograficznej powierzchni.

5. Elektroda kobaltowa

Pomimo różnorodnych zastosowań praktycznych stosunkowo niewiele jest prac poświęconych badaniom nad mechanizmem wczesnych etapów utleniania metalicznego kobaltu w roztworach zasadowych (poniżej ok. -700 mV wzgl. Hg|HgO). W [90] wyciągnięto wniosek, że w 1 M NaOH proces przebiega zgodnie z mechanizmem nukleacji i wzrostu, z kolei w [91] wykazano, że pomimo pewnej rozpuszczalności kobaltu w 0.1 M i 1 M NaOH, omawiane utlenianie kobaltu przebiega bez udziału form rozpuszczalnych, co zostało potwierdzone również w [92].

W pracach [H3,H9] przedstawiono wyniki badań nad utlenianiem elektroosadzonych elektrod kobaltowych w roztworach 0.1 M i 1 M KOH. Konieczność zastosowania dodatkowych, poza pomiarami prądu i ładunku metod, takich jak EQCM czy wirująca elektroda z pierścieniem, RRDE, spowodowały, że zamiast elektrod litych jako obiekt badań wybrany został kobalt elektrochemicznie osadzany na różnych podłożach (drut Au (CV), blacha Au (XPS), kryształy EQCM i dysk RRDE). Badania nad procesami utleniania powierzchni kobaltu są znacznie bardziej skomplikowane niż w przypadku jego sąsiada z układu okresowego, niklu. Przyczynami tego są większa niż w przypadku niklu nieodwracalność procesów utleniania, oraz brak jednoznacznie uznanej metody wyznaczania powierzchni rzeczywistej elektrod Co pozwalającej na oszacowanie grubości powstałej warstwy utlenionej. Metoda bazująca na wykorzystaniu ładunków utleniania powierzchni (zakres ok. -1100 – -350 mV wzgl. Hg|HgO [93], ok. -1050 – -700 mV wzgl. NEK dla elektroosadzonego kobaltu [H9]), analogiczna do wykorzystywanej w przypadku elektrody Ni [71], zaproponowana została w [93] dla elektrod kobaltowych w roztworze zasadowym. Czynnikiem komplikującym wykorzystanie tej metody dla kobaltu jest silna nieodwracalność procesów utleniania jego powierzchni obserwowana już dla bardzo wczesnych etapów tworzenia warstwy utlenionej. Objawia się ona wyraźnym spadkiem prądów utleniania na krzywych chronowoltamperometrycznych wraz ze wzrostem ilości cykli zmian potencjału [H9,93,94]. Sugerowaną przyczyną było rozpuszczanie elektrody [93-95], zaobserwowane dla Co w roztworach zasadowych m.in. za pomocą wirującej elektrody z pierścieniem, RRDE [91,92]. Pomiary przeprowadzone w ramach badań objętych niniejszą rozprawą za pomocą elektrochemicznej wagi kwarcowej, EQCM [H3,H9], wykazały jednak, że przyczyną nieodwracalnych zmian, jakim ulega powierzchnia elektrody Co w 0.1 M i 1 M KOH w omawianym zakresie potencjałów jest tworzenie się warstwy utlenionej, która nie może być całkowicie zredukowana w typowym pomiarze chronowoltamperometrycznym (nieodwracalne utlenianie). Objawia się to jako wzrost masy elektrody towarzyszący procesowi utleniania, który nie jest wyrównany przez spadek masy rejestrowany w trakcie następującej redukcji warstwy utlenionej [H3,H9]. Również długotrwała polaryzacja przy potencjałach katodowych (-1000 – -1100 mV wzgl. NEK) tylko w niewielkim stopniu redukuje powstałą warstwę utlenioną. Wyniki uzyskane z wykorzystaniem RRDE przedstawione w [H3,H9] potwierdziły rozpuszczanie elektrody kobaltowej w roztworach 1 i 3 M KOH (krzywe EQCM są "zamknięte" ze względu na redepozycję Co w warunkach pomiaru bez przepływu roztworu), nie zostało ono natomiast zaobserwowane w 0.1 M KOH, pomimo tego, że nieodwracalność procesów utleniania powierzchni jest podobna jak w

przypadku 1 i 3 M KOH [H3,H9]. Potwierdza to wniosek, że to nie rozpuszczanie elektrody jest główną przyczyną nieodwracalności utleniania kobaltu w środowisku zasadowym.

Do pomiaru powierzchni rzeczywistej elektrod Co wykorzystana została w [H3] spektroskopia impedancyjna. Pomiarów dokonano w zakresie potencjałów, gdzie zachodzą procesy utleniania powierzchni elektrody (obszar wydzielania wodoru) a widma wykorzystane zostały do wyznaczenia pojemności podwójnej warstwy elektrycznej [H3] z przyjętym typowym przelicznikiem równym $20 \mu\text{F cm}^{-2}$ [96]. Poza opornością omową obwód zastępczy wykorzystany do analizy widm zawierał element stałofazowy, odpowiadający pojemności podwójnej warstwy elektrycznej, połączony równolegle z pojedynczą opornością przeniesienia ładunku. Podobnie jak w przypadku elektrod niklowych [H7], nie było możliwym wyznaczenie pseudopojemności faradayowskiej związanej z wodorem zaadsorbowanym, co oznacza, że stopień pokrycia powierzchni zaadsorbowanym wodorem jest w tym zakresie potencjałów stały bądź znikomy. CPE przeliczony został na pojemność zgodnie z [78], tak samo jak w przypadku elektrod Ni [H7].

Badania prowadzone w ramach niniejszej rozprawy wykazały istnienie związku pomiędzy przebiegiem procesu utleniania powierzchni elektrody kobaltowej w 0.1 M KOH i składem powstającej warstwy utlenionej [H3]. W obszarze -1000 – -880 mV wzgl. Hg|HgO, w zależności od wartości potencjału, przeważającym składnikiem utlenionej warstwy jest, jak wykazują pomiary EQCM i XPS, Co(OH)_2 lub CoO. Skład warstwy utlenionej można, z kolei, połączyć z dwoma innymi aspektami procesu utleniania: zdefiniowaną wcześniej nieodwracalnością procesu utleniania, oraz kinetyką mechanizmu utleniania. Wyniki EQCM [H3] wykazują, że wytworzona warstwa CoO jest znacznie trudniejsza do redukcji, niż Co(OH)_2 i w takich samych warunkach (potencjał i czas redukcji) warstwa CoO ulega zredukowaniu w znacznie mniejszym stopniu w porównaniu do wodorotlenku. Świadczy to o większej nieodwracalności procesów prowadzących do wytworzenia struktury typu CoO. Eksperymenty z redukcją warstw utlenionych prowadzone w zakresie potencjałów wydzielania wodoru nie potwierdziły zachodzenia absorpcji wodoru w kobalcie w mierzalnych ilościach [H9]. Nie został zaobserwowany również wpływ rodzaju kationu obecnego w roztworze na omawiane procesy utleniania kobaltu [H3].

Pomiary wykonane z wykorzystaniem trzech różnych technik, w tym dwóch niezależnych: chronowoltamperometrii (pomiar ładunku redukcji), chronoamperometrii (pomiar prądów/ładunków utleniania) oraz wagi kwarcowej (pomiar zmian masy) [H3] wykazują, że utlenianie elektrod kobaltowych w 0.1 M KOH przy potencjałach do ok. -880 mV wzgl. Hg|HgO (grubość do ok. 45% monowarstwy) przebiega zgodnie z prawem logarytmicznym, tak samo jak w przypadku utleniania niklu w 0.5 M KOH [H8] i platyny w 0.5 M H_2SO_4 [H1]. Nachylenie zależności ilość warstwy utlenionej od logarytmu czasu utleniania jest dla wszystkich trzech technik niezależne od potencjału poniżej ok. -980 mV, czyli w obszarze gdzie głównym składnikiem warstwy utlenionej jest Co(OH)_2 [H3]. Powyżej tej wartości, czyli w obszarze potencjałów, gdzie przeważa CoO, nachylenie wzrasta wraz z potencjałem, nawet w tempie 300 - 900 % na 100 mV [H3], a więc znacznie szybciej niż w przypadku utleniania niklu w 0.5 M KOH [H8].

Niezależne od potencjału nachylenie wykresów ilość warstwy utlenionej-logarytm z czasu utleniania jest zgodne z modelem „zamiany miejsc” w polu elektrycznym [30], wykorzystanym także do opisu tworzenia cienkich warstw utlenionych na elektrodach Ni [H8] i Pt [H1]. W przypadku tworzenia Co(OH)_2 kolejność poszczególnych etapów procesu powinna być zatem taka sama, jak w przypadku utleniania niklu do Ni(OH)_2 [H8], a więc: 1) szybkie przeniesienie pierwszego elektronu z wytworzeniem dipoli powierzchniowych Co(OH) ; 2) obrót dipoli Co(OH) w polu elektrycznym determinujący szybkość całego procesu; i 3) szybkie przeniesienie drugiego elektronu, które nie powinno być utrudnione dla

stosunkowo cienkiej grubości powstałej warstwy dipoli powierzchniowych, oraz wytworzenie struktury typu $\text{Co}(\text{OH})_2$ [H3].

Silny wpływ potencjału na nachylenie zależności grubość-logarytm czasu obserwowany powyżej ok. -980 mV nie może być opisany mechanizmem „zamiany miejsc”. Również inny model przewidujący utlenianie zgodne z prawem logarytmicznym, oparty na procesach nukleacji i wzrostu i opisany w [31] dla elektrod Pt, nie może opisać w zadowalający sposób utleniania kobaltu powyżej ok. -980 mV w 0.1 M KOH. Przewiduje on, bowiem liniowy wzrost nachylenia omawianych wykresów wraz ze wzrostem anodowej wartości potencjału (nadpotencjału), co jednak nie jest spełnione w przypadku elektrod kobaltowych, w szczególności w przypadku danych chronoamperometrycznych (ładunek-czas) i EQCM (masa-czas) [H3].

W [H3] zasugerowane zostało, że silny wpływ potencjału na kinetykę tworzenia struktur typu CoO może być powiązany z reakcją rozkładu wody/ OH^- do O^{2-} budującego tlenek kobaltu. Ta reakcja nie występuje w przypadku tworzenia $\text{Co}(\text{OH})_2$, gdzie tlen budujący warstwę utlenioną występują pod taką samą postacią, jak w roztworze (ewentualny rozkład cząsteczki H_2O może zostać tutaj uznany jako przebiegający wystarczająco łatwo aby nie mógł spowolnić całego procesu). Wprawdzie we wspomnianej reakcji nie następuje przeniesienie ładunku przez granice faz, ale biorą w niej udział naładowane indywidua, co sprawia, że szybkość procesów z ich udziałem, n.p. adsorpcja powierzchniowa, może zależeć od potencjału. Udział reakcji rozkładu cząsteczki H_2O /jonu OH^- jest w wielu procesach tworzenia tlenków powierzchniowych w zakresie potencjałów termodynamicznej stabilności wody pomijany, dlatego też zostało w [H3] zasugerowane rozważenie jego wkładu do całkowitego mechanizmu tworzenia tlenków powierzchniowych.

6. Podsumowanie

Do najważniejszych osiągnięć związanych z zaprezentowanym cyklem publikacji zaliczam:

- dokładne zbadanie mechanizmu wczesnych etapów utleniania, t.j. prowadzących do wytworzenia pierwszej monowarstwy tlenku/wodorotlenku, dla elektrod Co (0.1 M KOH), Ni (0.5 M KOH) i Pt (0.5 M H_2SO_4), dla dwóch ostatnich w szerokim zakresie temperatur;
- zidentyfikowanie procesów odpowiadających za nieodwracalne zmiany prądów utleniania elektrody Co w roztworach zasadowych towarzyszące wczesnym etapom utleniania powierzchni, krytyczna dyskusja zaproponowanej metody wyznaczania powierzchni rzeczywistej elektrod Co opartej na pomiarze wspomnianych prądów;
- znalezienie związku pomiędzy składem warstwy utlenionej powstającej w roztworach zasadowych na elektrodach Co, Pd i PdNi (stopy) i pewnymi aspektami jej tworzenia, takimi jak odwracalność procesów utleniania i ich kinetyka;
- określenie możliwości absorpcji wodoru w elektroosadzonych elektrodach kobaltowych i niklowych z roztworu zasadowego w nieobecności substancji promujących absorpcję;
- przeanalizowanie metod wyznaczania powierzchni rzeczywistej elektrod niklowych o strukturze pianki o otwartych porach, analiza wpływu przygotowania powierzchni na jej właściwości;
- porównanie procesów towarzyszących utlenianiu powierzchni elektrod Pd i PdNi w roztworze zasadowym (do wytworzenia ok. 2 monowarstw) i ich redukcji, określenie kolejności reakcji biorących udział w utlenianiu i redukcji Pd;
- zbadanie zmian masy towarzyszących procesom utleniania związków Ni(II) na elektroosadzanej elektrodzie niklowej, określenie udziału kationów litowców w tym procesie.

Literatura cytowana

- H1. M. Alsabet, **M. Grdeń**, G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.*, **589** (2006) 120; wraz z erratą: G. Jerkiewicz, M. Alsabet, **M. Grdeń**, H. Varela, G. Tremiliosi-Filho, *J. Electroanal. Chem.*, **625** (2009) 172
- H2. **M. Grdeń**, *Electrochimica Acta*, **54** (2009) 909
- H3. **M. Grdeń**, J. Jagiełło, *J. Solid State Electrochem.*, **17** (2013) 145
- H4. **M. Grdeń**, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, **12** (2008) 375
- H5. **M. Grdeń**, K. Klimek, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, **8** (2004) 390
- H6. **M. Grdeń**, K. Klimek, *J. Electroanal. Chem.*, **581** (2005) 122
- H7. **M. Grdeń**, M. Alsabet, G. Jerkiewicz, *ACS Appl. Mater. Interf.*, **4** (2012) 3012
- H8. M. Alsabet, **M. Grdeń**, G. Jerkiewicz, *Electrocatalysis*, **2** (2011) 317
- H9. **M. Grdeń**, K. Klimek, Z. Rogulski, *Electrochem. Commun.*, **11** (2009) 499
-
1. W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.*, **84** (1977) 203
 2. U. Oesch, J. Janata, *Electrochimica Acta*, **28** (1983) 1247
 3. A. Damjanovic, *Electrochimica Acta*, **37** (1992) 2533
 4. S. Srinivasan, *Fuel Cells. From Fundamentals to Applications*. Springer, Nowy Jork, 2006
 5. L.D. Burke, *Electrochimica Acta*, **39** (1994) 1841
 6. S. Trasatti, *Mater. Chem. Phys.*, **16** (1987) 157
 7. S. Trasatti, *Electrodes of Conductive Metallic Oxides. Part A. Studies in Physical and Theoretical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1980
 8. K.E. Heusler, *Corr. Sci.*, **31** (1990) 753
 9. A. Anderko, Shreir's Corrosion. T.J.A. Richardson (edycja). Tom 2, Elsevier, 2010, str. 1585-1629
 10. J.O'M. Bockris, S.U.M. Khan, *Surface Electrochemistry. A Molecular Level Approach*. Plenum Press, Nowy Jork, 1993
 11. D. Gilroy, B.E. Conway, *Can. J. Chem.*, **46** (1968) 875
 12. H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, B. Barnett, J. Mozota, *J. Electroanal. Chem.*, **100** (1979) 417
 13. H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, W.B.A. Sharp, *J. Electroanal. Chem.*, **43** (1973) 9
 14. B.E. Conway, *Prog. Surf. Sci.*, **49** (1995) 331
 15. S. Gilman, *Electrochimica Acta*, **9** (1964) 1025
 16. V.S. Bagotzky, M.R. Tarasevich, *J. Electroanal. Chem.*, **101** (1979) 1
 17. H. Wroblewa, M.L.B. Rao, A. Damjanovic, J. O'M. Bockris, *J. Electroanal. Chem.*, **15** (1967) 139
 18. D.C. Johnson, D.T. Napp, S. Bruckenstein, *Electrochimica Acta*, **15** (1970) 1493
 19. W. Visscher, M.A.V. Devanathan, *J. Electroanal. Chem.*, **8** (1964) 127
 20. S. Shibata, M.P. Sumino, A. Yamada, *J. Electroanal. Chem.*, **193** (1985) 123
 21. A.J. Appleby, *J. Electrochem. Soc.*, **120** (1973) 1205
 22. B.V. Tilak, B.E. Conway, H. Angerstein-Kozłowska, *J. Electroanal. Chem.*, **48** (1973) 1
 23. A.K.N. Reddy, M.A. Genshaw, J.O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.*, **48** (1968) 671
 24. D.V. Heyd, D.A. Harrington, *J. Electroanal. Chem.*, **335** (1992) 19
 25. M.R. Tarasevich, V.A. Bogdanovskaya, V.S. Vilinskaya, *Elektrokhimiya*, **8** (1972) 89
 26. G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M.P. Soriaga, Y.S. Park, *Electrochimica Acta*, **49** (2004) 1451
 27. V.I. Birss, M. Chang, J. Segal, *J. Electroanal. Chem.*, **355** (1993) 181
 28. A. Kongkanand, J.M. Ziegelbauer, *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 3684
 29. B.E. Conway, G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.*, **229** (1992) 123
 30. B.E. Conway, B. Barnett, H. Angerstein-Kozłowska, B.V. Tilak, *J. Chem. Phys.*, **93** (1990) 8361
 31. D. Gilroy, *J. Electroanal. Chem.*, **71** (1976) 257
 32. F. Colom, M.J. González-Tejera, *J. Appl. Electrochem.*, **24** (1994) 426
 33. H. Imai, K. Izumi, M. Matsumoto, Y. Kubo, K. Kato, Y. Imai, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 6293
 34. D.A. Harrington, *J. Electroanal. Chem.*, **420** (1997) 101
 35. A. Sun, J. Franc, D.D. MacDonald, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006) B260
 36. D.D. Macdonald, *Pure Appl. Chem.*, **71** (1999) 951
 37. L.H. Dall'Antonia, G. Tremiliosi-Filho, G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.*, **502** (2001) 72
 38. G. Tremiliosi-Filho, L.H. Dall'Antonia, G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.*, **578** (2005) 1

39. G. Jerkiewicz, J.J. Borodzinski, *Langmuir*, **9** (1993) 2202
40. T.C. Steimle, K.Y. Jung, B.Z. Li, *J. Chem. Phys.*, **103** (1995) 1767
41. N. Cabrera, N.F. Mott, *Rep. Prog. Phys.*, **12** (1948) 163
42. A. Atkinson, *Rev. Modern Phys.*, **57** (1985) 437
43. K.R. Lawless, *Rep. Prog. Phys.*, **37** (1974) 231
44. T. Chierchie, C. Mayer, W.J. Lorenz, *J. Electroanal. Chem.*, **135** (1982) 211
45. A.E. Bolzan, J.O. Zerbino, E. Macchi, A.J. Arvia, *Thin Solid Films*, **233** (1993) 77
46. **M. Grdeń**, M. Łukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwiński, *Electrochimica Acta*, **53** (2008) 7583
47. N. Hara, K. Sugimoto, *Trans. Jap. Inst. Met.*, **24** (1983) 236
48. D.S. Hall, C. Bock, B.R. MacDougall, *J. Electrochem. Soc.*, **160** (2013) F235
49. T. Ohlrigschläger, G. Schwitzgebel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** (2001) 5290
50. D.M. Soares, O. Teschke, I. Torriani, *J. Electrochem. Soc.*, **139** (1992) 98
51. B. Baranowski, *J. Electroanal. Chem.*, **472** (1999) 182
52. R. Juškėnas, I. Valsiūnas, V. Jasulaitienė, V. Pakštas, *Electrochimica Acta*, **47** (2002) 4239
53. R.V. Bucur, V. Mecea, T.B. Flanagan, *Surf. Sci.*, **54** (1976) 477
54. G.R. Stafford, U. Bertocci, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 13249
55. **M. Grdeń**, K. Kuśmierczyk, A. Czerwiński, *J. Solid State Electrochem.*, **7** (2002) 43
56. M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *J. Electroanal. Chem.*, **589** (2006) 87
57. S.L. Medway, C.A. Lucas, A. Kowal, R.J. Nichols, D. Johnson, *J. Electroanal. Chem.*, **587** (2006) 172
58. T.E. Graedel, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 1010
59. G.A. Niklasson, T.M.J. Nilsson, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **4** (1992) 10479
60. M.P. Dare-Edwards, B. Goodenough, A. Hamnett, N.D. Nicholson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **77** (1981) 643
61. J. Nan, Y. Yang, Z. Lin, *Electrochimica Acta*, **51** (2006) 4873
62. A. Lasia, A. Rami, *J. Electroanal. Chem.*, **294** (1990) 123
63. V. Paserin, S. Marcuson, J. Shu, D.S. Wilkinson, *Adv. Eng. Mater.*, **6** (2004) 454
64. O.B. Olurin, D.S. Wilkinson, G.C. Weatherly, V. Paserin, J. Shu, *J. Compos. Sci. Technol.*, **63** (2003) 2317
65. A. Czerwiński, M. Dmochowska, **M. Grdeń**, M. Kopczyk, G. Wójcik, G. Młynarek, J. Kołata, J.M. Skowroński, *J. Power Sources*, **77** (1999) 28
66. I.J. Brown, S. Sotiropoulos, *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 1203
67. F. Bidault, D.J.L. Brett, P.H. Middleton, N. Abson, N.P. Brandon, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34** (2009) 6799
68. J.M. Skowroński, T. Rozmanowski, P. Krawczyk, Z. Rogulski, A. Czerwiński, *J. Nanosci. Nanotech.*, **9** (2009) 3858
69. J. Wei, G. Xing, L. Gao, H. Suo, X. He, C. Zhao, S. Li, S. Xing, *New J. Chem.*, **37** (2013) 337
70. J. van Drunen, *Electrochem. Soc. Interf.*, **21** (2012) 97
71. S.A.S. Machado, L.A. Avaca, *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 1385
72. A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, W. Brandl, *J. Solid State Electrochem.*, **11** (2007) 84
73. I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, L. Vázquez-Gómez, V. Pérez-Herranz, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (2012) 2147
74. P. Zoltowski, *Electrochimica Acta*, **38** (1993) 2129
75. J.L. Weininger, M.W. Breiter, *J. Electrochem. Soc.*, **110** (1963) 484
76. J.L. Weininger, M.W. Breiter, *J. Electrochem. Soc.*, **111** (1964) 707
77. Y. Qian, B.E. Conway, G. Jerkiewicz, *Int. J. Hydrogen Energy*, **25** (2000) 539
78. G.J. Brug, A.L.G. Van Den Eeden, M Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, **176** (1984) 275
79. M.C. Biesinger, B.P. Payne, L.W.M. Lau, A. Gerson, R.St.C. Smart, *Surf. Interface Anal.*, **41** (2009) 324
80. A. Seyeux, V. Maurice, L.H. Klein, P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006) B453
81. A. Seyeux, V. Maurice, L.H. Klein, P. Marcus, *J. Solid State Electrochem.*, **9** (2005) 337
82. A. Seghioer, J. Chevalet, A. Barhoun, F. Lantelme, *J. Electroanal. Chem.*, **442** (1998) 113
83. R. Sandoval, R. Schrebler, H. Gómez, *J. Electroanal. Chem.*, **210** (1986) 287
84. W. Paik, Z. Szklarska-Smialowska, *Surf. Sci.*, **96** (1980) 401

85. A.A. Wronkowska, *Surf. Sci.*, **214** (1989) 507
86. R.J. Smith, R.E. Hummel, J.R. Ambrose, *Corros. Sci.*, **27** (1987) 815
87. R. Simpraga, B.E. Conway, *J. Electroanal. Chem.*, **280** (1990) 341
88. D.H. Evans, *Chem. Rev.*, **108** (2008) 2113
89. B. Beden, D. Floner, J.M. Leger, C. Lamy, *Surf. Sci.*, **162** (1985) 822
90. R.D. Cowling, A.C. Riddiford, *Electrochim. Acta*, **14** (1969) 981
91. D. Erts, E. Ahlberg, J. Asbjörnsson, H. Olin, J. Prikulis, *Appl. Phys. A – Mat. Sci. Process.*, **66** (1998) S477
92. W.K. Behl, J.E. Toni, *J. Electroanal. Chem.*, **31** (1971) 63
93. A.N. Correia, S.A.A. Machado, L.A. Avaca, *Electrochem. Commun.*, **1** (1999) 600
94. L.D. Burke, M.E. Lyons, O.J. Murphy, *J. Electroanal. Chem.*, **132** (1982) 247
95. H. Gomez Meier, J.R. Vilche, A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.*, **134** (1982) 251
96. A. Jukic, J. Piljac, M. Metikoš-Hukovic, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **166** (2001) 293

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

a) Pełna lista publikacji w recenzowanych czasopismach z bazy Journal Citation Reports łącznie z publikacjami wchodzącymi w skład habilitacji:

Przed doktoratem (łącznie 9 pozycji)

1. A. Czerwiński, M. Dmochowska, **M. Grdeń**, M. Kopczyk, G. Wójcik, G. Młynarek, J. Kołata, J.M. Skowroński
"Electrochemical Behavior of Nickel Deposited on Reticulated Vitreous Carbon (RVC)"
Journal of Power Sources, **77** (1999) 28-33 (IF(2011) = 4.951)
(wkład własny – 10%, analiza SEM, dyskusja wyników, udział w przygotowaniu manuskryptu)
2. **M. Grdeń**, A. Czerwiński, J. Golimowski, E. Bulska, B. Krasnodębska-Ostrega, R. Marassi, S. Zamponi
"Hydrogen electrosorption in Ni-Pd Alloys"
Journal of Electroanalytical Chemistry, **460** (1999) 30-37 (IF(2011) = 2.905)
(wkład własny – 58%, osadzenie stopów, wykonanie pomiarów absorpcji, obliczenia i analiza wyników, udział w przygotowaniu manuskryptu)
3. **M. Grdeń**, J. Kotowski, A. Czerwiński
"The Study of Electrochemical Palladium Behavior by Quartz Crystal Microbalance. I. Acidic Solution" *Journal of Solid State Electrochemistry*, **3** (1999) 348-351 (IF(2011) = 2.131)
(wkład własny – 81%, pomiary CV, EQCM, przygotowanie elektrod, analiza danych, obliczenia, przygotowanie manuskryptu)
4. A. Czerwiński, I. Kiersztyn, **M. Grdeń**, J. Czapla
"The Study of Hydrogen Sorption in Palladium Limited Volume Electrodes (Pd-LVE) I. Acidic Solutions"
Journal of Electroanalytical Chemistry, **471** (1999) 190-195 (IF(2011) = 2.905)
(wkład własny – 8%, pomiary CV, dyskusja wyników, udział w pracach nad przygotowaniem manuskryptu)
5. **M. Grdeń**, J. Kotowski, A. Czerwiński
"The Study of Electrochemical Palladium Behavior by Quartz Crystal Microbalance. II. Basic Solution"
Journal of Solid State Electrochemistry, **4** (2000) 273-278 (IF(2011) = 2.131)
(wkład własny – 81%, pomiary CV, EQCM, przygotowanie elektrod, analiza danych, obliczenia, przygotowanie manuskryptu)
6. A. Czerwiński, M. Żelazowska-Zakrent, **M. Grdeń**, K. Kuc, J.D. Milewski, A. Nowacki, G. Wójcik, M. Kopczyk

"Electrochemical behavior of lead in sulfuric acid"

Journal of Power Sources, **85** (2000) 49-56 (IF(2011) = 4.951)

(wkład własny – 8%, udział w analizie danych, dyskusja wyników, udział w przygotowaniu manuskryptu)

7. A. Czerwiński, I. Kiersztyn, **M. Grdeń**

"The Study of Hydrogen Sorption in Palladium Limited Volume Electrodes (LVE). II. Basic Solutions"

Journal of Electroanalytical Chemistry, **492** (2000) 128-136 (IF(2011) = 2.905)

(wkład własny – 8%, pomiary CV, dyskusja wyników, udział w pracach nad przygotowaniem manuskryptu)

8. **M. Grdeń**, A. Paruszevska A. Czerwiński

"Carbon Dioxide Adsorption on Pt-Pd Alloys"

Journal of Electroanalytical Chemistry, **502** (2001) 91-101 (IF(2011) = 2.905)

(wkład własny – 50%, udział w osadzaniu stopów, pomiarach CV, pomiarach adsorpcji CO₂, pomiary EDX, udział w analizie danych, obliczenia, przygotowanie manuskryptu)

9. M.Yu. Rusanowa, **M. Grdeń**, A. Czerwiński, G.A. Tsirlina, O.A. Petrii, T.Ya.

Safonowa

"Isotope effects in α -PdH(D) as an instrument for diagnosis bulk defects"

Journal of Solid State Electrochemistry, **5** (2001) 212-220 (IF(2011) = 2.131)

(wkład własny – 8%, udział w pomiarach, udział w dyskusji i analizie wyników)

Po doktoracie (łącznie 24 pozycji wraz z 9 wchodzącymi w skład rozprawy habilitacyjnej)

10. **M. Grdeń**, A. Piaścik, Z. Koczorowski, A. Czerwiński

"Hydrogen Electrosorption in Pd-Pt Alloys"

Journal of Electroanalytical Chemistry, **532** (2002) 35-42 (IF(2011) = 2.905)

(wkład własny – 51 %, udział w pomiarach CV, CA, osadzaniu stopów, analizie danych i obliczeniach, analiza EDX, przygotowanie manuskryptu)

11. **M. Grdeń**, K. Kuśmierczyk, A. Czerwiński

"The Study of the Hydrogen Electrosorption in Pd-Ni Alloys by Quartz Crystal Microbalance"

Journal of Solid State Electrochemistry, **7** (2002) 43-48 (IF(2011) = 2.131)

(wkład własny – 81%, przygotowanie stopów, pomiary CV, EQCM, EDX, analiza danych, obliczenia, przygotowanie manuskryptu)

12. A. Czerwiński, I. Kiersztyn, **M. Grdeń**

"Temperature influence on hydrogen sorption in palladium limited-volume electrodes (Pd-LVE)"

Journal of Solid State Electrochemistry, **7** (2003) 321-326 (IF(2011) = 2.131)

(wkład własny – 8%, udział w analizie danych i dyskusji wyników, udział w przygotowaniu manuskryptu)

13. M. Łukaszewski, **M. Grdeń**, A. Czerwiński

"Hydrogen insertion into Pd-Pt-Rh alloy limited volume electrodes (LVEs)"

Journal of Physics and Chemistry of Solids, **65** (2004) 523-528 (IF(2011) = 1.632)

(wkład własny – 8%, udział w analizie danych i dyskusji wyników, udział w przygotowaniu manuskryptu)

14. A. Czerwiński, **M. Grdeń**, M. Łukaszewski

"Dual mechanism of hydrogen desorption from palladium alloys postulated on the basis of cyclic voltammetric studies"

Journal of Solid State Electrochemistry, **8** (2004) 411-415 (IF(2011) = 2.131)

- (wkład własny – 15%, udział w pomiarach dla stopów PdPt, udział w analizie danych i dyskusji wyników, udział w przygotowaniu manuskryptu)
15. M. Łukaszewski, **M. Grdeń**, A. Czerwiński
"Hydrogen electrosorption in Pd-Pt-Rh alloys in the presence of adsorbed CO"
Analytical Letters, **37** (2004) 967-978 (IF(2011) = 1.016)
(wkład własny – 8%, udział w analizie danych i dyskusji wyników, udział w przygotowaniu manuskryptu)
16. M. Łukaszewski, **M. Grdeń**, A. Czerwiński
"Influence of adsorbed carbon dioxide on hydrogen electrosorption in palladium-platinum-rhodium alloys"
Electrochimica Acta, **49** (2004) 3161-3167 (IF(2011) = 3.832)
(wkład własny – 8%, udział w analizie danych i dyskusji wyników, udział w przygotowaniu manuskryptu)
17. M. Łukaszewski, **M. Grdeń**, A. Czerwiński
"Hydrogen electrosorption in Pd-Pt-Rh alloys"
Journal of Electroanalytical Chemistry, **573** (2004) 87-98 (IF(2011) = 2.905)
(wkład własny – 8%, udział w analizie danych i dyskusji wyników, udział w przygotowaniu manuskryptu)
18. **M. Grdeń**, K. Klimek, A. Czerwiński
"A quartz crystal microbalance study on a metallic nickel electrode"
Journal of Solid State Electrochemistry, **8** (2004) 390-397 (IF(2011) = 2.131)
(włączona do habilitacji)
19. A. Czerwiński, M. Łukaszewski, **M. Grdeń**, H. Siwek, "The effect of carbon oxides on the absorption of hydrogen in palladium alloys"
Przemysł Chemiczny, **83** (2004) 508-512 (IF(2011) = 0.414)
(wkład własny – 7%, udział w analizie danych i dyskusji wyników, udział w przygotowaniu manuskryptu)
20. **M. Grdeń***, K. Klimek
"EQCM studies on oxidation of metallic nickel electrode in basic solutions"
Journal of Electroanalytical Chemistry, **581** (2005) 122-131 (IF(2011) = 2.905)
(włączona do habilitacji)
21. M. Łukaszewski, **M. Grdeń**, A. Czerwiński
"Cyclic voltammetric behavior of Pd-Pt-Rh ternary alloys"
Journal of Solid State Electrochemistry, **9** (2005) 1-9 (IF(2011) = 2.131)
(wkład własny – 8%, udział w analizie danych i dyskusji wyników, udział w przygotowaniu manuskryptu)
22. M. Alsabet, **M. Grdeń**, G. Jerkiewicz
"Comprehensive Study of the Growth of Ultra-Thin Oxide Layers on Pt Electrodes under Well-Defined Temperature, Potential, and Time Conditions"
Journal of Electroanalytical Chemistry, **589** (2006) 120-127 (IF(2011) = 2.905)
wraz z erratą:
G. Jerkiewicz, M. Alsabet, **M. Grdeń**, H. Varela, G. Tremiliosi-Filho
"Erratum to: "Comprehensive study of the growth of thin oxide layers on Pt electrodes under well-defined temperature, potential, and time conditions" [Journal of Electroanalytical Chemistry, 589 (2006) 120–127]"
Journal of Electroanalytical Chemistry, **625** (2009) 172-174 (IF(2011) = 2.905)
(włączone do habilitacji)
23. M. Łukaszewski, **M. Grdeń**, A. Czerwiński
"Comparative study on hydrogen electrosorption in palladium and palladium-noble metal alloys"

- Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **9** (2006) 409-417 (IF(2011) = 0.53)
(wkład własny – 19%, pomiary dla stopów PdPt, udział w analizie danych i dyskusji
wyników, udział w przygotowaniu manuskryptu)
24. **M. Grdeń**, K. Klimek, A. Czerwiński
"Quartz Crystal Microbalance studies on electrochemical behavior of electrodeposited Pd-Ni
alloys"
Electrochimica Acta, **51** (2006) 2221–2229 (IF(2011) = 3.832)
(wkład własny – 51%, pomiary EQCM, CV, EDX, analiza danych, obliczenia,
przygotowanie manuskryptu)
25. M. Łukaszewski, A. Żurowski, **M. Grdeń**, A. Czerwiński
"Correlations between hydrogen electrosorption properties and composition of Pd-noble metal
alloys"
Electrochemistry Communications, **9** (2007) 671-676 (IF(2011) = 4.859)
(wkład własny – 17%, pomiary dla stopów PdPt, udział w analizie danych i dyskusji
wyników, udział w przygotowaniu manuskryptu)
26. M. Łukaszewski, **M. Grdeń**, A. Czerwiński
"Electrochemical studies on hydrogen absorption in palladium and its alloys with other noble
metals"
Przemysł Chemiczny, **86** (2007) 137-142 (IF(2011) = 0.414)
(wkład własny – 12%, udział w pomiarach dla stopów PdPt, udział w analizie danych i
dyskusji wyników, udział w przygotowaniu manuskryptu)
27. **M. Grdeń**, A. Czerwiński
"EQCM studies on Pd-Ni alloy oxidation in basic solution"
Journal of Solid State Electrochemistry, **12** (2008) 375-385 (IF(2011) = 2.131)
(włączona do habilitacji)
28. **M. Grdeń**, M. Łukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwiński
"Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic
adsorption"
Electrochimica Acta, **53** (2008) 7583-7598 (IF(2011) = 3.832)
(praca przeglądowa)
(wkład własny – 57%, zebranie i analiza literatury, przygotowanie manuskryptu)
29. **M. Grdeń***
"Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Studies of a Palladium Electrode Oxidation in
a Basic Electrolyte Solution", *Electrochimica Acta*, **54** (2009) 909-920 (IF(2011) = 3.832)
(włączona do habilitacji)
30. **M. Grdeń***, K. Klimek, Z. Rogulski
"A quartz crystal microbalance study on oxidation of a cobalt electrode in an alkaline
solution", *Electrochemistry Communications*, **11** (2009) 499-503 (IF(2011) = 4.859)
(włączona do habilitacji)
31. M. Alsabet, **M. Grdeń**, G. Jerkiewicz
"Electrochemical Growth of Surface Oxides on Nickel. Part 1: Formation of α -Ni(OH)₂ in
Relation to the Polarization Potential, Polarization Time, and Temperature"
Electrocatalysis, **2** (2011) 317-330 (Impact Factor ma być przyznany w 2013 roku)
(włączona do habilitacji)
32. **M. Grdeń**, M. Alsabet, G. Jerkiewicz
"Surface science and electrochemical analysis of nickel foams"
ACS Applied Materials and Interfaces, **4** (2012) 3012-3021 (IF(2011) = 4.525)
(włączona do habilitacji)
33. **M. Grdeń***, J. Jagiełło
"Oxidation of electrodeposited cobalt electrodes in an alkaline electrolyte"

Journal of Solid State Electrochemistry, **17** (2013) 145-156 (IF(2011) = 2.131)
(*włączona do habilitacji*)

b) Inne publikacje (spoza bazy JCR, 3 pozycje):

1. G. Wójcik, G. Młynarek, J. Kołata, M. Kopczyk, M. Dmochowska, **M. Grdeń**, M. Żelazowska-Zakrent, A. Czerwiński, J.M. Skowroński

"Comparative Study of Electrochemical Behaviour of Nickel Carriers for Nickel Hydroxide Positive Electrodes in Alkaline Batteries"

Polish Journal of Applied Chemistry, **44** (2000) 7-17

(wkład własny – 8%, analiza SEM, udział w dyskusji wyników, udział w przygotowaniu manuskryptu)

2. A. Czerwiński, I. Kiersztyn, M. Łukaszewski, **M. Grdeń**

"Hydrogen Sorption Behavior of Nanodeposits of Palladium and Its Alloys"

Electrocatalysis: Proceedings of the International Symposium (207th Meeting of The Electrochemical Society, Quebec City, 2005), **PV 2005-11** (2005) 46-54

(wkład własny – 15%, udział w pomiarach dla PdPt, udział w analizach SEM, udział w obliczeniach i analizie danych i dyskusji wyników, udział w przygotowaniu manuskryptu)

3. M. Chotkowski, **M. Grdeń**, Z. Rogulski, A. Siporska

"Czy bać się promieniowania jonizującego, czyli o bezpiecznym wykorzystaniu energii jądrowej"

Chemia w Szkole, **5** (2010) 61-65

(wkład własny – 16%, przygotowanie i przeprowadzenie ćwiczenia wchodzącego w zajęć laboratoryjnych, udział w analizie danych)

c) Dane bibliograficzne:

Sumaryczny impact factor 2011 = 88.029; sumaryczny impact factor zgodnie z rokiem opublikowania = 59.03

Liczba cytowań obcych (Web of Science, bez autocytowań przez żadnego ze współautorów) = 354 (24.05.2013)

Liczba wszystkich cytowań (Web of Science) = 737 (24.05.2013)

Współczynnik Hirscha dla cytowań obcych (bez autocytowań przez żadnego z współautorów) = 10 (24.05.2013)

Współczynnik Hirscha z autocytowaniami = 17 (24.05.2013)

d) Lista prezentacji konferencyjnych

komunikaty ustne prezentowane przez autora autoreferatu

1. **M. Grdeń**, K. Klimek, A. Czerwiński, "Electrochemical processes on nickel metal electrode studied by quartz crystal microbalance", 54th Annual Meeting of ISE, São Pedro, Brazylia, 2003

2. **M. Grdeń**, K. Klimek, A. Czerwiński, "Quartz Crystal Microbalance Study on Hydrogen Absorption in Metallic and Alloy Electrodes", 55th Annual Meeting of ISE, Saloniki, Grecja, 2004

3. **M. Grdeń**, "Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Studies of a Palladium Electrode Oxidation in a Basic Electrolyte Solution", Young Author's Symposium of Canadian Section of The Electrochemical society, Kingston, Kanada, 2008

4. M. Alsabet, **M. Grdeń**, G. Jerkiewicz, "Electrochemical Growth of β -Ni(OH)₂ and NiOOH on Ni Electrodes at Well-defined Polarization Potential, Polarization Time, and Temperature

Conditions", 55th International Conference on Analytical Sciences and Spectroscopy, Kingston, Kanada, 2009

komunikaty prezentowane przez współautorów i postery

1. A. Czerwiński, I. Kiersztyn, **M. Grdeń**, "Behavior of palladium electrodes deposited on gold", 47th Annual Meeting of ISE, Budapeszt, Węgry, 1996
2. I. Kiersztyn, **M. Grdeń**, "Behaviour of Palladium Electrode", International Conference of PhD Students, Miskolc, Węgry, 1997
3. **M. Grdeń**, I. Kiersztyn, M. Dmochowska, A. Czerwiński, "Hydrogen Electrosorption in Pd-Ni Alloys", XL Meeting of Polish Chemical Society, Gdańsk, Polska, 1997
4. **M. Grdeń**, I. Kiersztyn, J. Kotowski, A. Czerwiński, "Hydrogen Sorption in Pd-Ni electrodes", International meeting Electrochemistry at the turn of XX century: Industry, Bio- and Surface Science, Kraków, Polska, 1998
5. A. Czerwiński, **M. Grdeń**, I. Kiersztyn, J. Kotowski, M. Żelazowska-Zakrent, "Hydrogen Sorption in Pd, Ni and Pd-Ni Electrodes with Limited Volume (LVE)", 49th Annual Meeting of ISE, Kitakyushu, Japonia, 1998
6. G. Wójcik, M. Kopczyk, J.M. Skowroński, A. Czerwiński, M. Dmochowska, **M. Grdeń**, "Electrochemical Behavior of Nickel deposited on Reticulated Vitreous Carbon (RVC)", 21th Conference on Chemical Current Sources, Brno, Republika Czeska, 1998
7. G. Wójcik, M. Kopczyk, J.M. Skowroński, A. Czerwiński, M. Dmochowska, **M. Grdeń**, "Electrochemical Behavior of Nickel deposited on Reticulated Vitreous Carbon (RVC)", 8th International Ni-Cd Conference, Praga, Republika Czeska, 1998
8. G. Wójcik, M. Kopczyk, J.M. Skowroński, A. Czerwiński, M. Dmochowska, **M. Grdeń**, "Electrochemical Behavior of Nickel deposited on Reticulated Vitreous Carbon (RVC)", International Interbat Conference, Poznań, Polska, 1998
9. A. Czerwiński, I. Kiersztyn, **M. Grdeń**, J. Czaplą, "The study of hydrogen sorption in palladium electrodes with limited volume (LVE)", 14th International Symposium of Electrochemical Section of Polish Chemical Society, Poraj k. Częstochowy, Polska, 1999
10. A. Czerwiński, M. Żelazowska-Zakrent, **M. Grdeń**, K. Kuc, J.D. Milewski, A. Nowacki, G. Wójcik, M. Kopczyk, "Electrochemical behavior of lead in various sulfuric acid solutions", 14th International Symposium of Electrochemical Section of Polish Chemical Society, Poraj k. Częstochowy, Polska, 1999
11. A. Czerwiński, M. Żelazowska, **M. Grdeń**, K. Kuc, J.D. Milewski, A. Nowacki, G. Wójcik, M. Kopczyk, "Electrochemical Behavior of Lead in Different Concentrations of Sulfuric Acid", International Conference on Lead-Acid Batteries LABAT '99, Sofia, Bułgaria, 1999
12. A. Czerwiński, M. Żelazowska, **M. Grdeń**, K. Kuc, J.D. Milewski, A. Nowacki, G. Wójcik, M. Kopczyk, "Electrochemical Behavior of Lead in Different Concentrations of Sulfuric Acid", 50th Annual Meeting of ISE, Pawia, Włochy, 1999
13. **M. Grdeń**, J. Kotowski, A. Czerwiński, "The Study of Hydrogen Electrosorption in Palladium by Quartz Crystal Microbalance", 50th Annual Meeting of ISE, Pawia, Włochy, 1999
14. **M. Grdeń**, A. Paruszewska, A. Czerwiński, "Carbon dioxide Adsorption on Pd-Pt Alloys", 51th Annual Meeting of ISE, Warszawa, Polska, 2000
15. I. Kiersztyn, **M. Grdeń**, A. Czerwiński, "Influence of Temperature on Hydrogen Sorption in Palladium Electrodes with Limited Volume (Pd-LVE)" 51th Annual Meeting of ISE, Warszawa, Polska, 2000
16. **M. Grdeń**, A. Czerwiński, "Hydrogen Electrosorption in Binary Palladium Alloys", Electrochem 2000, ISE Sponsored Scientific Meetings, Dublin, Irlandia, 2000

17. **M. Grdeń**, J. Kotowski, K. Kuśmierczyk, A. Czerwiński, "Electrochemical Behaviour of Binary Palladium Alloys", 52nd Annual Meeting of ISE, San Francisco, USA, 2001
18. **M. Grdeń**, A. Czerwiński, K. Kuśmierczyk, "Oxidation of CO₂ electroadsorption products on Pd-Pt alloy electrodes", 53rd Annual Meeting of ISE, Düsseldorf, Niemcy, 2002
19. **M. Grdeń**, K. Klimek, A. Czerwiński, "Quartz crystal microbalance study on nickel metal electrode", 3rd International Baltic Conference on Electrochemistry, Gdańsk, Polska, 2003
20. A. Czerwiński, **M. Grdeń**, M. Łukaszewski, "Limited Volume Electrodes (LVEs). Study of hydrogen sorption in palladium alloys", 203rd Annual meeting of The Electrochemical Society, Paryż, Francja, 2003
21. A. Czerwiński, **M. Grdeń**, M. Łukaszewski, "Electrochemical behavior of palladium alloys limited volume electrodes (LVE)", 54th Annual Meeting of ISE, São Pedro, Brazylia, 2003
22. M. Łukaszewski, **M. Grdeń**, A. Czerwiński, "Carbon oxides adsorption as diagnostic tools in studies on hydrogen electroadsorption in Pd-Pt-Rh alloys", 54th Annual Meeting of ISE, São Pedro, Brazylia, 2003
23. R. Pruszkowska-Drachal, H. Siwek, I. Paleska, J. Kotowski, **M. Grdeń**, A. Czerwiński, "Investigation of antimony-lead alloys electrodes in sulfuric and phosphoric acids", 54th Annual Meeting of ISE, São Pedro, Brazylia, 2003
24. Z. Rogulski, **M. Grdeń**, D. Żochowska, A. Czerwiński, "Electrochemical oxidation of Mn²⁺ ions on Pt, Au and RVC® electrodes", 54th Annual Meeting of ISE, São Pedro, Brazylia, 2003
25. Z. Rogulski, **M. Grdeń**, A. Czerwiński, "Reticulated Vitreous Carbon (RVC®) new current collector in the zinc-manganese dioxide cells", 54th Annual Meeting of ISE, São Pedro, Brazylia, 2003
26. A. Czerwiński, K. Klimek, **M. Grdeń**, "Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study on Behavior of Pd and Ni Electrodes", International Conference on Electrode Processes, Szczyrk, Polska, 2004
27. M. Łukaszewski, A. Czerwiński, **M. Grdeń**, "EQCM Studies on Hydrogen Absorption in Metals and its Alloys", International Symposium on Metal-Hydrogen Systems; Fundamentals & Applications, Kraków, Polska, 2004
28. A. Czerwiński, M. Łukaszewski, **M. Grdeń**, "Application of Limited Volume Electrodes (LVEs) for Examination of Hydrogen Absorption in Palladium and its Alloys", International Symposium on Metal-Hydrogen Systems; Fundamentals & Applications, Kraków, Polska, 2004
29. M. Łukaszewski, **M. Grdeń**, A. Czerwiński, "Electroadsorption of Hydrogen into Palladium-Platinum-Rhodium Alloys", 55th Annual Meeting of ISE, Saloniki, Grecja, 2004
30. A. Czerwiński, I. Kiersztyn, M. Łukaszewski, **M. Grdeń**, "Hydrogen Sorption Behavior of Nanodeposits of Palladium and Its Alloys", 207th ECS Meeting, Quebec, Kanada, 2005
31. **M. Grdeń**, G. Jerkiewicz, "Electrochemical Behavior of Micro-Structured Nickel Materials", Nanoforum Canada – 2nd Canadian Nanoscience & Nanotechnology Forum, Montreal, Kanada, 2005
32. G. Jerkiewicz, **M. Grdeń**, M. Alsabet, E. Sourty, "3D Electron Tomography Characterization of Nickel Foams and Their Electrocatalytic Activity", 57th Annual Meeting of ISE, Edinburgh, UK, 2006
33. G. Jerkiewicz, **M. Grdeń**, M. Alsabet, E. Sourty, "Kinetics and Mechanisms of the Growth of Thin Oxides on Pt-Group Metals: Combination of Experiments and Data Modeling", 57th Annual Meeting of ISE, Edinburgh, UK, 2006
34. M. Alsabet, **M. Grdeń**, G. Jerkiewicz, "Growth of Monolayer Oxides on Ni Electrodes in Aqueous KOH at Well-Defined Potential, Time and Temperature Conditions", 58th Annual Meeting of ISE, Banff, Kanada, 2007

35. J. Lessard, **M. Grdeń**, G. Jerkiewicz, M. Obradovic, "Under-Potential Deposition of Hydrogen on C₆H₆ads-Modified Pt(111) in Aqueous HClO₄", 58th Annual Meeting of ISE, Banff, Kanada, 2007
36. M. Alsabet, **M. Grdeń**, G. Jerkiewicz, "Comprehensive Study of the Growth of Monolayer Oxides on Pt Electrodes in Aqueous H₂SO₄ at Well-Defined Potential, Time and Temperature Conditions", 58th Annual Meeting of ISE, Banff, Kanada, 2007
37. G. Jerkiewicz, **M. Grdeń**, "Materials Science and Electrochemical Characterization of Microstructured Nickel Foam", 58th Annual Meeting of ISE, Banff, Kanada, 2007
38. G. Jerkiewicz, **M. Grdeń**, M. Alsabet, E. Sourty, "Electron Tomography Analysis and Electrochemical Characterization of Dual Porosity Nickel Foams", Nanoforum Canada – 3rd Canadian Nanoscience & Nanotechnology Forum, Waterloo, Kanada, 2007
39. **M. Grdeń**, "Electrochemical Characterization of Microstructured Nickel Foam", Young Author's Symposium of Canadian Section of The Electrochemical Society, Kingston, Kanada, 2008
40. **M. Grdeń**, G. Jerkiewicz, "Electrochemical and Surface Science Characterization of Nickel Foams", 7th Spring Meeting of ISE, Szczyrk, Polska, 2009
41. **M. Grdeń**, "The Interfacial Capacitance of a Palladium Electrode in an Alkaline Electrolyte", 7th Spring Meeting of ISE, Szczyrk, Polska, 2009
42. J. van Drunen, G. Jerkiewicz, **M. Grdeń**, "Characterization of Nickel-containing Foams Using Focused Ion Beam, Electron Microscopy and Electrochemical Techniques", 55th International Conference on Analytical Sciences and Spectroscopy, Kingston, Kanada, 2009
43. **M. Grdeń**, M. Alsabet, G. Jerkiewicz, "Surface and Materials Science, and Electrochemical Analysis of Nickel Foams", 2nd Ertl Symposium, Stuttgart, Niemcy, 2012

e) Patenty

1. A. Czerwiński, M. Dmochowska, **M. Grdeń**, G. Wójcik, G. Młynarek, M. Kopczyk, J.M. Skowroński, "Elektroda niklowa do ogniwo elektrochemicznych", Patent RP Nr185542 (1998)
2. A. Czerwiński, **M. Grdeń**, "Materiał magazynujący wodór", Patent RP Nr 184549 (2002)

6. Inne informacje

a) Prowadzone zajęcia dydaktyczne:

Chemia Fizyczna – laboratorium, poziomy podstawowy (Chemia Fizyczna I) oraz zaawansowany (Chemia Fizyczna II)

Chemia Jądrowa - laboratorium

Udział w przygotowaniu zajęć (propozycje wykładów, sylabusy) dla makrokierunku Energetyka i Chemia Jądrowa prowadzonego przez Wydziały Chemii i Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego

Kierownik lub opiekun 7 zakończonych prac magisterskich (w latach 1998-2011)

b) Projekty badawcze:

1. Projekt badawczy MNiSW N204 125037 „Badanie składników pojemności międzyfazowej na granicy faz tlenek/wodorotlenek-elektrolit wodny” (2009-2013) (kierownik i główny wykonawca)
2. Projekt badawczy KBN 3-T09A-003-19 „Elektrosorpcja wodoru w stopach wieloskładnikowych palladu z innymi metalami szlachetnymi” (2000-2002) (główny wykonawca 2)

3. Projekt badawczy w ramach 6 Programu Ramowego NMP3-CT-2006-032517 „HydroNanoPol - Advancement in storage capability and Hydrogen kinetics of hydride storage alloys through nanocoating with multifunctional hybrid polymer” (2007-2009) (wykonawca)

c) Staże naukowe

1. 11.2004-10.2005; 02.2006 – 02.2007; 07-09.2008; 07-09.2009 (łącznie ok. 2,5 roku) – staż postdoktorski i dwa dwumiesięczne pobyty naukowe w laboratorium Prof. G. Jerkiewicz, Wydział Chemii, Queen’s University, Kanada
2. 02. 1999 – tygodniowy staż w laboratorium Prof. H. Baumgärtela, Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej, Freie Universität Berlin, Niemcy
3. 02-03.1998 – kilkutygodniowy staż w laboratorium Prof. R. Marassiego, Wydział Chemii, Uniwersytet Camerino, Włochy

MGL