

**Uniwersytet Jana Długosza w Częstochowie**  
**Wydział Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych**  
**Instytut Chemii**

**Synteza, struktura oraz właściwości elektrochemiczne**  
**stopów  $R_{1-x}T_xNi$**   
**(R – metale ziem rzadkich, T – Ti, Zr)**  
**jako materiałów elektrodowych dla ogniw wodorkowych**

**PRACA DOKTORSKA**

**mgr Karolina Kluziak**

**Promotor:**

**Prof. dr hab. Volodymyr Pavluyk**

**Częstochowa 2023**

## ***Podziękowania***

*Serdecznie dziękuję mojemu Promotorowi, prof. dr. hab. Volodymyrowi Pavlyukowi za wszelką pomoc merytoryczną, życzliwość oraz cenne wskazówki w czasie przygotowania niniejszej rozprawy.*

*Koleżankom i Kolegom, Współpracownikom z Wydziału Nauk Ścisłych Przyrodniczych i Technicznych Uniwersytetu Jana Długosza w Częstochowie dziękuję za pomoc oraz życzliwą atmosferę.*

*Najukochańszym Rodzicom oraz wszystkim bliskim mojemu sercu dziękuję za wsparcie oraz brak zwątpienia. Za to, że zawsze byliście blisko mnie w tym czasie.*

**Spis treści**

**CZĘŚĆ LITERATUROWA**

1.	Charakterystyka pierwiastków wykorzystywanych w pracy.....	8
1.1.	Fizykochemiczne właściwości lantanowców .....	9
1.1.1.	Lantan .....	9
1.1.2.	Gadolin .....	10
1.1.3.	Samar .....	10
1.1.4.	Nikiel .....	11
1.1.5.	Tytan.....	11
1.1.6.	Cyrkon .....	12
2.	Układy dwuskładnikowe .....	13
2.1.	Układ La-Ni.....	13
2.2.	Układ Gd-Ni .....	15
2.3.	Układ Sm-Ni.....	18
2.4.	Układ Ni-Zr .....	21
2.5.	Układ Ni-Ti.....	24
3.	Magazynowanie wodoru.....	26
3.1.	Metody fizyczne przechowywania wodoru.....	28
3.2.	Metody chemiczne przechowywania wodoru .....	29
4.	Wodorki na bazie związków międzymetalicznych .....	32
4.1.	Układ La-Ni-H.....	32
4.1.1.	LaNi <sub>5</sub> H <sub>x</sub> ( <i>P6/mmm</i> ).....	33
4.1.2.	LaNi <sub>5</sub> H <sub>x</sub> ( <i>P6<sub>3</sub>mc</i> ) .....	34
4.1.3.	LaNi <sub>5</sub> H <sub>x</sub> ( <i>P3<sub>1</sub>c</i> ).....	36
4.2.	Układy Ti-Ni-H oraz Zr-Ni-H .....	38
5.	Elektrody wykorzystywane w ogniwach wodorkowych.....	40
5.1.	Charakterystyka działania.....	41
5.2.	Zastosowanie baterii NiMH.....	43

## **TEZY I CEL PRACY**

Tezy pracy .....	45
Cel szczegółowy .....	45

## **METODYKA BADAŃ**

6. Stosowane metody pomiarowe .....	47
6.1. Synteza.....	47
6.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa.....	48
6.2.1. Mikroanaliza rentgenowska EDS (Energy Dispersive Spectrometry) .....	51
6.3. Rentgenowska analiza strukturalna .....	51
6.3.1. Budowa i zasada działania dyfraktometru proszkowego .....	52
6.3.2. Metoda Rietvelda.....	54
6.4. Badania elektrochemiczne .....	55
6.4.1. Woltamperometria cykliczna.....	56
6.4.2. Chronopotencjometria cykliczna .....	59
6.4.3. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna.....	59
6.5. Badania pochłaniania wodoru z fazy gazowej .....	61

## **WYNIKI BADAŃ**

7. Charakterystyka stopów układu La-Zr-Ni.....	65
7.1. Analiza fazowa stopów układu La-Zr-Ni .....	65
7.2. Analiza strukturalna stopów z układu La-Zr-Ni.....	66
7.3. Struktura elektronowa.....	68
7.4. Badania elektrochemiczne stopów z układu La-Zr-Ni .....	70
7.4.1. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji. Woltamperometria cykliczna.....	70
7.4.2. Chronopotencjometria cykliczna .....	71
7.5. Badania pochłaniania wodoru z fazy gazowej dla stopu $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{Ni}$ .....	74
8. Układ La-Ti-Ni .....	77
8.1. Analiza fazowa stopów układu La-Ti-Ni .....	77
8.2. Analiza strukturalna stopów z układu La-Ti-Ni .....	78

8.3.	Badania elektrochemiczne stopów z układu La-Ti-Ni .....	79
9.	Charakterystyka stopów układu Gd-Ti-Ni .....	83
9.1.	Analiza fazowa stopów układu Gd-Ti-Ni.....	83
9.2.	Analiza strukturalna stopów z układu Gd-Ti-Ni .....	85
9.3.	Badania elektrochemiczne stopów układu Gd-Ti-Ni .....	86
9.3.1.	Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji. Woltamperometria cykliczna.....	86
9.3.2.	Chronopotencjometria cykliczna.....	87
9.4.	Badania pochłaniania wodoru z fazy gazowej dla stopów z układu Gd-Ti-Ni .....	92
10.	Charakterystyka stopów układu Gd-Zr-Ni .....	95
10.1.	Analiza fazowa stopów układu Gd-Zr-Ni .....	95
10.2.	Analiza strukturalna stopów z układu Gd-Zr-Ni .....	96
10.3.	Badania elektrochemiczne stopów układu Gd-Zr-Ni .....	97
10.3.1.	Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji .....	97
10.3.2.	Woltamperometria cykliczna.....	98
10.3.3.	Chronopotencjometria cykliczna.....	100

### **PODSUMOWANIE I WNIOSKI**

11.	Podsumowanie i wnioski .....	106
-----	------------------------------	-----

### **LITERATURA**

12.	Literatura .....	108
-----	------------------	-----

### **SPIS RYSUNKÓW, TABEL**

13.	Spis rysunków.....	117
14.	Spis tabel.....	120

### **DOROBEK NAUKOWY**

15.	Publikacje .....	122
16.	Udział w konferencjach .....	123
17.	Udział w grantach.....	124
18.	Nagrody wyróżnienia .....	125

## STRESZCZENIE

Rosnące problemy energetyczne związane z wyczerpywaniem się naturalnych źródeł energii a głównie paliw kopalnych takich jak węgiel czy ropa naftowa powoduje coraz większe zainteresowanie alternatywnymi źródłami energii. Coraz częściej wykorzystywane są ogniwa niklowo-wodorkowe (NiMH). Akumulatory niklowo – wodorkowe stały się popularne dzięki swoim zaletom do których można zaliczyć między innymi długi czas życia, brak efektu pamięci, niską oporność wewnętrzną, dużą pojemność. Ponadto są to materiały przyjazne dla środowiska nie posiadają w swoim składzie szkodliwych pierwiastków, co w dzisiejszych czasach jest niezwykle istotne. Spośród różnych technologii akumulatorów ogniwa niklowo – wodorkowe od dziesięcioleci nieustannie się rozwijają. Zużyte baterie stanowią ważne źródło surowców wtórnych. W ich składzie występują duże ilości cennych metali – pierwiastki ziem rzadkich, lit, mangan, miedź, nikiel, kobalt. Odzyskiwanie tych metali z odpadów stanowi kluczowe znaczenie dla zwiększenia efektywności wykorzystania zasobów oraz zmniejszenia produkcji pierwotnej.

Obecnie najczęściej spotykanym składem w komercyjnych akumulatorach niklowo – wodorkowych jest stop  $\text{LaNi}_5$ . Z rosnącym zapotrzebowaniem na energię opracowywane są nowe związki, które mogą zostać wykorzystane jako materiał elektrodowe. Jednym z są materiały elektrodowe typu AB.

Przedmiotem pracy są materiały elektrodowe oparte na układach La-Ti-Ni, La-Zr-Ni, Gd-Ti-Ni, Gd-Zr-Ni. Ich analizę fazową przeprowadzono z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej z analizą EDS oraz proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej.

Otrzymane materiały poddano badaniom w układach 3-elektrodowych (typu Swagelok) wykonując analizę woltamperometryczną i chronopotencjometrię cykliczną oraz w układach 2 – elektrodowych w celu określenia ich zdolności do absorpcji wodoru i odporności na korozję. Niektóre z otrzymanych stopów poddano testom sorpcji/desorpcji wodoru, co umożliwiło określenie zdolności stopów do fizycznej absorpcji wodoru.

Nowo zsyntetyzowane stopy do magazynowania wodoru na gazach ziem rzadkich: litu i gadolinu domieszkowane cyrkonem i tytanem charakteryzowały się wysoką stabilnością pracy ogniwa i dobrą odpornością na korozję. Wprowadzenie trzeciego składnika ma szereg korzystnych efektów, które obejmują zwiększoną trwałość i odporność na cykle ładowania/rozładowania, obniżone koszty materiałowe i zwiększoną stabilność chemiczną materiałów elektrodowych.

## ABSTRACT

Increasing energy problems associated with the depletion of natural energy sources and mainly fossil fuels such as coal and oil are causing increasing interest in alternative energy sources. Nickel-metal hydride (NiMH) cells are increasingly being used. Nickel metal hydride batteries have become popular due to their advantages, which include long life, no memory effect, low internal resistance and high capacity. In addition, they are environmentally friendly materials with no harmful elements in their composition, which is extremely important nowadays. Of the various battery technologies, nickel – metal hydride cells have been continuously developing for decades. Used batteries are an important source of secondary raw materials. They contain large amounts of valuable metals – rare earth elements, lithium, manganese, copper, nickel, cobalt. The recovery of these metals from waste is key to increasing resource efficiency and reducing primary production.

Currently, the most common composition in commercial nickel-hydride batteries is the LaNi<sub>5</sub> alloy. With the increasing demand for energy, new compounds are being developed that can be used as electrode materials. One of these is AB – type electrode materials.

The subject of this work is electrode materials based on La-Ti-Ni, La-Zr-Ni, Gd-Ti-Ni, Gd-Zr-Ni systems. Their phase analysis was performed using electron microscopy with EDS analysis and X – ray powder diffractometry.

The materials obtained were tested in 3-electrode systems (Swagelok type) by performing voltammetry and cyclic chronopotentiometry analysis, and 2 – electrode systems with the aim of determining their hydrogen absorption capacity and corrosion resistance. Some of the resulting alloys were subjected to hydrogen sorption / desorption tests, which made it possible to determine the alloys' ability to physically absorb hydrogen.

The newly synthesised alloys for hydrogen storage on rare earth gas: lithium and gadolinium doped with zirconium and titanium were characterised by high stability of cell operation and good corrosion resistance. The introduction of a third component has a number of beneficial effects, which include increased durability and resistance to charge/discharge cycles, reduced material costs and increased chemical stability of electrode materials.

***Część literaturowa***



## **1. Charakterystyka pierwiastków wykorzystywanych w pracy**

Pierwiastkami ziem rzadkich nazywana jest grupa 15 lantanowców, która zaczyna się na lantanie a kończy lutecie oraz skand i itr. Podobna budowa zewnętrznych powłok elektronowych oraz nieznaczne różnice w rozmiarach jonów i atomów sprawiają, że pierwiastki te charakteryzują się podobnymi właściwościami chemicznymi. Podział lantanowców opiera się na klasyfikacji na tak zwane lekkie, czyli lantan, cer, prazeodym, neodym, promet i samar oraz ciężkie europ, gadolin, terb, dysproz, holm, erb, tul, iterb i lutet. Lantanowce często są uważane za pierwiastki grupy trzeciej, ze względu na swoją zdolność do tworzenia trójwartościowych kationów. Pierwiastki te nie są aż tak rzadkie jak mogłyby na to wskazywać ich nazwy. Naturalnie istnieją one w niektórych minerałach takich jak między innymi ksenotym, monacyt oraz bastnazyt. Wyodrębnienie czystych lantanowców jest procesem dość skomplikowanym, jednak na szczęście do wielu zastosowań nie jest to konieczne. Tradycyjny proces izolacji jest oparty na ekstrakcji pierwiastków z rud przy wykorzystaniu kwasu siarkowego i solnego i/lub wodorotlenku sodu. Natomiast nowoczesne procedury są prowadzone z zastosowaniem selektywnego kompleksowania, technik wymiany jonowej oraz ekstrakcji rozpuszczalnikowych. Główne źródło rud znajduje się w Chinach – prawie 43% światowych zasobów. Swoje złoża posiadają także między innymi Indie, Kazachstan, Kirgistan, Malezja, Rosja, Tajlandia oraz Stany Zjednoczone. W odniesieniu do lantanowców, poza skandem i itrem, używany jest także termin pierwiastki ziem rzadkich czy też metale ziem rzadkich [1, 2, 3, 4].

Lantanowce początkowo określane były jako „ziemie rzadkie” ze względu na ich występowanie jako mieszaniny związków nazywane dawniej „ziemiami”. Pierwiastki te nie należą jednak do rzadkich, ich zawartość w skorupie ziemskiej jest stosunkowo wysoka. Głównym źródłem lantanowców jest monacyt, którego podstawowym składnikiem są ortofosforany lantanowców. Podstawową metodą służącą do rozdzielania lantanowców od pozostałych pierwiastków jest wytrącanie fluorków czy też szczawianów z roztworu w kwasie azotowym (V) [5, 6, 7].

## 1.1. Fizykochemiczne właściwości lantanowców

Lantanowce to srebrzystobiałe metale, niektóre z nich na przykład neodym czy prazeodym charakteryzują się lekko żółtą barwą. Pierwiastki z tej grupy, które cechują się wysoką czystością są plastyczne i prosty sposób poddają się deformacji. Zawartość zanieczyszczeń – wodoru, węgla, azotu, siarki – w znaczący sposób wpływa na własności mechaniczne. Wszystkie lantanowce są paramagnetyczne, a niektóre z nich dysproz, gadolin, holm dodatkowo odznaczają się właściwościami ferromagnetycznymi [2].

Reagują z wodą, powoli na zimno oraz szybko po ogrzewaniu wydzielając wodór. Bardzo szybko matowieją na powietrzu, łatwo ulegają spalaniu, w wyniku czego powstają tlenki  $M_2O_3$ . W większości ich właściwości fizyczne zmieniają się w regularny sposób wraz ze wzrostem liczby atomowej. Lantanowce charakteryzują się dużą aktywnością chemiczną, z łatwością tworzą stabilne tlenki, siarczki czy halogenki [1, 2, 3, 4, 7].

### 1.1.1. Lantan

Lantan jest pierwiastkiem rozpoczynającym szereg. Pod koniec lat 30 XIX wieku został on odkryty przez szwedzkiego chemika Carla Gustava Mosandera w mieszaninie ze związkami ceru. W czystej formie został wyizolowany w 1923 roku. Głównym izotopem lantanu występującym w ilości 99,91% jest La-139, opisanych zostało 38 izotopów, z których najbardziej stabilnymi są La-138 i La-137. Dla pozostałych czas połowicznego rozpadu jest krótszy niż godziny a nawet minuty [1, 4]. Występuje on w trzech formach alotropowych  $\alpha$ ,  $\beta$  oraz  $\gamma$ , zależnie od temperatury i ciśnienia. Faza  $\alpha$  posiada podwójnie upakowaną strukturę heksagonalną (parametry sieciowe  $a=3,7740\text{Å}$  oraz  $c=12,171\text{Å}$ ), która dominuje w temperaturze pokojowej. Faza  $\beta$  natomiast tworzy się w temperaturze  $325^\circ\text{C}$  i posiada strukturę regularnie ściennie centrowaną (parametry sieciowe  $a=5,303\text{ Å}$ ). Faza  $\gamma$  jest przestrzennie centrowana i powstaje w temperaturze  $887^\circ\text{C}$  (parametry sieciowe  $a=4,26\text{ Å}$ ) [1, 4]. Lantan jest miękkim, plastycznym pierwiastkiem, który jest łatwy do cięcia. Należy do reaktywnych pierwiastków metali ziem rzadkich i szybko utlenia się przy kontakcie z powietrzem. Najczęściej przyjmuje trzeci i drugi stopień utlenienia, jest to pierwiastek elektrododatni, łatwo rozpuszcza się w kwasie siarkowym. W skorupie ziemskiej znajduje się około 32ppm tego pierwiastka, co wskazuje na to, że występuje on w ilościach zbliżonych do cynku czy też miedzi. Ze względu na jego duże rozproszenie, wydobycie oraz przygotowanie lantanu jest skomplikowane co w znaczny sposób wpływa na jego cenę. Najbardziej znanymi

rudami, w których występuje lantan są monacyt i bastnezyt oraz parazyt. Główne miejsca w których występują to między innymi Stany Zjednoczone, Chiny, Australia, Brazylia, Tajlandia [4].

### **1.1.2. Gadolin**

Nazwa gadolin wywodzi się od minerału gadolin, który został odkryty przez Johana Gadolina. Jako pierwiastek, został znaleziony w roku 1880, przez szwajcarskiego chemika, który w widmie próbek gadolinitu i cerytu dopatrywał się nieznanych linii widmowych. Ceryt zawiera więcej gadolinu, dlatego to właśnie on został wykorzystany do wyodrębnienia nowego pierwiastka. Naturalnie występujące próbki gadolinu zawierają 6 stabilnych izotopów oraz 28 syntetycznych radioizotopów. Gadolin, który jest 64 elementem układu okresowego pierwiastków jest taki sam jak inne lantanowce, cechuje go metaliczny połysk. Wykazuje ciekawe właściwości w połączeniu z innymi metalami czy też stopami, nieznaczna ilość tego pierwiastka (1% wg), powoduje duży wzrost odporności na temperaturę. Ze względu na wysoką absorpcję neutronów gadolin lub jego sole znalazł zastosowanie w urządzeniach ekranujących w radiografii neutronowej oraz w zastosowaniach jądrowych. Cecha wyróżniającą ten pierwiastek na tle innych lantanowców jest jego wysoka stabilność w atmosferze, przy braku wilgoci [4].

### **1.1.3. Samar**

W po raz pierwszy został wyizolowany w roku 1879 przez Paula Émile Lecog de Boisbaudran z minerału nazywanego samaskitem. Jego liczba atomowa to 62 i jest zdecydowanie twardszy niż lantan, łatwo utlenia się w kontakcie z powietrzem. Najbardziej stabilny stan utlenienia to +3, znane są także związki, które tworzy on na drugim stopniu utlenienia – SmO, SmS, SmSe czy też SmTe. Samar posiada gęstość oraz twardość podobną do tej, którą wykazuje cynk. Jest radioaktywny, a jego naturalne próbki składają się z 4 stabilnych izotopów a także radioizotopów o bardzo długich okresach półtrwania. Samar podobnie jak inne pierwiastki z grupy lantanowców, charakteryzuje się srebrzystym połyskiem, ale w kontakcie z powietrzem szybko matowieje, w nawet zapala się w temperaturze powyżej 150°C. Metaliczna postać jest tak aktywna, że matowieje nawet kiedy, jest umieszczona w oleju, na powierzchni tworzy się szaro-żółto mieszanina tlenków i wodorotlenków [4].

#### 1.1.4. Nikiel

Nikiel ten znany był już w czasach prehistorycznych. Został znaleziony w monetach i narzędziach z brązu szacowanych na 3000 lat p.n.e. Jako pierwiastek odkryty został przez szwedzkiego mineraloga Axela Frederika Cronnstedta w roku 1751, który stwierdził jego obecność w nikkolicie. W pierwszej połowie XIX w. w stanach Zjednoczonych rozpoczęła się produkcja wyrobu monet z dodatkiem niklu a z końcem tego samego wieku pojawiły się pierwsze niklowe powłoki galwaniczne. Główne złoża znajdują się w Rosji, Kubie, Kanadzie a także w Nowej Kaledonii na Południowym Pacyfiku. W skorupie ziemskiej występuje on w ilości ok. 0,016% w postaci 5 stabilnych izotopów, najczęściej wraz z siarką, żelazem i arsenem, a bardzo rzadko jako czysty pierwiastek. Posiada dwie alotropowe struktury krystaliczne: heksagonalną gęsto upakowaną  $\alpha$  fazę oraz regularnie ściennie centrowaną  $\beta$  fazę o temperaturze topnienia 1453 °C oraz gęstości 8903 g/cm<sup>3</sup>. Jest to srebrzysto-biały metal przejściowy, który cechuje się wysokim połyskiem, dobrym przewodnictwem cieplnym i elektrycznym. Jest odporny na korozję i nietoksyczny. Charakterystyczny dla tego metalu jest ferromagnetyzm w temperaturze pokojowej. Duży wpływ na zmianę właściwości niklu mają zanieczyszczenia, przede wszystkim węglem, siarką i tlenem. Zanieczyszczenia spowodowane obecnością kobaltu, krzemu, miedzi, siarki mają wpływ na wzrost rezystywności. Jest to reaktywny pierwiastek tworzący związki na -1, 0, +1, +3 i + 4 stopniu utlenienia z tlenem, siarką, azotem, amoniakiem oraz węglem. Najbardziej stabilnym stanem utlenienia jest +2 stopień. Nikiel roztwarza się w rozcieńczonych kwasach mineralnych wydzielając przy tym wodór. W stężonym kwasie azotowym ulega pasywacji. Wodór jest absorbowany przez nikiel z utworzeniem zdefiniowanego wodorku NiH<sub>2</sub> [8, 9].

#### 1.1.5. Tytan

Tytan jest dziesiątym pierwiastkiem, pod względem jego rozpowszechnienia w zbadanych do pory obszarach kuli ziemskiej. Według przeprowadzonych badań jego zawartość wynosi ok. 0,6%. Tytan został odkryty w 1791 roku przez brytyjskiego mineraloga Williama Gregora w czarnych magnetycznych piaskach w Kornwalii oraz niezależnie w roku 1795 przez niemiecki chemik Klaprotha. Czysty tytan został uzyskany w 1910 roku przez Huntera, poprzez ogrzewanie stalowej bombie TiCl<sub>4</sub> z sodem w temperaturze 700 – 800°C. Główne minerały, w których się znajduje to między innymi brukit, ilmenit i rutyl, tytanit. Główne złoża tego metalu znajdują się w Kanadzie, Nowej Zelandii, Norwegii i Ukrainie. Jako

czysty metal jest ciągliwy, a swoim wyglądem przypomina stal. Występuje on w postaci dwóch odmian polimorficznych: forma  $\alpha$  posiada heksagonalną gęsto upakowaną strukturę powyżej temperatury  $882^{\circ}\text{C}$  przekształca się w odmianę  $\beta$  o regularnie przestrzennie centrowanej strukturze. Własności mechaniczne tytanu są w dużym stopniu uzależnione od ilości zanieczyszczeń, które wpływają na jego obróbkę mechaniczną i termiczną. Charakteryzuje się on zdolnością pochłaniania gazów: tlenu, azotu, wodoru. W wyniku absorbowania przez tytan wodoru tworzą się roztwory stałe i wodorki. Rozpuszczalność wodoru w  $\alpha$ -Ti wynosi ok. 33% atomowych. W temperaturze pokojowej jest odporny na działanie powietrza. Charakteryzuje się on niezwykle wysoką odpornością na korozję. Nie ulega on korozji pod wpływem zimnej czy wrzącej wody. Jest także odporny na działanie rozcieńczonych kwasów, większości kwasów organicznych oraz roztworów zasadowych. W czystej postaci tytan jest roztwarzany przez stężone kwasy [3, 10, 11].

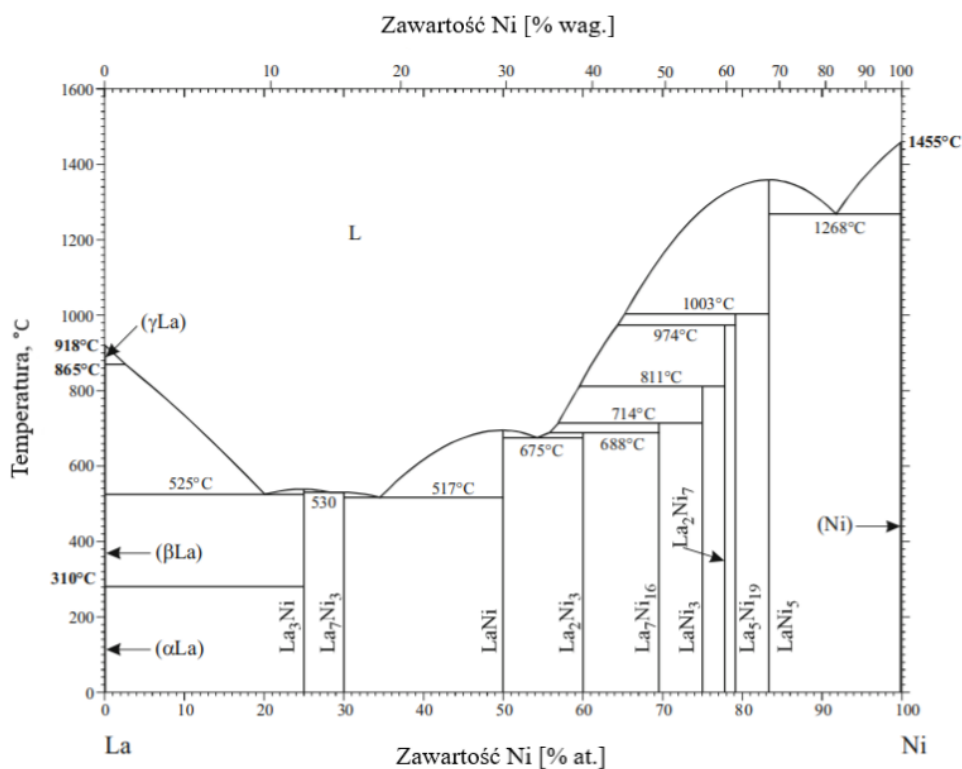
#### 1.1.6. Cyrkon

Cyrkon należy do IV grupy układu okresowego pierwiastków. Został odkryty w roku 1789 przez M.H. Klaprotha w mineralu o tej samej nazwie. Był on znany już od czasów starożytnych i wykorzystywany jako kamień szlachetny. Jako pierwszy metaliczny cyrkon otrzymał J.J. Berzelius szwedzki chemik w 1824 roku. Do najważniejszych minerałów cyrkonu zaliczamy krzemian  $\text{ZrSiO}_4$ , tetragonalny cyrkon oraz baddeleit  $\text{ZrO}_2$ . Związki cyrkonu oraz cyrkon metaliczny produkowane z rud zawsze zawierają hafn jako zanieczyszczenie, który nie tworzy własnych minerałów jego stężenie jest zależne od rodzaju surowca wyjściowego. Jest to srebrnoszary, twardy i ciągliwy metal wyglądem zbliżony do stali, proszek cyrkonu ma ciemnoszary kolor, łatwo zapala się w powietrzu. Cyrkon występuje w dwóch formach krystalicznych: heksagonalnej  $\alpha$ -Zr (parametry sieci  $a=3,223\text{\AA}$ ,  $c=5,123\text{\AA}$ ) stabilnej do  $862^{\circ}\text{C}$  oraz regularnej ściennie centrowanej  $\beta$ -Zr (parametry sieci  $a=3,61\text{\AA}$ ) stabilnej powyżej  $862^{\circ}\text{C}$ . Cyrkon aktywnie absorbuje wodór w zakresie temperatur  $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$  z utworzeniem stałego roztworu wodoru w cyrkonie i wodorków cyrkonu. Wodór z cyrkonu może być usunięty poprzez ogrzewanie do  $1200^{\circ}\text{C}$  w wysokiej próżni. Odporność na korozję tego metalu jest znacznie lepsza niż tytanu. Poniżej  $100^{\circ}\text{C}$  jest odporny na działanie kwasu solnego i azotowego we wszystkich stężeniach oraz kwasu siarkowego o stężeniu do 50% [9, 10, 11].

## 2. Układy dwuskładnikowe

### 2.1. Układ La-Ni

Po raz pierwszy badania nad diagramem fazowym dla dwuskładnika La-Ni zostały przedstawione w roku 1947 przez Vogela, który wykazał istnienie sześciu związków międzymetalicznych  $\text{La}_3\text{Ni}$ ,  $\text{LaNi}$ ,  $\text{LaNi}_2$ ,  $\text{LaNi}_3$ ,  $\text{LaNi}_4$  oraz  $\text{LaNi}_5$ . Wątpliwości budził jednak dokładny skład stechiometryczny dla  $\text{LaNi}_3$  i  $\text{LaNi}_4$ . Następnie badania nad układem były prowadzone przez Kissela i współpracowników, to właśnie oni jako pierwsi zaobserwowali istnienie związku  $\text{La}_7\text{Ni}_3$ . W diagramie fazowym po ponownym przebadaniu w zakresie 50 - 100% at. Ni przez Buschowa i van Mala zaobserwowano układ  $\text{LaNi}_{1.4}$ , który ostatecznie okazał się być układem  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ . Diagram fazowy układu La-Ni został zaktualizowany przez Okamoto. W roku 2013 po przeprowadzeniu badań obejmujących wysokorozdzielczą dyfrakcję rentgenowską oraz skaningową kalorymetrię różnicową An wykazał istnienie nowej fazy  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ . Powstała ona w wyniku reakcji perytektycznej zachodzącej pomiędzy fazą ciekłą a  $\text{LaNi}_5$  i jest stabilna do temperatury pokojowej. Rysunek 1 przedstawia diagram fazowy La – Ni uwzględniający wszystkie przedstawione informacje [12, 13].



Rysunek 1. Diagram fazowy układu La – Ni [13].

W najnowszej wersji binarnego układu La – Ni wskazuje na istnienie dziewięciu faz międzymetalicznych La<sub>3</sub>Ni, La<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>, LaNi, La<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>, La<sub>7</sub>Ni<sub>16</sub>, LaNi<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>, La<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub>, LaNi<sub>5</sub>, które występują w stanie równowagi. Faza LaNi<sub>5</sub>, LaNi, La<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>, La<sub>3</sub>Ni topią się w temperaturach topnienia odpowiednio 1357°C, 702°C, 537°C oraz 542°C. Pozostałe związki tworzą się w wyniku reakcji perytektycznych w temperaturach wynoszących 1003°C, 974°C, 811°C, 714°C, 688°C. Związek La<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> występuje w dwóch polimorficznych modyfikacjach pierwsza wysokotemperaturowa o strukturze romboedrycznej typu Gd<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> oraz niskotemperaturowej heksagonalnej strukturze typu Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> temperatura tej przemiany nie została jednak poznana. W binarnym układzie La – Ni występuje pięć eutektyków:

1. L ↔ LaNi<sub>5</sub> + (Ni) w temperaturze 1267°C, 91,6% at. Ni
2. L ↔ La<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub> + LaNi w temperaturze 674°C, 54,8% at. Ni
3. L ↔ La<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> + LaNi w temperaturze 516°C, 34,9% at. Ni
4. L ↔ La<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> + La<sub>3</sub>Ni w temperaturze 529°C, 25,2% at. Ni
5. L ↔ (βLa) + La<sub>3</sub>Ni w temperaturze 524°C, 20,1% at. Ni

Temperatury te różnią się jednak od siebie w zależności od różnych autorów przedstawiających swoje wyniki [13, 14].

Wszystkie określone fazy oraz przypisane im grupy przestrzenne i typy strukturalne zestawione zostały w tabeli 1.

Tabela 1. Dane krystalograficzne dla układu La-Ni [13].

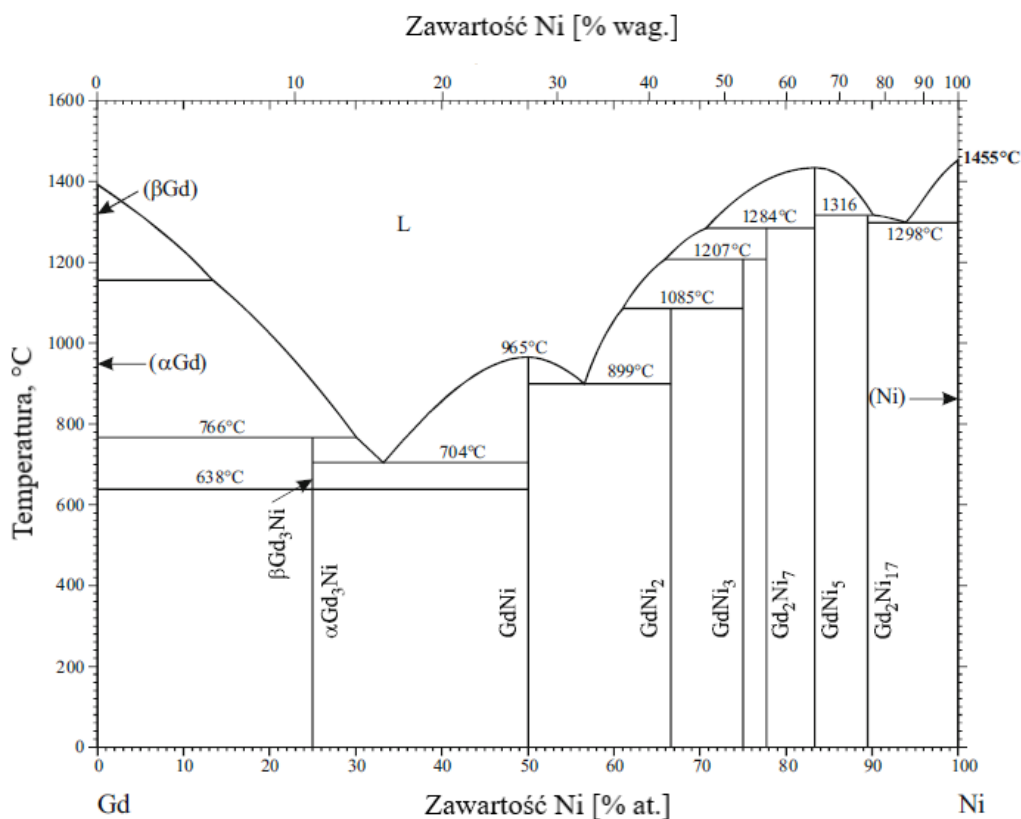
Faza	Symbol Pearsona	Grupa przestrzenna	Typ strukturalny	Stale sieciowe	Literatura
(γLa)	<i>cI2</i>	<i>Im</i> $\bar{3}m$	W	a=4.26 b=4.26 c=4.26	[13, 15]
(βLa)	<i>cF4</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	Cu	a=5.32 b=5.32 c=5.32	[13, 16]
(αLa)	<i>hP4</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	αLa	–	[13, 15]
La <sub>3</sub> Ni	<i>oP16</i>	<i>Pnma</i>	Fe <sub>3</sub> C	a=7,189(34) b=10,160(33) c=6,650(33)	[13, 17]
La <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>	<i>hP20</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mc</i>	Fe <sub>3</sub> Th <sub>7+</sub>	a=5,0842(2) b=5,0842 (2)	[13, 18]

				c=25,106 (1)	
LaNi	<i>oC8</i>	<i>Cmcm</i>	CrB	a=3,90 b=10,79 c=4,38	[13, 19]
La <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	<i>oC20</i>	<i>Cmca</i>	–	a=5,1138 b=9,7316 c=7,9075	[13, 20]
La <sub>7</sub> Ni <sub>16</sub>	<i>tI46</i>	<i>I42m</i>	–	a=7,355(1) b=7,355 c=14,51(1)	[13, 21]
LaNi <sub>3</sub>	<i>hR24</i>	<i>R3m</i>	PuNi <sub>3</sub>	a=5,0842(2) b=5,0842(2) c=25,106(1)	[13, 16]
La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	<i>hP36</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	a=5,0577(4) b=5,0577(4) c=24,733(22)	[13, 22]
La <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>	<i>hR72</i>	<i>R3m</i>	Pr <sub>5</sub> Co <sub>19</sub>	–	[13]
LaNi <sub>5</sub>	<i>hP6</i>	<i>P6/mmm</i>	CaCu <sub>5</sub>	a=4,8627 b=4,8627 c=3,8578	[13, 23]

## 2.2. Układ Gd-Ni

Diagram fazowy dla układu Gd-Ni został zbadany w roku 1961 przez Speddinga, Copelanda oraz Novy, wszystkie trzy diagramy wykazywały ogólną zgodność. Układ został ponownie doświadczalnie przebadany w roku 1986 przez Pan przy wykorzystaniu dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz różnicowej analizy termicznej (DTA) a następnie ponownie w roku 1991 przez Pan i Nash. Wykazano istnienie dziewięciu faz pośrednich: Gd<sub>3</sub>Ni, Gd<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, GdNi, GdNi<sub>2</sub>, GdNi<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>, GdNi<sub>4</sub>, GdNi<sub>5</sub>, Gd<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>. Związki GdNi oraz GdNi<sub>5</sub> topią się kongruentnie, pozostałe powstają natomiast w podczas reakcji perytektycznych. W roku 2012 po ponownych badaniach układu przez Xu otrzymano diagram fazowy widoczny na rysunku 2. Główna różnica w stosunku do diagramu z roku 1991 to brak faz Gd<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> oraz GdNi<sub>4</sub> [24, 25, 26, 27].





Rysunek 2. Diagram fazowy układu Gd-Ni [22].

W tabeli 2 zestawione zostały wszystkie dostępne dane krystalograficzne dla układu Gd-Ni, faza  $Gd_2Ni_{17}$  w zależności od temperatury przyjmuje dwie formy. W tabeli 3 przedstawione zostały wszystkie typy reakcji, które zachodzą w układzie Gd-Ni.

Tabela 2. Dane krystalograficzne układu Gd-Ni.

Faza	Symbol Pearsona	Typ strukturalny	Stałe sieciowe	Literatura
$\alpha$ -Gd <sup>d</sup>	hP2	Mg	a=3,631 b=3,631 c=5,777	[24, 15]
$\beta$ -Gd <sup>e</sup>	cI2	W	a=4,063 b=4,063 c=4,063	[24, 28]

Gd <sub>3</sub> Ni	oP16	Fe <sub>3</sub> C	a=6,983 b=9,950 c=6,427	[24, 29]
GdNi	oC8	CrB	a=3,778 b=10,365 c=4,221	[24, 30]
GdNi <sub>2</sub>	cF24	Cu <sub>2</sub> Mg	a=7,208 b=7,208 c=7,208	[24, 31]
GdNi <sub>3</sub>	hR24	PuNi <sub>3</sub>	a=4,99 b=4,99 c=24,54	[24, 32]
Gd <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	hP36	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> <sup>a</sup> Gd <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> <sup>b</sup>	a=7,201 b=7,201 c=7,201	[24, 33]
GdNi <sub>5</sub>	hR54	CaCu <sub>5</sub>	a=4,907(3) b=4,907(3) c=4,907(3)	[24, 34]
Gd <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	hP6	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	a=8,474 b=8,474 c=8,474	[24, 35]
Ni	hP38	Cu	a=3,5227 b=3,5227 c=3,5227	[24, 17]

<sup>a</sup> forma wysokotemperaturowa, <sup>b</sup> forma niskotemperaturowa, <sup>c</sup> temperatura w przedziale 1508K – 1586K, <sup>d</sup> temperatura poniżej 1508K

Tabela 3. Reakcje zachodzące w układzie Gd-Ni [24].

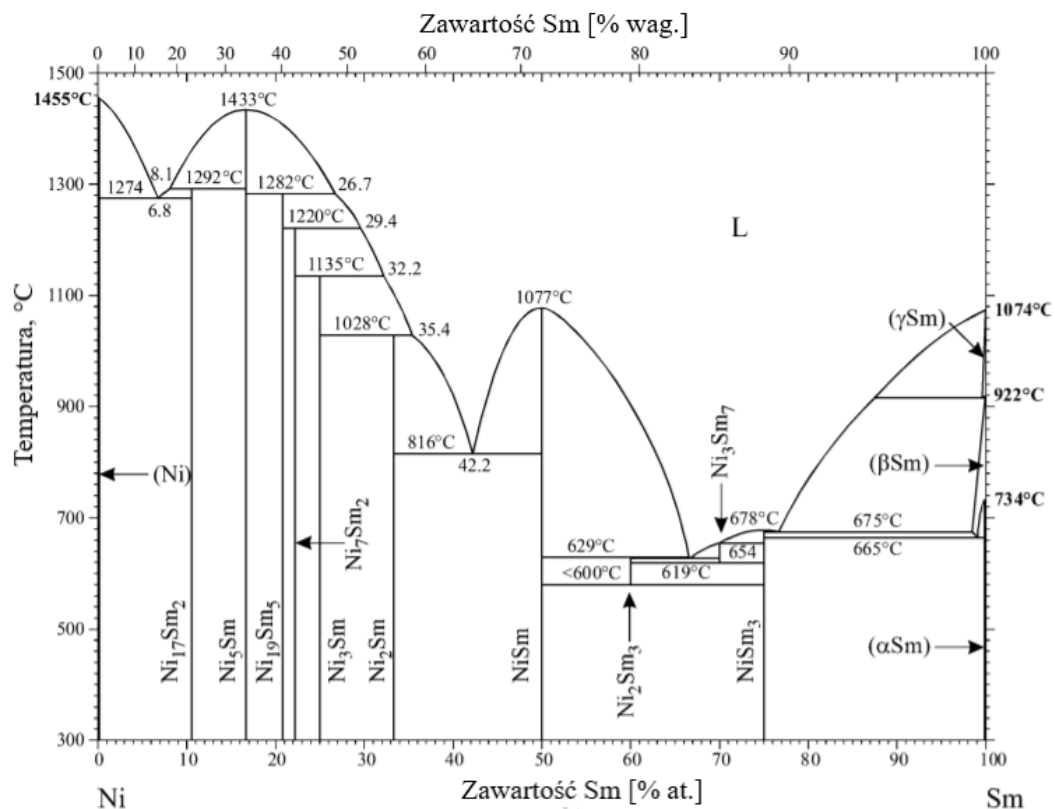
Reakcja	Typ reakcji	Temperatura [K]
$L + \alpha\text{-Gd} \leftrightarrow \text{Gd}_3\text{Ni}_{\text{HT}}$	Perytektyczna	1039
$\text{Gd}_3\text{Ni}_{\text{LT}} \leftrightarrow \text{Gd}_3\text{Ni}_{\text{HT}}$	Przejście alotropowe	911
$L \leftrightarrow \text{Gd}_3\text{Ni-HT} + \text{GdNi}$	Eutektyczna	977
$L \leftrightarrow \text{GdNi}$	Kongruentna	1238

$L \leftrightarrow \text{GdNi} + \text{GdNi}_2$	Eutektyczna	1172
$L + \text{GdNi}_3 \leftrightarrow \text{GdNi}_2$	Perytektyczna	1358
$L + \text{Gd}_2\text{Ni}_7 \leftrightarrow \text{GdNi}_3$	Perytektyczna	1481
$L + \text{GdNi}_5 \leftrightarrow \text{Gd}_2\text{Ni}_7$	Perytektyczna	1556
$L \leftrightarrow \text{GdNi}_5$	Kongruentna	1705
$L + \text{GdNi}_5 \leftrightarrow \text{Gd}_2\text{Ni}_{17}$	Perytektyczna	1589
$L \leftrightarrow \text{Gd}_2\text{Ni}_{17} + \text{Ni}$	Eutektyczna	1571

HT – forma wysokotemperaturowa, LT – forma niskotemperaturowa

### 2.3. Układ Sm-Ni

Po raz pierwszy układ Sm-Ni został doświadczalnie zbadany przez Pan i Cheng oraz Pan i Nash. Wyznaczony został diagram fazowy obejmujący cały zakres składu, przy wykorzystaniu technik dyfrakcji rentgenowskiej oraz różnicowej analizy termicznej [36]. Zidentyfikowanych zostało osiem faz pośrednich SmNi i SmNi<sub>5</sub>, dla których zachodzi topnienie kongruentne w 1079°C i 1430°C, a także Sm<sub>3</sub>Ni, SmNi<sub>2</sub>, SmNi<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>, Sm<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub>, Sm<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> powstające w wyniku reakcji perytektycznej [34, 37]. Przedstawiony na rysunku 3 diagram fazowy dla układu Sm-Ni powstał w wyniku połączenia obliczonego diagramu fazowego od 0 do 50% at. Sm przedstawionego w roku 1998 przez Su oraz współpracowników oraz doświadczalnego diagramu fazowego obejmującego obszar od 50 do 100% at. Sm otrzymanego w roku 2012 przez Borzone [34, 35].



Rysunek 3. Diagram fazowy układu Sm-Ni [35].

Dane krystalograficzne dotyczące układu Sm-Ni zostały przedstawione w tabeli 4. Faza Sm<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> została przebadana z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej, badanie wykazało istnienie sześciu struktur wielopostaciowych, które zostały przedstawione jako sekwencje ułożenia warstw typu Lavesa oraz warstw typu CaCu<sub>5</sub>. W literaturze brak jest natomiast danych dotyczących struktury krystalicznej związanej z fazą Sm<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> [33, 34].

Tabela 4.. Dane krystalograficzne układu Sm-Ni [33, 34, 35].

Faza	Symbol Pearsona	Grupa przestrzenna	Typ strukturalny	Stale sieciowe (Å)	Literatura
(Ni)	<i>cF4</i>	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>	Cu	a=3,5227 b=3,5227 c=3,5227	[33, 34, 35, 17]
Ni <sub>17</sub> Sm <sub>2</sub>	<i>hP38</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	Ni <sub>17</sub> Th <sub>2</sub>	a=8,38 b=8,38	[33, 34, 35, 36]

				c=8,105	
Ni <sub>5</sub> Sm	<i>hP6</i>	<i>P6/mmm</i>	CaCu <sub>5</sub>	a=4,926 b=4,926 c=3,980	[33, 34, 35, 37]
Ni <sub>7</sub> Sm <sub>2</sub>	<i>hP36</i> <i>hR54</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i> <i>R<math>\bar{3}m</math></i>	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> Co <sub>7</sub> Gd <sub>2</sub>	a=4,969 b=4,969 c=24,35	[33, 34, 35, 38]
Ni <sub>3</sub> Sm	<i>hR24</i>	<i>R<math>\bar{3}m</math></i>	PuNi <sub>3</sub>	a=5,00 b=5,00 c=24,59	[33, 34, 35, 39]
Ni <sub>2</sub> Sm	<i>cF24</i>	<i>Fd<math>\bar{3}m</math></i>	Cu <sub>2</sub> Mg	a=7,230 b=7,230 c=7,230	[33, 34, 35, 40]
NiSm	<i>oC8</i>	<i>Cmcm</i>	CrB	a=3,776(1) b=10,358(1) c=4,291(1)	[33, 34, 35, 41]
Ni <sub>2</sub> Sm <sub>3</sub>	–	–	–	–	[33, 34, 35]
Ni <sub>3</sub> Sm <sub>7</sub>	<i>hP20</i>	<i>P6<sub>3</sub>mc</i>	Fe <sub>3</sub> Th <sub>7</sub>	–	[33, 34, 35]
NiSm <sub>3</sub>	<i>Ci2</i>	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>	Fe <sub>3</sub> C	a=6,99 b=9,72 c=6,37	[33, 34, 35, 42]
( $\gamma$ Sm)	<i>cI2</i>	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>	W	–	[33, 34, 35]
( $\beta$ Sm)	<i>hP2</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	Mg	–	[33, 34, 35]
( $\alpha$ Sm)	<i>hR3</i>	<i>R<math>\bar{3}m</math></i>	$\alpha$ Sm	–	[33, 34, 35]

Przeprowadzone przez Borzone i współpracowników badania doświadczalne nad układem obejmujące skaningową kalorymetrię różnicową oraz dyfrakcję rentgenowską (XRD) pozwoliły na zaobserwowanie dwóch nowych faz: Sm<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> oraz Sm<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, które powstają w wyniku reakcji perytektycznej (Tabela 5) a rozpadają się eutektoidalnie w niskiej temperaturze [34, 43].

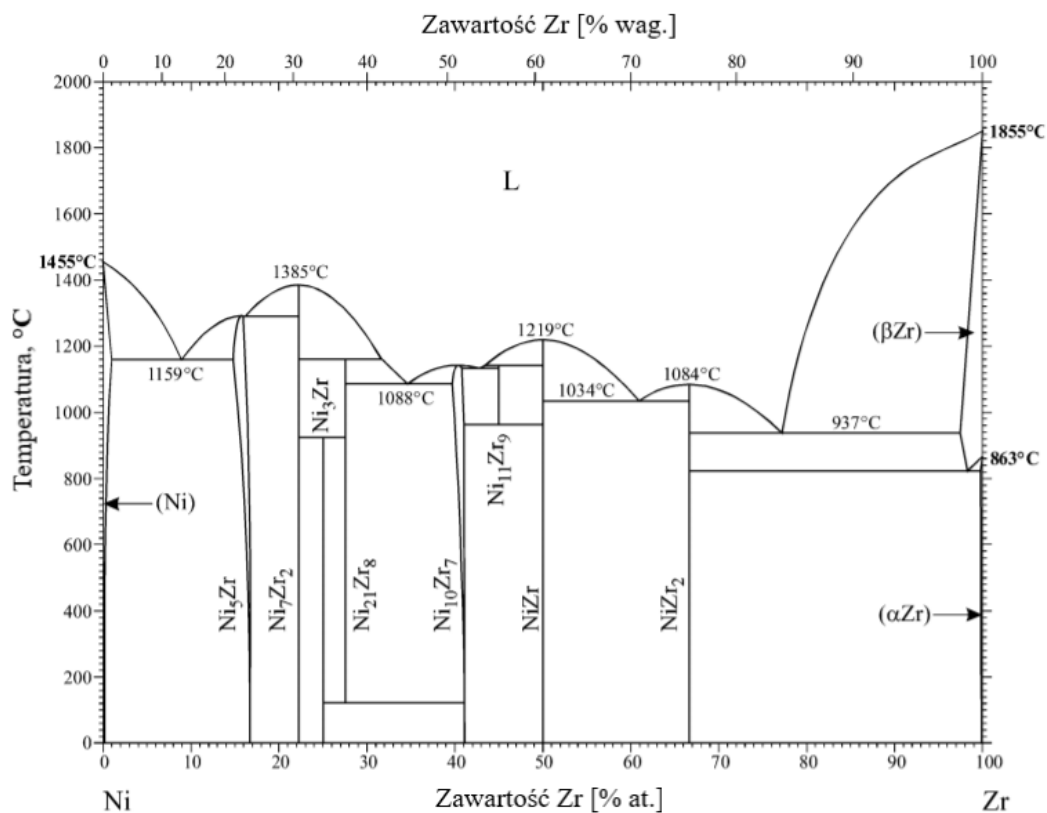
Tabela 5. Reakcje zachodzące w układzie Sm-Ni [33].

Reakcja	Typ reakcji	Temperatura [K]
$\text{Liq} \leftrightarrow \beta\text{-Sm} + \text{Sm}_3\text{Ni}$	Eutektyczna	948
$\text{Liq} \leftrightarrow \text{Sm}_3\text{Ni}$	Kongruentna	951
$\text{Liq} + \text{Sm}_3\text{Ni} \leftrightarrow \text{Sm}_7\text{Ni}_3$	Perytektyczna	927
$\text{Sm}_7\text{Ni}_3 \leftrightarrow \text{Sm}_3\text{Ni} + \text{Sm}_3\text{Ni}_2$	Eutektoidalna	892
$\text{Liq} \leftrightarrow \text{Sm}_7\text{Ni}_3 + \text{Sm}_3\text{Ni}_2$	Eutektyczna	900
$\text{Liq} + \text{SmNi} \leftrightarrow \text{Sm}_3\text{Ni}_2$	Perytektyczna	902
$\text{Sm}_3\text{Ni}_2 \leftrightarrow \text{Sm}_3\text{Ni} + \text{SmNi}$	Eutektoidalna	873
$\text{Liq} \leftrightarrow \text{SmNi}$	Kongruentna	1352
$\text{Liq} \leftrightarrow \text{SmNi} + \text{SmNi}_2$	Eutektyczna	1082
$\text{Liq} + \text{SmNi}_3 \leftrightarrow \text{SmNi}_2$	Perytektyczna	1304
$\text{Liq} + \text{Sm}_2\text{Ni}_7 \leftrightarrow \text{SmNi}_3$	Perytektyczna	1408
$\text{Liq} + \text{Sm}_5\text{Ni}_{19} \leftrightarrow \text{Sm}_2\text{Ni}_{17}$	Perytektyczna	1493
$\text{Liq} + \text{SmNi}_{15} \leftrightarrow \text{Sm}_5\text{Ni}_{19}$	Perytektyczna	1555
$\text{Liq} \leftrightarrow \text{SmNi}_5$	Kongruentna	1703
$\text{Liq} + \text{SmNi}_5 \leftrightarrow \text{Sm}_2\text{Ni}_{17}$	Perytektyczna	1561
$\text{Liq} \leftrightarrow \text{Fcc} + \text{Sm}_2\text{Ni}_{17}$	Eutektyczna	1553

#### 2.4. Układ Ni-Zr

Dwuskładnikowy układ Ni-Zr odznaczający się wysoką zdolnością do tworzenia szkła w wysokim zakresie stężeń jest jednym z najszerzej przebadanych. Przedstawiony w 1991 roku przez Nash oraz Jayanth diagram fazowy został w 2007 roku nieznacznie zmodyfikowany przez Okamoto na podstawie przeprowadzonych badań dyfrakcji rentgenowskiej. Rysunek 4 przedstawia wynik uzyskany przez Cacciamani obejmujący szerszy zakres

temperatur. Binarny układ Ni-Zr składa się z ośmiu faz pośrednich ( $\text{Ni}_5\text{Zr}$ ),  $\text{Ni}_7\text{Zr}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{Zr}$ ,  $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ ,  $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ ,  $\text{Ni}_{11}\text{Zr}_9$ ,  $\text{NiZr}$  oraz  $\text{NiZr}_2$  [44, 45].



Rysunek 4. Diagram fazowy układu Ni-Zr [35].

Tabela 6. Dane krystalograficzne układu Ni-Zr.

Faza	Symbol Pearsona	Grupa przestrzenna	Typ strukturalny	Stale sieciowe	Literatura
(Ni)	<i>cF4</i>	<i>Fm3m</i>	Cu	a=3,5227 b=3,5227 c=3,5227	[17, 45, 46, 47]
$\text{Ni}_5\text{Zr}$	<i>cF24</i>	<i>F43m</i>	AuBes	a=6,7064	[45, 46, 47]
$\text{Ni}_7\text{Zr}_2$	<i>mC36</i>	<i>C2/m</i>	–	a=4,7217 b=8,171 c=12,1434	[45, 46, 47]

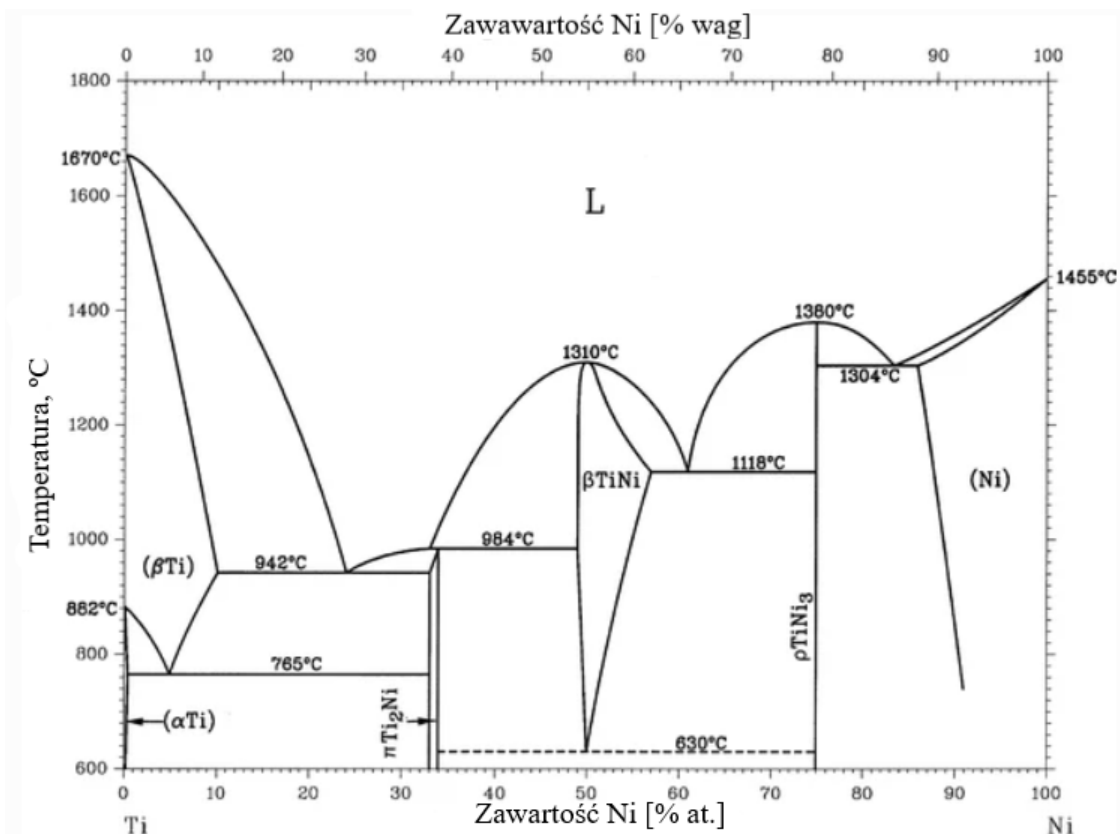
Ni <sub>3</sub> Zr	<i>hP8</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	Ni <sub>3</sub> Sn	a=5,327 c=4,321	[45, 46, 47]
Ni <sub>21</sub> Zr <sub>8</sub>	(b)	<i>P-1</i>	Hf <sub>8</sub> Ni <sub>21</sub>	a=6,4758 b=8,056 c=8,5805	[45, 46, 47]
Ni <sub>10</sub> Zr <sub>7</sub>	<i>oC68</i>	<i>Aba2</i>	–	a=9,2115 b=9,1568 c=12,3866	[45, 46, 47]
Ni <sub>11</sub> Zr <sub>9</sub>	<i>tI40</i>	<i>I4/m</i>	–	a=9,880 c=6,61	[45, 46, 47]
NiZr	<i>oC8</i>	<i>Cmcm</i>	CrB	a=3,2688 b=9,9374 c=4,1015	[45, 46, 47]
NiZr <sub>2</sub>	<i>tI12</i>	<i>I4/mcm</i>	Al <sub>2</sub> Cu	a=6,5271 c=5,297	[45, 46, 47]
(βZr)	<i>cI2</i>	<i>Im3m</i>	W	a=3,609	[45, 46, 47]
(αZr)	<i>hP2</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	Mg	a=3,2332 c=5,1466	[45, 46, 47]



## 2.5. Układ Ni-Ti

Diagram fazowy układu Ni-Ti został przyjęty w roku 1990. Udowodniono w nim, iż dochodzi do rozpadu wysokotemperaturowej fazy NiTi na  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  oraz  $\text{Ni}_2\text{Ti}$  w temperaturze wynoszącej w przybliżeniu  $630^\circ\text{C}$  w czasie przebiegu reakcji eutektoidalnej. W wyniku charakterystycznej dla stopów zawierających w swoim składzie tytan forma martenzytyczna NiTi w temperaturze pokojowej została zgłoszona w roku 1981 przez M. Michal i R. Sinclaira następnie potwierdzona przez innych naukowców w roku 2007.

W roku 1981 [48] określona została struktura krystaliczna niskotemperaturowej fazy dla międzymetalicznego związku TiNi na podstawie danych obejmujących proszkową dyfrakcję rentgenowską oraz dyfrakcję elektronową (Tabela 7). W roku 2007 istnienie tej martenzytycznej formy zostało potwierdzone przez innych badaczy [49]. Przedstawiony na rysunku 5 diagram fazowy Ni-Ti został opisany na podstawie badań przeprowadzonych przez Murraya [50].



Rysunek 5. Diagram fazowy układu Ni-Ti [50].

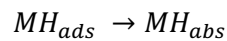
W przedstawionym diagramie występują trzy fazy pośrednie  $Ti_3Ni$  ( $\rho$ ),  $TiNi$  ( $\beta$ ) oraz  $Ti_2Ni$  ( $\pi$ ), z których fazy  $\rho$  oraz  $\beta$  ulegają kongruentnemu topnieniu odpowiednio w temperaturze  $1380^\circ C$  oraz  $1310^\circ C$ . W temperaturze  $630^\circ C$  prawdopodobnie zachodzi przemiana eutektoidalna o czym świadczy linia przerywana.

Tabela 7. Dane krystalograficzne układu Ni-Ti.

Faza	Symbol Pearsona	Grupa przestrzenna	Typ strukturalny	Stale sieciowe	Literatura
(Ni)	<i>cF4</i>	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>	Cu	–	[17]
$Ti_3Ni$	<i>hP16</i>	<i>P6<math>_3/mmc</math></i>	$Ti_3Ni$	–	[51]
$\beta TiNi$	<i>cP2</i>	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>	CsCl	–	[51]
$\alpha TiNi$	<i>mP4</i>	<i>P12<math>_1/m1</math></i>	$TiNi$	–	[51]
$Ti_2Ni$	<i>cF96</i>	<i>Fd<math>\bar{3}m</math></i>	–	a=11,307 b=11,307 c=11,307	[51]
$\beta Ti$	<i>cI2</i>	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>	W	–	[51]
$\alpha Ti$	<i>hP2</i>	<i>P6<math>_3/mmc</math></i>	Mg	–	[51]

### 3. Magazynowanie wodoru

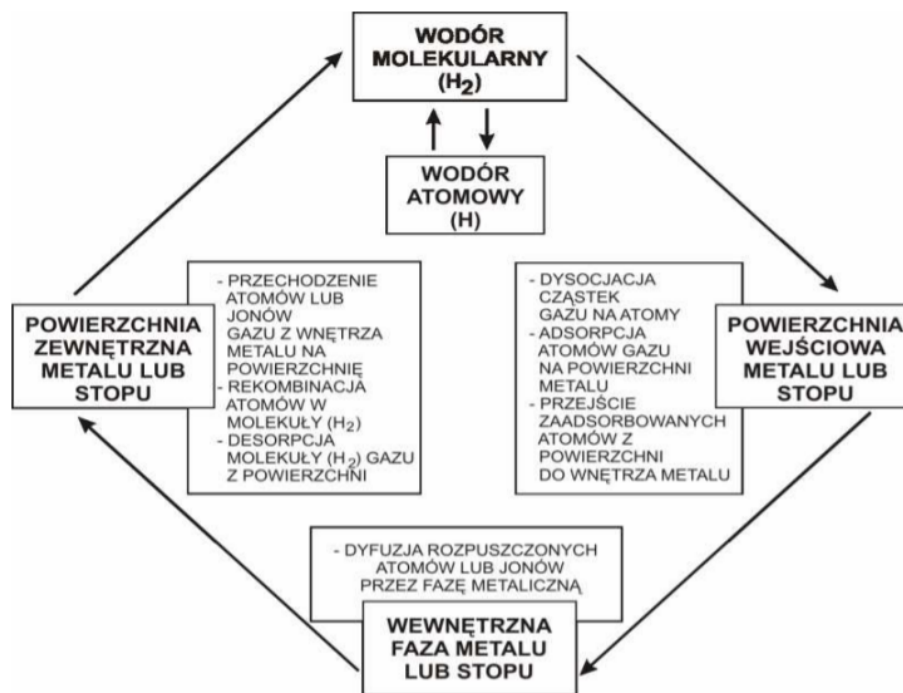
Trudno o przykład substancji prostszej niż wodór należy on do najbardziej rozpowszechnionych w przyrodzie pierwiastków. Problem stanowi jednak jego przechowywanie, ze względu na bardzo mały ciężar właściwy magazynowanie go w warunkach normalnych prowadziło do uzyskania bardzo małej energii właściwej. W postaci trwałych cząsteczek dwuatomowych wodór występuje w stanie wolnym. Proces dysocjacji na atomy należy do procesów silnie endotermicznych, co sprawia, iż w niskich temperaturach wodór jest mało aktywny. Jednym z podstawowych założeń pozwalających na przenikanie wodoru do wnętrza stopu czy też metalu, jest fakt, iż musi on zostać zaadsorbowany na jego powierzchni. Najogólniej proces ten można przedstawić za pomocą poniższej reakcji:



gdzie:  $MH_{ads}$  – atom wodoru, który został zaadsorbowany na powierzchni metalu,  $MH_{abs}$  – atom zaabsorbowany pod powierzchnią metalu.

Atomy wodoru zaadsorbowane pod powierzchnią metalu czy też stopu dyfunduje do wnętrza struktury, gdzie może on zostać odwracanie czy też nieodwracalnie pułapkowany w wyniku oddziaływania w strukturze. Wolne atomy wodoru po pewnym czasie przemieszczają się w kierunku powierzchni zewnętrznej, gdzie najczęściej dochodzi do ich rekombinacji

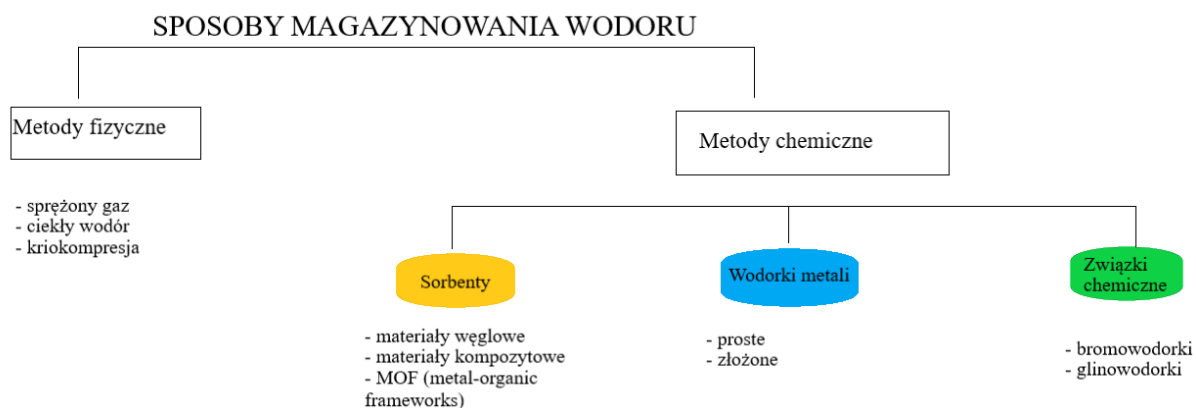
a następnie desorpcji. Na poniższym rysunku (Rysunek 6) przedstawiony został opisany powyżej proces [52].



Rysunek 6. Schemat wnikania wodoru do wnętrza metali i stopów [27].

Można wyodrębnić dwa podstawowe rodzaje magazynowania wodoru (Rysunek 7):

- metody fizyczne takie jak zbiorniki posiadające adsorbenty, zbiorniki ciśnieniowe oraz kriogeniczne na ciekły wodór - metody chemiczne oparte na procesach fizysorpcji oraz chemisorpcji, czyli przechowywanie w magazynach takich jak adsorbenty, wodorki metali, materiały organiczne, związki chemiczne, wodorki kompleksowe.



Rysunek 7. Sposoby magazynowania wodoru (na podstawie [53]).

### 3.1. Metody fizyczne przechowywania wodoru

Najpowszechniej stosowaną metodą przechowywania wodoru jest magazynowanie w postaci sprężonego gazu. Ze względu na właściwości materiałów oraz koszty eksploatacji, duże ilości gazowego wodoru nie mogą być przechowywane pod ciśnieniem przekraczającym 100 barów dla zbiorników naziemnych oraz 200 barów w zbiornikach podziemnych. Ciśnienia magazynowania są ograniczone, co ma także wpływ na osiągalne gęstości magazynowania i tak przy ciśnieniu 100 barów oraz temperaturze 20°C gęstość gazowego wodoru wynosi ok. 7,8 kg/m<sup>3</sup>. Niska gęstość wodoru prowadzi do dużych objętości magazynowych a tym samym wpływa na wysokość kosztów eksploatacji [54].

Wodór przechowywać można także w postaci ciekłej, w ten sposób w znaczący sposób można wpłynąć na jego gęstość. Skraplanie powoduje, iż wysokie gęstości magazynowania tego gazu są możliwe do osiągnięcia przy ciśnieniu atmosferycznym: gęstość nasyconego ciekłego wodoru przy ciśnieniu 1 bara wynosi 70 kg/m<sup>3</sup>. Główną wadą związaną z przechowywaniem ciekłego wodoru jest niezwykle energochłonny proces skraplania. Dwa podstawowe powody, poprzez które skraplanie wodoru wymaga dużych nakładów energii to: niska temperatura wrzenia wodoru (-253°C przy ciśnieniu 1 bara) oraz fakt, iż wodór nie ulega schłodzeniu w temperaturze powyżej -73°C. Po skropleniu wodór należy przechowywać w sposób tak, aby jak najbardziej zminimalizować jego parowanie. Zaletą przechowywania wodoru w postaci ciekłej jest fakt, iż zajmuje on znacznie mniej miejsca. Wodór przeprowadzony do stanu ciekłego przechowywany jest w specjalnie przeznaczonych do tego zbiornikach, które są najczęściej dwuścienne, a między ściankami panuje wysoka próżnia, która minimalizuje wymianę ciepła. Przestrzeń ta zawiera materiały dodatkowe, których zadaniem jest ochrona przed przenikaniem ciepła przez promieniowanie [53, 54].

Przechowywanie wodoru jako sprężonego gazu wymaga zastosowania zbiorników o dużej objętości, natomiast magazynowanie w postaci ciekłej może powodować utratę gazu poprzez jego parowanie, prowadząc tym samym do utraty wodoru. W związku badania nad fizycznym przechowywaniem wodoru koncentrują się nad kriokompresją wodoru, czyli na metodzie łączącej kompresję oraz przechowywanie kriogeniczne. Metoda ta pozwala magazynować wodór w zbiornikach kriogenicznych, które są odporne na wysokie ciśnienie. Dzięki zastosowaniu tego systemu istnieje możliwość przechowywania schłodzonego sprężonego wodoru co znacząco wpływa na pojemność zbiornika, a także na jego potencjał do przechowywania wodoru pod wysokim ciśnieniem, wpływając tym samym na zmniejszenie strat związanych z jego parowaniem [53, 55, 56].

Magazynowanie wodoru poprzez adsorpcję wykorzystuje fizyczne wiązanie van der Waalsa między wodorem cząsteczkowym a materiałem o dużej powierzchni właściwej. Ze względu na słabość tego wiązania, uzyskanie znaczącej gęstości magazynowania wodoru za pomocą adsorpcji jest możliwe przy zastosowaniu niskich temperatur i podwyższonego ciśnienia. Do magazynowania wodoru przy wykorzystaniu adsorbentów wykorzystywane są między innymi materiały węglowe, porowate materiały polimerowe, zeolity. W przypadku tych materiałów doświadczenia w zakresie magazynowania wodoru są stosunkowo niewielkie, w większości oparte tylko na skali badań laboratoryjnych. Najbardziej obiecujące z nich, czyli niektóre węgle aktywne oraz struktury metaloorganiczne osiągnęły adsorpcję wodoru na poziomie 8-10% (mas.) wodoru w temperaturze  $-196^{\circ}\text{C}$ . Niska gęstość większości zastosowanych adsorbentów oraz konieczność zastosowania dodatków wpływających na efektywne przewodnictwo cieplne wpływa na objętościową gęstość magazynowania wodoru. Osiągnięcie zdolności magazynowania wodoru przekraczającej 40-50 kg/m na poziomie zbiorników w temperaturze  $-196^{\circ}\text{C}$  jest trudne przy wykorzystaniu badanych obecnie materiałów [54].

### **3.2. Metody chemiczne przechowywania wodoru**

Magazynowanie wodoru w postaci wodorków metali jest przedmiotem badań w ciągu ostatnich 30 lat. Istnieje wiele rodzajów wodorków, które absorbują i desorbują na swojej powierzchni wodór w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym. Przechowywanie w postaci wodorków można przeprowadzać w umiarkowanych temperaturach i ciśnieniu co wyróżnia tę metodę na tle pozostałych. Wodorki metali wykazują się wyższą gęstością objętościową energii w porównaniu do ciekłego wodoru. Na bazie np. magnezu, aluminium, metali ziem rzadkich adsorbują wodór w swojej strukturze. Tworzenie wodorku metali polega na adhezji gazowego wodoru na powierzchni metali a następnie przenikaniu do wewnętrznej struktury metali atomów wodoru. Wodór jest składowany pośród sieci krystalicznej atomów metali. Podczas reakcji powstawania wodorków następuje wydzielanie dużej ilości ciepła. Uwolnienie z sieci krystalicznej wodoru dokonuje się przy odpowiednim ciśnieniu i temperaturze w zależności od zastosowanej technologii. Istotną wadą tej metody jest duży ciężar właściwy oraz ceny materiałów, problem stanowi także długi czas potrzebny do napełnienia. W wodorkach masa wodoru nie przekracza 5% wag. Wodorki metali muszą spełniać następujące kryteria:

- łatwość uwalniania wodoru przy niewielkim nakładzie energii,
- zdolność do przechowywania znacznych ilości wodoru w przeliczeniu na jednostkę masy oraz objętości,
- brak emisji dużych ilości ciepła podczas tworzenia wodorków oraz w momencie wprowadzania i uwalniania wodoru,
- długoterminowa stabilność w obecności tlenu i wysokiej wilgotności,
- niska cena, bezpieczeństwo w czasie procesu wprowadzania a następnie uwalniania wodoru.

Wodór jest chemicznie powiązany z wodorkami metali, wiązania występujące pomiędzy nimi są dużo silniejsze niż wiązania fizyczne, które są związane z adsorpcją wodoru. Do uwolnienia chemicznie związanego wodoru potrzeba jest znacznie więcej energii, silniejsze wiązania pozwalają na zmagazynowanie wodoru o większej gęstości nawet w warunkach otoczenia.

Uwolnienie wodoru z wodorków metali jest możliwe do osiągnięcia na dwa podstawowe sposoby: poprzez ogrzewanie lub w reakcji z wodą. Są to dwie zupełnie różne metody, termoliza jest procesem endotermicznym i odwracalnym w niektórych przypadkach, natomiast hydroliza jest egzotermiczna i nieodwracalna. Termoliza wymaga podwyższonej temperatury natomiast hydroliza może zachodzić w temperaturze pokojowej. Najczęściej wodór jest magazynowany w postaci związków chemicznych takich jak  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{KH}$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ . Uwalnianie wodoru z powyższych związków zachodzi w wyniku działania wodą lub alkoholami. Powszechnie wykorzystywanym związkiem jest borowodorek sodu, z którego uwalnianie wodoru zachodzi w czasie procesu kontrolowanej egzotermicznej hydrolizy w temperaturze pokojowej. Ilość wodoru powstała w tym procesie może wynosić 10.6% m/m [53, 54, 55, 56, 57].

W dalszym ciągu prowadzone są badania nad znalezieniem wydajniejszych metod przechowywania wodoru. Jedną z nowocześniejszych metod jest magazynowanie tego gazu w nanorurkach węglowych. Przechowywanie wodoru, zarówno cząsteczkowego jak i atomowego w tych materiałach odbywa się na drodze zachodzących reakcji elektrochemicznych, oraz adsorpcji na powierzchni ciał stałych zachodzącej wskutek oddziaływania sił van der Waalsa. Desorpcja z materiałów węglowych zachodzi po dostarczeniu do układu odpowiednich ilości energii cieplnej. Nanorurki umożliwiają uzyskania

udziału masowego wodoru równego ok. 11%. W przedstawionej poniżej tabeli 8 podsumowane zostały metody magazynowania wodoru [53, 54, 55].

Tabela 8. Zalety i wady różnych sposobów magazynowania wodoru [53].

<b>Sposób magazynowania wodoru</b>	<b>Zalety</b>	<b>Wady</b>
Sprężony wodór	Dostępny na rynku	Niska pojemność objętościowa Wysoka energia sprężania
Ciekły wodór	Dostępny na rynku	Starta wodoru Kwestia bezpieczeństwa Wysoka energia skraplania Zarządzanie ciepłem w celu ograniczenia zjawiska boil-off
Krio-kompresja	Duża wydajność objętościowa	Wysoka energia skraplania/sprężania
Wodorki metali	Proces odwracalny	Niska pojemność grawimetryczna/ objętościowa Wysoka temperatura potrzebna do uwalniania wodoru
Adsorbenty	Proces odwracalny	Niska gęstość objętościowa Utrata użytecznego wodoru Niska temperatura pracy dla absorpcji wodoru
Związki chemiczne	Dobra pojemność wolumetryczna Odpowiednia temperatura pracy	Wymagane zarządzanie ciepłem



#### 4. Wodorki na bazie związków międzymetalicznych

Wodorki metali cieszą się coraz większym zainteresowaniem zarówno naukowym jak również technologicznym, co jest związane z ich wykorzystywaniem w magazynowaniu wodoru w ogniwach oraz w elektrodach wielokrotnego ładowania. Pojemność właściwa oraz energia właściwa wodorków wykorzystywanych w materiałach elektrodowych w bardzo dużym stopniu jest zależna od struktury krystalicznej oraz ich składu chemicznego. Jedną z grup cieszących się w ostatnich latach bardzo dużym zainteresowaniem ze względu na różnorodne zastosowanie w rozwoju stopów metali zdolnych do pochłaniania wodoru są związki międzymetaliczne. Właściwości związków międzymetalicznych są w dużej mierze zdefiniowane przez oddziaływania zachodzące pomiędzy międzywęzłowymi atomami wodoru a atomami metalu, dlatego w tak dużej mierze są zależne od struktury krystalicznej [58, 59]. Do najbardziej rozpowszechnionych typów stopów należą:  $AB_5$ ,  $AB_2$ ,  $A_2B$ ,  $AB$ . A reprezentuje pierwiastek metaliczny o silnym powinowactwie do wodoru, natomiast B to pierwiastek metaliczny o słabym powinowactwie do wodoru. Związki międzymetaliczne utworzone z tych dwóch pierwiastków są zdolne do odwracalnej absorpcji wodoru [58, 59, 60, 61].

Najpowszechniej wykorzystywanym wodorkiem jest  $LaNi_5H_x$ . Jest to związek, który został najdokładniej przebadany.

Poniżej opisane podstawowe układy La-Ni-H, Ti-Ni-H oraz Zr-Ni-H w których tworzą się wodorki  $AB_5$ ,  $AB_2$ ,  $A_2B$ ,  $AB$ .

##### 4.1. Układ La-Ni-H

Związki międzymetaliczne typu  $AB_5$  składają się najczęściej z metali ziem rzadkich oraz metali d-elektronowych. Cieszą się one dużym zainteresowaniem ze względu na zdolność do magazynowania wodoru. Są to związki o strukturze  $CaCu_5$ , cechują się wysoką zdolnością do absorpcji/desorpcji wodoru, dobrymi zdolnościami cyklicznymi, niskim ciśnieniem równowagowym, szybką kinetyką. Jednak heksagonalna struktura typu  $CaCu_5$  ma duży wpływ na grawimetryczną zdolność magazynowania wodoru w wodorkach międzymetalicznych powstałych z tych związków i wynosi 1,5% [58, 60, 61].

Głównym przykładem stopu typu  $AB_5$  jest związek  $LaNi_5$ , jest on najszerzej przebadanym związkiem, jednak posiada niską grawimetryczną zdolność do magazynowania wodoru. W związku z tym opracowywane są inne materiały, w celu poprawy tego zjawiska. Jest to możliwe do osiągnięcia poprzez częściowe zastąpienie lantanu lub niklu innymi

pierwiastkami co w znaczącym stopniu wpłynąć może na szereg właściwości. Częściowe zastąpienie niklu zmienia ciśnienie równowagowe wodorków, zmniejsza degradację w czasie cyklicznych zmian ciśnienia oraz poprawia ich odporność termiczną. W stopie typu AB<sub>5</sub> zarówno La jak i Ni mogą zostać zastąpione innymi pierwiastkami, dla La mogą to być Mn, Ce, Pr, Zr, Hf, w przypadku Ni są to: Al, Mn, Si, Zn, Cr, Fe, Cu, Co. Zmiany te mają na celu między innymi wpływ na zdolność magazynowania wodoru, odporność na korozję oraz stabilność fazy wodorkowej. Po raz pierwszy elektroda na bazie LaNi<sub>5</sub> została wykorzystana w niskociśnieniowym ogniwie wodorkowym w roku 1974 przez Dunlopa i Stockela [58, 61, 62].

#### 4.1.1. LaNi<sub>5</sub>H<sub>x</sub> (*P6/mmm*)

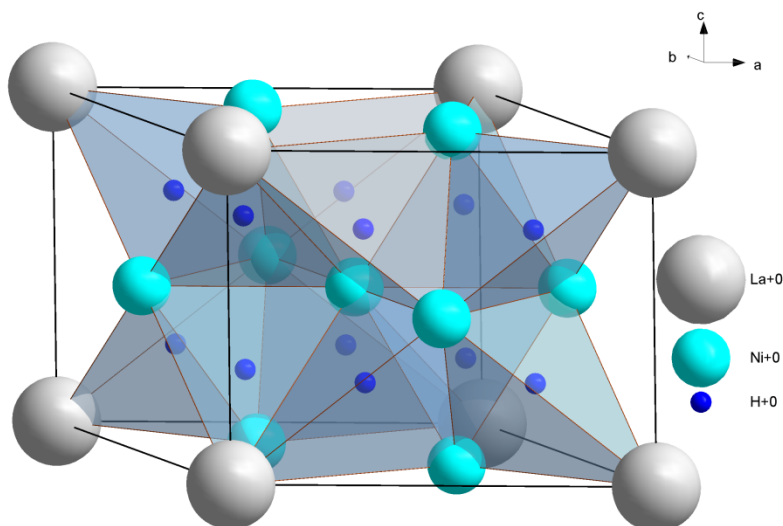
Układ LaNi<sub>5-x</sub>Ni należący do grupy przestrzennej *P6/mmm*, charakteryzuje się układem heksagonalnym złożonym z sześciokątnej macierzy atomów La wraz z atomami Ni (3g – notacja Wyckoffa dla oznaczenia pozycji atomów), trygonalnie otoczona atomami La (Rysunek 8). Warstwa dla  $z=1/2$  składa się całkowicie z atomów Ni (2c) uzyskanych z warstwy blisko upakowanej poprzez usunięcie atomów leżących na atomami La w warstwie  $z=0$ . Dla układu LaNi<sub>5-x</sub>Ni należącego do *P6/mmm*, mogłyby być zlokalizowane w każdej z pozycji międzywęzłowych, które zostały przedstawione w tabeli 10. Istnieje także możliwość, iż kilka pozycji pozostaje jednocześnie zajętych. W tabeli 9 zebrane zostały dane [63].

Tabela 9. Dane dotyczące struktury układu H<sub>6</sub>LaNi<sub>5</sub>.

<b>Wzór sumaryczny</b>	H <sub>6</sub> LaNi <sub>5</sub>
<b>Waga</b>	–
<b>Układ krystalograficzny</b>	heksagonalny
<b>Grupa przestrzenna</b>	<i>P6/mmm</i> (191)
<b>Stałe sieciowe</b>	a= 5.4400 Å c= 4.3080 Å
<b>Objętość komórki</b>	110.41 Å <sup>3</sup>

Tabela 10. Dane strukturalne układu  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Ni}$  -  $P6/mmm$ .

Parametry atomów							
Atom	Ox	Symbol Wyckoffa	Pozycja	S.O.F.	x/a	y/b	z/c
La1	0	1a	6/mmm	–	0	0	0
Ni1	0	2c	-6m2	–	1/3	2/3	0
Ni2	0	3g	Mmm	–	1/2	0	1/2
H1	0	12o	.m.	0.5	0.20000	0.40000	0.27000

Rysunek 8. Struktura krystaliczna związku  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Ni}$  -  $P6/mmm$ .

#### 4.1.2. $\text{LaNi}_5\text{H}_x$ ( $P6_3mc$ )

Dla układu  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Ni}$  należącego do grupy przestrzennej  $P6_3mc$  atomy La rozmieszczone są w pozycji 2a w punkcie  $(0, 0, z)$ . Atomy Ni rozmieszczone są w trzech nierównoważnych pozycjach: Ni1 w sześciokrotnym położeniu 6c przy  $(x, y, z)$  oraz Ni2(3) w dwukrotnym położeniu 2b w  $(1/3, 2/3, z)$ . Obecnych jest czternaście atomów wodoru rozmieszczonych

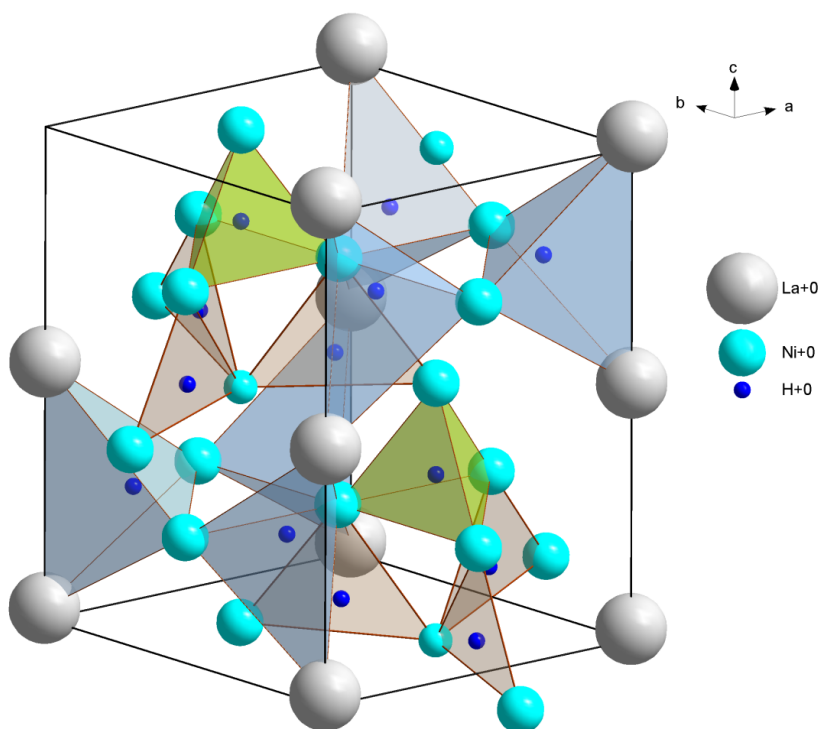
w trzech różnych miejscach krystalograficznych: 6c (H1) z otoczeniem oktaedrycznym (2La-2Ni1-Ni2-Ni3) oraz 2b (H2) i 6c (H3) z otoczeniem tetraedrycznym odpowiednio: 3Ni1-Ni2 oraz 2La-2Ni1 (Rysunek 9). Dane dotyczące opisanego powyżej układu zebrane zostały w tabelach 11 oraz 12 [64].

Tabela 11. Dane dotyczące struktury układu LaNi<sub>5</sub>H<sub>7</sub>.

<b>Wzór sumaryczny</b>	LaNi <sub>5</sub> H <sub>7</sub>
<b>Waga</b>	439.411 g/mol
<b>Układ krystalograficzny</b>	heksagonalny
<b>Grupa przestrzenna</b>	<i>P6<sub>3</sub>mc</i> (186)
<b>Stałe sieciowe</b>	a= 5.3630 Å c= 8.7230 Å
<b>Objętość komórki</b>	217.28 Å <sup>3</sup>
<b>Z</b>	2
<b>Obliczona objętość</b>	6.71602 g/cm <sup>3</sup>

Tabela 12. Dane dotyczące parametrów atomów układu LaNi<sub>5-x</sub>Ni - P6<sub>3mc</sub>.

Parametry atomów								
Atom	Ox	Symbol Wyckoffa	Pozycja	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U° [Å <sup>2</sup> ]
La1	0	2a	3m.	–	0	0	0.02290	–
Ni1	0	2b	3m.	–	1/3	2/3	0.00770	–
Ni2	0	2b	3m.	–	1/3	2/3	0.48540	–
Ni3	0	6c	.m.	–	0.49950	0.50050	0.25420	–
H1	0	2b	3m.	–	1/3	2/3	0.82210	–
H2	0	6c	.m.	–	0.15080	0.84920	0.27610	–
H3	0	6c	.m.	–	0.50580	0.49420	0.06300	–

Rysunek 9. Struktura krystaliczna związku  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Ni}$  -  $P6_{3mc}$ .

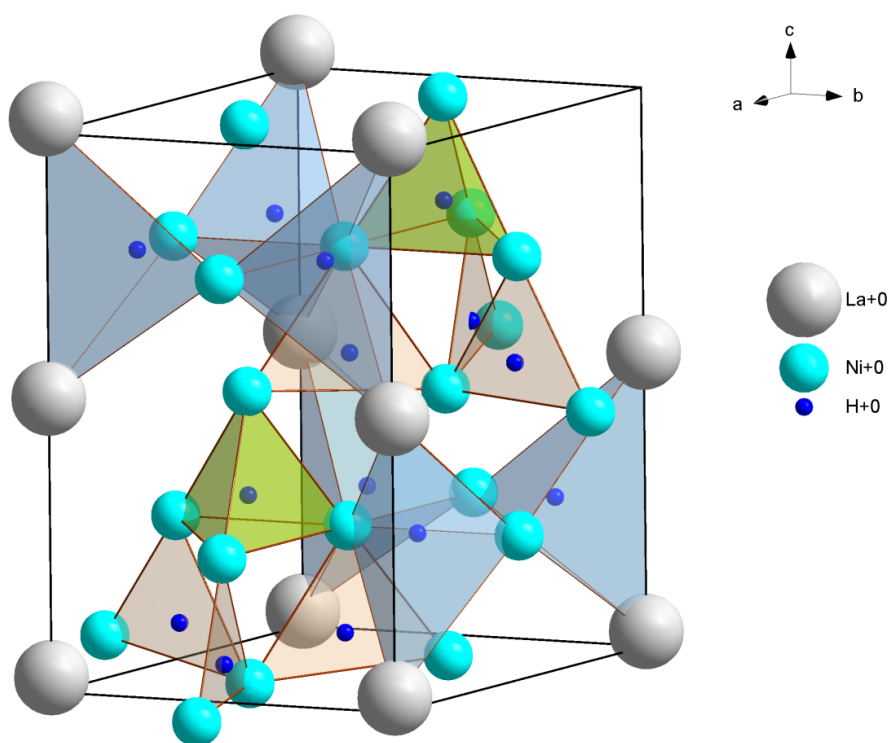
#### 4.1.3. $\text{LaNi}_5\text{H}_x$ ( $P3_1c$ )

Tabela 13. Dane dotyczące struktury układu  $\text{LaNi}_5\text{H}_7$ .

Wzór sumaryczny	$\text{LaNi}_5\text{H}_7$
Waga	439.411 g/mol
Układ krystalograficzny	trygonalny
Grupa przestrzenna	$P 3_1c$ (186)
Stałe sieciowe	$a = 5.3620 \text{ \AA}$ $c = 8.7250 \text{ \AA}$
Cel ratio / wskaźnik komórek	$a/b = 1.0000$ $b/c = 0.6146$ $c/a = 1.6272$
Objętość komórki	$217.24 \text{ \AA}^3$
<b>Z</b>	2
Obliczona objętość	$6.71698 \text{ g/cm}^3$

Tabela 14. Dane dotyczące parametrów atomów układu  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Ni} - \text{P3}_{1c}$ .

Parametry atomów								
Atom	Ox	Symbol Wyckoffa	Pozycja	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	$U^\circ [\text{Å}^2]$
La1	0	2a	3..	–	0	0	0.02620	–
Ni1	0	2b	3..	–	1/3	2/3	0.01070	–
Ni2	0	2b	3..	–	1/3	2/3	0.48810	–
Ni3	0	6c	1	–	0.49970	0.99910	0.25700	–
H1	0	2b	3..	–	1/3	2/3	0.82510	–
H2	0	6c	1	–	0.15080	0.30180	0.27930	–
H3	0	6c	1	–	0.50650	0.01180	0.06580	–

Rysunek 10. Struktura krystalograficzna układu  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Ni}$  -  $P3_1c$ .

#### 4.2. Układy Ti-Ni-H oraz Zr-Ni-H

Stopy typu  $\text{AB}_2$  przynależą do dużej i szeroko przebadanej grupy stopów typu Laves'a. W stopach typu  $\text{AB}_2$  metal A jest reprezentowany najczęściej przez Ti, Zr, Ta, Hf, natomiast pierwiastki B to metale przejściowe, do których należą: Fe, Co, Ni, Mn, Cr, V, są znane od lat 80. Stopy typu  $\text{AB}_2$  na bazie cyrkonu przejawiają powolną kinetykę absorpcji wodoru, natomiast metale ziem rzadkich dodane do nich mają wpływ na poprawę ich właściwości aktywacyjnych [63, 64]. W przeciwieństwie do stopów typu  $\text{AB}_5$ , stopy typu  $\text{AB}_2$  wykazują większą zdolność do tworzenia nowych faz przy wysokich ciśnieniach.

Stopy typu AB są jednymi z najbardziej pożądanymi materiałów w rozwoju wodorków międzymetalicznych ze względu na ich niską masę molową oraz wysoką wydajność wagową. Najbardziej znanym stopem z tej klasy jest związek TiFe, o strukturze kubicznej sześciennej typu CsCl. W porównaniu do stopu  $\text{LaNi}_5$  jest on niedrogi, jednak charakteryzuje się słabą kinetyką absorpcji/desorpcji oraz niską zdolnością magazynowania wodoru

(mniej niż 2% mas.). Związek międzymetaliczny TiFe krystalizuje w wyżej wspomnianej strukturze CsCl, jego zastosowanie jest ograniczone ze względu na wspomniane wady, prowadzone były prace eksperymentalne w celu ich poprawy. Większość z nich dotyczyła zastąpienia jednego z dwóch pierwiastków. Wymiana części atomów żelaza w związku TiFe poprzez pierwiastki takie jak na przykład mangan, nikiel, chrom, wanad itp. wpłynęła na obniżenie ciśnienia równowagowego [58, 61, 64, 65, 66, 67].

Poza opisanymi w pracy rodzajami stopów istnieją również inne układy, jednak te wspomniane powyżej są jednymi z najistotniejszych.

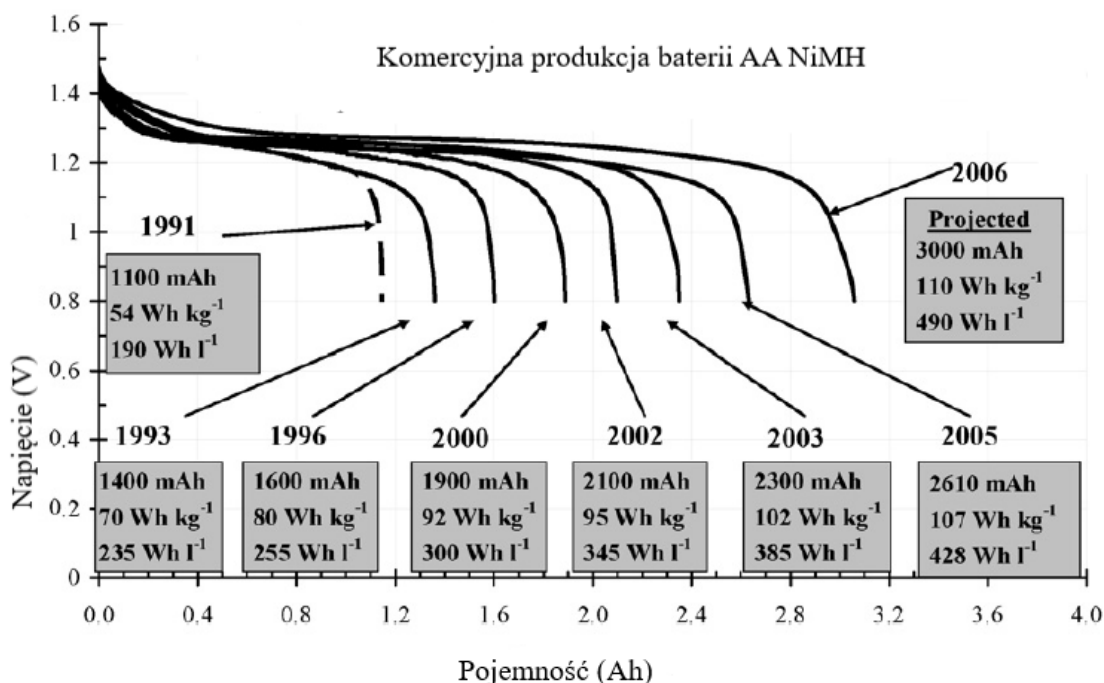
- Ti-Ni-H:
  - TiNiH (I4/mmm),
  - Ti<sub>2</sub>NiH (Fd  $\bar{3}m$ ),
  - Ti<sub>2</sub>NiH<sub>3</sub> (Fd  $\bar{3}m$ )
- Zr-Ni-H (Cmcm)

Dla pozostałych układów – Gd-Ni-H, Sm-Ni-H brak jest dostępnych w bazie danych.



## 5. Elektrody wykorzystywane w ogniwach wodorkowych

Badania w zakresie wykorzystywania baterii niklowo-wodorkowych (Ni-MH) wzrosły gwałtownie w latach 70 – tych, kiedy poszukiwane były alternatywne systemy energetyczne, które miałyby zastąpić baterie niklowo-kadmowe. Baterie charakteryzowały się wysoką toksycznością oraz ograniczonymi źródłami Cd, co sprawiła, że system ten był nie do przyjęcia ze względów zarówno ekonomicznych jak i środowiskowych. Alternatywny rodzaj akumulatorów Ni-MH został wprowadzony pod koniec lat 70 ubiegłego wieku. Testowanych było wiele znanych materiałów służących do magazynowania wodoru. Pierwotny wodorek metalu stop  $\text{LaNi}_5$  został odkryty w holenderskim laboratorium, gdzie udowodniono, że ten związek międzymetaliczny jest w stanie zaabsorbować odwracalnie dużą ilość wodoru. Na początku lat badane były układy o składzie stechiometrycznym typu  $\text{AB}_2$ , a także  $\text{AB}_5$  typu Ln-Ni-Co-Mn-Al. Dzięki odejściu od ograniczeń stechiometrycznych i badaniu stopów metali typu  $\text{AB}_x$  udało się opracować więcej materiałów o poprawionych parametrach. Akumulatory niklowo-wodorkowe zostały wprowadzone na rynek w latach 90 – tych XX wieku, stając się czystą alternatywą dla technologii Ni/Cd [68, 69, 70, 71].

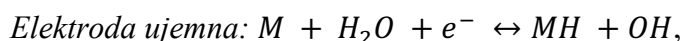
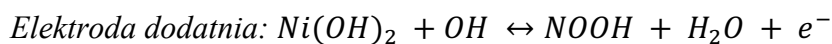


Rysunek 11. Ewolucja rozwoju energii właściwej NiMH [71].

## 5.1. Charakterystyka działania

W czasie ładowania ogniwa w reakcji przebiegającej w stopie pełniącym funkcję elektrody ujemnej tworzy się wodorek metalu (MH) a na elektrodzie dodatniej  $\text{Ni(OH)}_2$  ulega utlenieniu do  $\text{NiOOH}$ . W czasie rozładowania ogniwa zachodzą reakcje w kierunku odwrotnym. Wodór ulega desorpcji i utlenia się do protonów wiązanych przez jony hydroksylowe w  $\text{H}_2\text{O}$ , a  $\text{NiOOH}$  redukuje się do  $\text{Ni(OH)}_2$ . W sumarycznej reakcji ładowania-rozładowania ogniwa następuje przeniesienie wodoru między fazami stałymi elektrody dodatniej i ujemnej. Stężenie elektrolitu nie ulega zmianie.

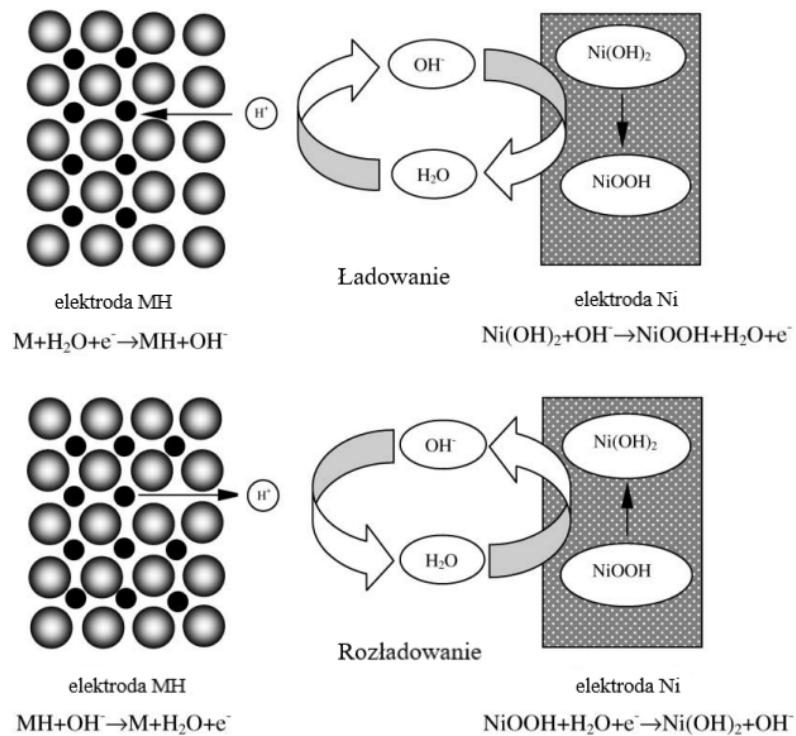
### *Reakcje zachodzące na elektrodach są następujące:*



gdzie:

$M$  jest stopem związków międzymetalicznych.

Mały opór wewnętrzny, który występuje w ogniwach wodorkowych pozwala na przepływ prądu o dużej gęstości w czasie rozładowania. Zaletą tego jest duża tolerancja w przypadku przeładowania lub dużego rozładowania. Pojemność elektrody ujemnej (wodorkowej) jest dużo większa w stosunku do pojemności elektrody dodatniej (niklowej). Na rysunku 12 przedstawiony został schemat pracy ogniwa Ni/MH.



Rysunek 12. Schemat procesu reakcji zachodzącej w akumulatorze Ni/MH (na podstawie źródła [72]).

Do najważniejszych cech ogniw wodorkowych możemy zaliczyć:

- brak efektu pamięci,
- dużą gęstość energii -może zostać osiągnięta wartość 70~80 Wh/kg,
- wysoką odporność na przeładowanie i głębokie rozładowanie,
- możliwość recyklingu akumulatorów,
- niskie wymagania konserwacyjne,
- bezpieczne do stosowania,
- brak negatywnego wpływu na środowisko, nie zawierają metali ciężkich,
- bezpieczeństwo ładowania i rozładowania, tolerancja na nadmierne przeładowanie oraz rozładowanie,
- dobra zdolność do rozładowania w niskiej temperaturze,
- niski współczynnik samorozładowania,

- wysoka pojemność elektrochemiczna,
- niskie koszty utrzymania ,
- szeroki zakres temperatur pracy,
- bezpieczna praca przy wysokim napięciu,
- zminimalizowany efekt samorozładowania [68 – 82].

## **5.2. Zastosowanie baterii NiMH**

Akumulatory niklowo -wodorkowe (Ni/MH) są wykorzystywane w wielu urządzeniach takich jak na przykład budziki, piloty, zegarki, latarki i podobnych produktach o niskim poborze mocy. Używane są także w urządzeniach medycznych, akumulatorowych elektronarzędziach, sprzętach wykorzystywanych w radiokomunikacji, interaktywnych zabawkach dla dzieci, szczoteczkach do zębów oraz innych przedmiotach wymagających częstej wymiany baterii.

Akumulatory niklowo-wodorowe stały się dominującą technologią zasilania hybrydowych pojazdów elektrycznych (HEV) [78, 79, 81, 83, 84].

*Tezy i cel pracy*

### **Tezy pracy**

Oddziaływania niklu z pierwiastkami f-elektronowymi (La oraz Gd) oraz d – elektronowymi (Ti oraz Zr) prowadzą do utworzenia nowych faz trójskładnikowych. Ich sposób tworzenia oraz równowagi między nimi pozwolą ustalić diagramy fazowe.

Wprowadzenie Zr i Ti do stopów R-Ni (R- metale ziem rzadkich takie jak La oraz Gd) powoduje tworzenie nowych faz międzymetalicznych, wykazujących zdolność do efektywnego pochłaniania wodoru z korzystniejszymi właściwościami w stosunku do dwuskładnikowych stopów.

Głównym celem badań jest synteza nowych stopów układu  $R_{1-x}T_xNi$  (R – metale ziem rzadkich, T-Ti, Zr), które będą wykazywały wysoką zdolność do pochłaniania wodoru.

### **Cel szczegółowy**

Badania strukturalne, analiza fazowa, badania elektrochemiczne oraz charakterystyka sorpcji wodoru nowo otrzymanych stopów oraz ocena ich wykorzystania jako materiałów dla systemów magazynowania wodoru.

***Metodyka badań***

## **6. Stosowane metody pomiarowe**

W rozdziale tym opisane zostały metody przygotowywania stopów badanych w pracy oraz techniki służące do ich scharakteryzowania.

### **6.1. Synteza**

Pierwszym etapem syntezy było przygotowanie 1 gramowych próbek w odpowiednich proporcjach masowych.

Do przygotowania wykorzystane zostały następujące materiały:

- La (Sigma Aldrich, czystość > 99%),
- Ti (Sigma Aldrich czystość > 99,9%),
- Zr (Sigma Aldrich czystość > 99%),
- Ni (Sigma Aldrich czystość > 99,7%),
- Gd (Sigma Aldrich czystość > 99%),
- Sm (Sigma Aldrich czystość > 99%).

Dla każdego stopu odważone zostały odpowiednie ilości pierwiastków, następnie zostały one sprasowane w tabletkę przy wykorzystaniu prasy hydraulicznej o nacisku 10 ton. Uzyskane w ten sposób materiały zostały przetopione w piecu łukowym (Rysunek 13) przy ciągłym przepływie czystego argonu. Syntezowane próbki homogenizowano w temperaturze 400°C przez 10 dni. W celu zbadania składu fazowego stopy były poddane badaniom mikroskopowym oraz rentgenowskim.





Rysunek 13. Piec łukowy.

## **6.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa**

Analiza morfologii oraz jednorodności chemicznej stopów związków międzymetalicznych była przeprowadzona przy wykorzystaniu metody skaningowej mikroskopii elektronowej. Zastosowanie systemu EDS (mikroanaliza rentgenowska) pozwoliło na analizę składu chemicznego. Pomiary przeprowadzone zostały za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego firmy Vega 3 firmy Tescan, który znajduje się na Wydziale Nauk Ścisłych Przyrodniczych i Technicznych, Uniwersytetu Jana Długosza w Częstochowie (Rysunek 14).



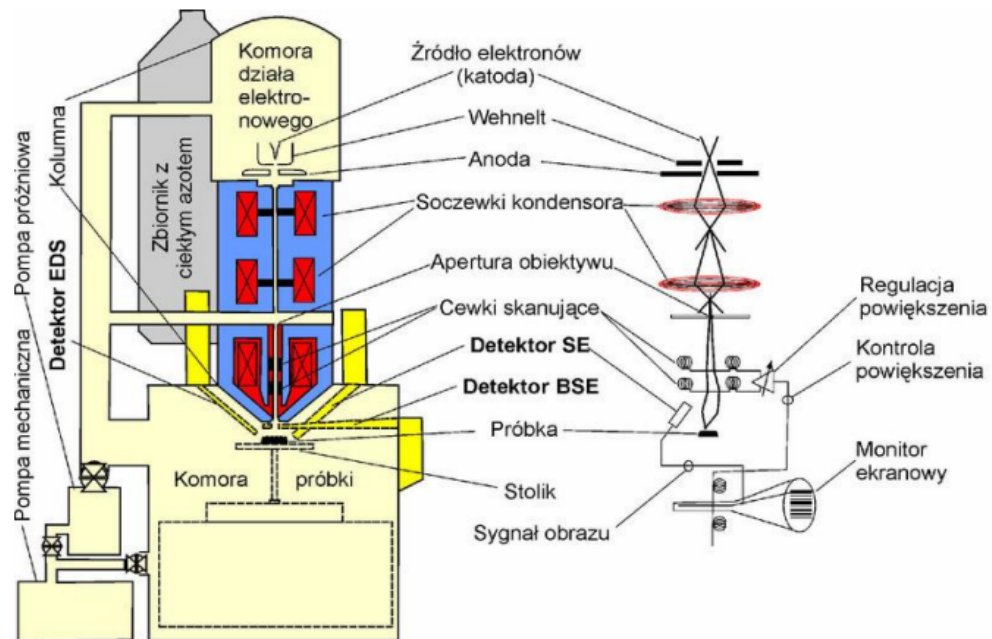
Rysunek 14. Skaningowy mikroskop elektronowy firmy TESCAN.

Mikroskopia elektronowa jest popularną techniką wykorzystywaną do charakterystyki powierzchni, składu chemicznego a także struktur materiałów o budowie nanostrukturalnej. Od momentu wynalezienia transmisyjnego mikroskopu elektronowego jest centralną techniką umożliwiającą obserwowanie materiałów i struktur atomowych rozmiarów. Podczas pomiaru wykorzystywana jest wiązka elektronów i ich oddziaływanie z materią, co umożliwia zdobycie wielu informacji dotyczących badanych próbek [85].

Do podstawowych elementów budowy mikroskopu należą:

- kolumna,
- komora ze stolikiem próbek i detektorami,
- układ próżniowy.

Elementy te pozwalają na uzyskanie skupionej wiązki elektronów, która skanując powierzchnie badanej próbki, doprowadza do emisji sygnałów docierających do detektorów i przekształcanych w obrazy. Na rysunku 15 przedstawiona została budowa skaningowego mikroskopu elektronowego [86].



Rysunek 15. Schemat budowy skaningowego mikroskopu elektronowego [87].

Do tworzenia obrazu wykorzystywane są sygnały wtórne, generowane w czasie oddziaływania pierwotnej wiązki elektronów z próbką:

- elektrony wtórne SE (ang. *secondary electrons*) – tworzą się w dużej ilości podczas niesprężystych zderzeń elektronów bombardujących próbkę z elektronami z powłok zewnętrznych. Niektóre z nich otrzymują w ten sposób energię wystarczającą do pokonania bariery potencjału i „wyjścia” z materiału. Emisja elektronów wtórnych zależy od napięcia przyspieszającego. Do ważnych cech elektronów wtórnych można zaliczyć zależność ich emisji od kąta padania elektronów pierwotnych.
- elektrony wstecznie rozproszone BSE (ang. *backscattered electrons*) powstają podczas zderzeń sprężystych. Emisja tych elektronów nie jest zależna od napięcia przyspieszającego, charakteryzują się małą intensywnością. Do przedstawiania powierzchni wykorzystywana jest zależność ich emisji od liczby atomowej, dlatego też korzysta się z nich podczas rozróżniania obszarów o różnym składzie chemicznym.

- promieniowanie rentgenowskie – jest emitowane w wyniku wybicia elektronów z wewnętrznej powłoki a następnie przejścia elektronu z poziomu o wyższej energii w wolne miejsce na powłoce wewnętrznej, czemu towarzyszy uwolnienie energii. Energia emitowanego promieniowania oraz długość fali są charakterystyczne dla poszczególnych pierwiastków, dlatego też są stosowane do analizy składu chemicznego w mikroobszarach [85, 86].

### **6.2.1. Mikroanaliza rentgenowska EDS (Energy Dispersive Spectrometry)**

Mikroskop elektronowy połączony z mikroanalizą rentgenowską jest bardzo istotnym narzędziem umożliwiającym określenie składu pierwiastkowego próbek o rozmiarze kilku mikrometrów, czy też pozwalającym na stworzenie mapy rozkładu pierwiastków w większym obszarze próbki.

Metoda mikroanalizy rentgenowskiej opiera się na wzbudzeniu przez silnie zogniskowaną wiązkę elektronów, specyficznego promieniowania rentgenowskiego. W przypadku mikroanalizatora rentgenowskiego nazywanego także mikrosondą elektronową, wykonywana jest analiza promieniowania charakterystycznego, co pozwala na określenie składu chemicznego w mikroobszarze. Jest to spowodowane faktem, iż długość fali promieniowania rentgenowskiego pierwiastka o danej liczbie atomowej właściwie nie jest zależna od chemicznego i fizycznego stanu materiału. Opisywanie długości fali charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego pozwala na określenie rodzaju pierwiastków znajdujących się w składzie analizowanej próbki, a pomiar jego natężenia ich stężenie. Analiza składu chemicznego EDS umożliwia odnalezienie pierwiastków przy zawartości ok. 0,1% wag. Każde otrzymane widmo przedstawia dwa rodzaje promieniowania rentgenowskiego tzw. promieniowanie charakterystyczne oraz promieniowanie tła [85, 88, 89].

### **6.3. Rentgenowska analiza strukturalna**

Identyfikacja całkowitej budowy wewnętrznej ciał krystalicznych jest możliwe do wykonania, kiedy pozna się wyłącznie budowę komórki elementarnej kryształu. Komórka taka cechuje się kształtem i rozmiarem oraz umiejscowieniem w niej atomów czy też jonów, co ilustruje układ współrzędnych krystalograficznych. Metody mikro i makroskopowe nie są wystarczające do uzyskania takich danych, w związku z tym korzysta się z metod dyfrakcyjnych, głównie rentgenowskiej analizy strukturalnej. Metody dyfrakcyjne są zaliczane

do metod pośrednich, w których uzyskuje się wyniki po matematycznych przekształceniach danych z pomiaru. Oddziaływania zachodzące między promieniowaniem rentgenowskim a materią bazują na trzech zjawiskach:

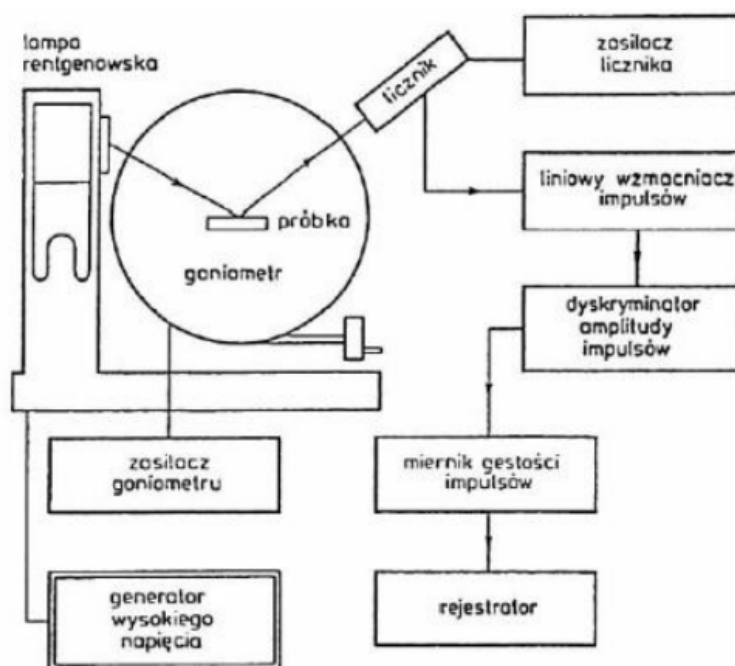
- Emisji rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego, wywodzącego się z atomów zawartych w materii. Zjawisko takie jest możliwe do zaobserwowania, gdy foton padających promieni ma energię wystarczającą, do wybicia elektronu z wewnętrznych powłok atomu. Wynikiem tego jest emisja promieniowania charakterystycznego dla fotonu. Emitowane promieniowanie jest określane jako fluorescencyjne promieniowanie rentgenowskie, powszechnie wykorzystywane w metodach rentgenowskich analizy spektralnej.
- Powstania niekoherentnego (niespójnego) promieniowania, tworzącego się w czasie zderzeń fotonów promieniowania rentgenowskiego z elektronami atomów materii. W wyniku tego elektrony uzyskują pewną energię kinetyczną, kosztem której obniża się energia fotonu. Tworzące się promieniowanie rentgenowskie ma większą długość fali od wiązki padającej.
- Powstania rozproszonego promieniowania spójnego (koherentnego). Zjawisko tworzy się w wyniku działania promieni rentgenowskich na elektrony atomów, które dzięki temu są niezależnym źródłem promieniowania, o identycznej długości fali co promieniowanie wzbudzające. Promieniowanie spójne może rozchodzić się we wszystkich kierunkach, ulega także interferencji. Zjawisko promieniowania koherentnego jest podstawą w rentgenowskiej analizie strukturalnej [90].

### **6.3.1. Budowa i zasada działania dyfraktometru proszkowego**

Dyfrakcja rentgenowska jest metodą pozwalającą na badanie materiałów oraz substancji chemicznych w stanie stałym: minerałów, metali, ceramiki. To podstawowy pomiar służący do określenia składu fazowego próbki.

Dyfraktometr składa się z trzech podstawowych elementów:

- goniometru, gdzie znajduje się licznik oraz płaska próbka,
- lampy rentgenowskiej wraz z generatorem wysokiego napięcia,
- układów rejestrujących.



Rysunek 16. Schemat budowy dyfraktometru proszkowego [91].

Wykorzystywana w goniometrach zasada Bragga – Bentana ogniskowania promienia dyfrakcyjnego, wymaga liniowego ogniska lampy. Wiązka promieni, która wychodzi z lampy jest odpowiednio formowana w goniometrze przez zestaw szczelin, następnie pada na preparat a utworzony refleks dyfrakcyjny przez układ szczelin zostaje odprowadzony do licznika. Próbkę ustawioną w osi goniometru oświetla promieniowanie zmieniające swój kąt padania w trakcie pomiaru. Detektor w tym samym czasie obraca się wokół osi goniometru z prędkością dopasowaną z obrotem próbki, w celu zapisu powstających wiązek promieniowania ugiętego. Dyfraktogram powstały w wyniku pomiaru przedstawia charakterystyczne maksima, które odpowiadają pojedynczym refleksom [90, 91, 92].

Analizę fazową badanych stopów międzymetalicznych przeprowadzono z wykorzystaniem dyfraktometru rentgenowskiego Rigaku MiniFlex 600 (Rysunek 17) znajdującego się w Instytucie Chemii, Wydziału Matematyczno – Przyrodniczego, Uniwersytetu Jana Długosza w Częstochowie. Dla próbek zastosowany został krok pomiaru  $0.02^\circ$ , a zakres pomiaru wynosił  $20^\circ - 100^\circ$ .



Rysunek 17. Dyfraktometr proszkowy Rigaku MiniFlex 600.

### 6.3.2. Metoda Rietvelda

Metoda Hugo Rietvelda zaprezentowana po raz pierwszy podczas Zjazdu Międzynarodowej Unii Krystalograficznej w roku 1967 była przez wiele lat rozszerzana oraz aktualizowana. W roku 1977 została zaakceptowana do wykorzystania na potrzeby rentgenografii strukturalnej. Metoda ta opiera się na dopasowaniu eksperymentalnego dyfraktogramu rentgenowskiego do dyfraktogramu teoretycznego. Jest to jedna z metod analizy dyfraktogramów bazująca na nieliniowej metodzie najmniejszych kwadratów.

#### *Metoda Rietvelda*

$$\sum w_i = (y_i - y_{ci})^2$$

gdzie:

$y_i$  – obserwowana intensywność,  $y_{ci}$  – obliczona

$$y_{ci} = K A \sum L_K F^2 H_K (2\theta_i - 2\theta_K) P_K + y_{bi}$$

gdzie:

K, A – skala, współczynnik absorpcji,

$L_K$  – współczynnik Lorentza, polaryzacji, multipletowość,

$P_K$  – tekstura,

$H_K$  – funkcja kształtu refleksu,

$y_{bi}$  – tło,

F – amplituda strukturalna.

Dla dwufazowej próbki:

$$y_{iB} = y_{tlo} + \Sigma H_1 y_1 + \Sigma H_2 y_2$$

gdzie:

$y_1, y_2$  – intensywność refleksów od faz 1 i 2,

H – funkcja kształtu refleksu.

Podstawowym założeniem metody Rietvelda jest fakt by w oparciu o uzyskane dyfraktogramy badanych materiałów wyznaczyć czy też udokładnić ich strukturę krystaliczną. Zakres ten obejmuje następujące elementy: parametry komórki elementarnej ( $a_0, b_0, c_0, \alpha, \beta, \gamma$ ), położenie atomów w komórce elementarnej ( $x, y, z$ ). Zastosowanie powyższej metody pozwala na otrzymanie informacji na temat parametrów obsadzenia (POP), stopnia stekstrowania, czy też określenia ilościowego udziału faz wchodzących w skład badanego materiału [93, 94, 95, 96].

#### 6.4. Badania elektrochemiczne

Do zbadania właściwości elektrochemicznych otrzymanych stopów materiałów związków międzymetalicznych wykorzystana została stacja pomiarowa CH Instruments 605E (Rysunek 18).

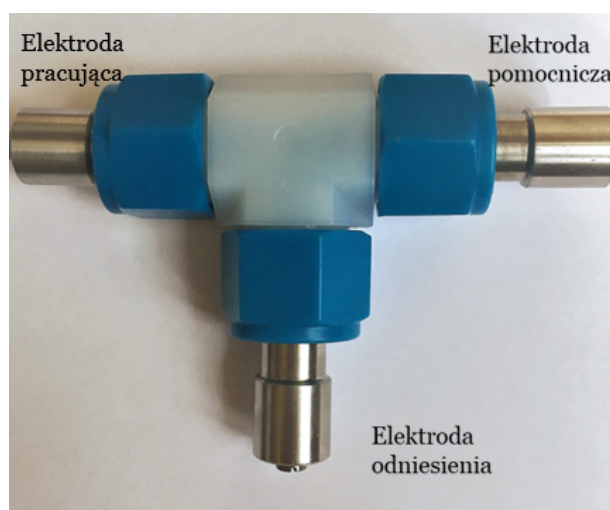


Rysunek 18. CH Instruments 605E.



Pomiar przy wykorzystaniu tego aparatu przeprowadzany jest w układzie trójelektrodowym składającym się z (Rysunek 19):

- Elektrody pracującej odpowiedzialnej za elektrochemiczną absorpcję/desorpcję wodoru w 6M KOH -elektrolit – badany stop związku metalicznego o masie 1g.
- Elektrody pomocniczej – przewodzi prąd niezbędny do zrównoważenia reakcji zachodzącej na elektrodzie pracującej.
- Elektrody odniesienia – odpowiadającej za stabilny potencjał, służy jako odniesienie dla potencjału elektrody pracującej (nie przewodzi prądu) – mieszanina wodorotlenku niklu  $\text{Ni(OH)}_2$  oraz grafitu w stosunku 70% do 30%.

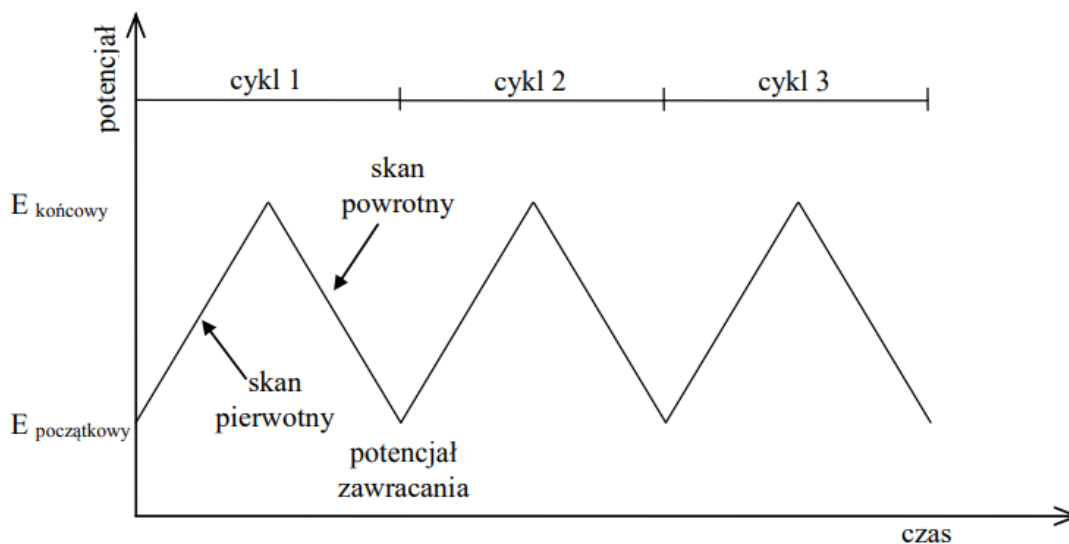


Rysunek 19. Prototyp ogniwa typu Swagelok.

#### 6.4.1. Woltamperometria cykliczna

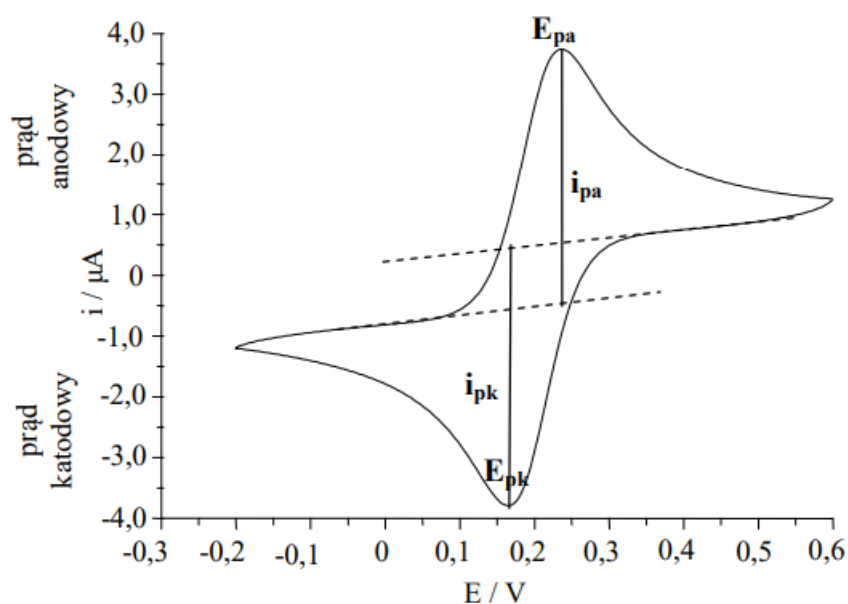
Woltamperometria cykliczna to najpowszechniej stosowana technika do uzyskania informacji o reakcjach elektrochemicznych. Dzięki tej metodzie pozyskać można dane na temat procesów utleniania i redukcji, mechanizmu procesu adsorpcji oraz kinetyki reakcji heterogenicznego przeniesienia elektronu. Podczas pomiaru techniką woltamperometrii cyklicznej przyłożony do elektrody stacjonarnej potencjał zmienia się liniowo w formie fali trójkątnej (Rysunek 20). Elektroda wskaźnikowa jest polaryzowana potencjałem narastającym oraz opadającym o wartościach znajdujących się pomiędzy potencjałem początkowym

a końcowym. W ten sposób wyróżnić można przebieg pierwotny i powrotny. Kiedy zmniejsza się potencjał pojawia się pik pochodzący od prądu katodowego (redukcja), po zmianie kierunku pojawia się pik prądu anodowego redukcja. Pomiar zachodzący podczas cykli można powtarzać wielokrotnie.



Rysunek 20. Schemat przedstawiający sygnał pobudzający w woltamperometrii cyklicznej (na podstawie rysunku ze źródła [97]).

W czasie zmian potencjału zapisywane są wartości natężenia prądu będącego wynikiem zadanego potencjału. W ten sposób tworzy się wykres zależności natężenie prądu-potencjał, który nazywany jest woltamperogramem cyklicznym. Przedstawiają one proces przeniesienia ładunku oraz odznaczają się następującymi parametrami: potencjałami pików katodowego i anodowego  $E_{pk}$  i  $E_{pa}$ , natężeniem prądu pików katodowego i anodowego  $i_{pk}$  oraz  $i_{pa}$  a także pół – piku  $E_p/2$  (Rysunek 21).



Rysunek 21. Krzywa woltamperometryczna w woltamperometrii cyklicznej [98].

Wymienione powyżej parametry spełniają określone zależności, poprzez które można opisać badane procesy elektrodowe pod kątem ich odwracalności. Różnica pików dla potencjałów pozwala na określenie z jakim procesem elektrodowym mamy do czynienia. Dla procesów odwracalnych natężenie prądu wyrażane jest wzorem opisanym równaniem Randlesa – Ševčika:

$$i_p = 2,69 \times 10^5 A \sqrt{n_e^3 D \nu C^*}$$

gdzie:

$i_p$  jest natężeniem prądu pików w przebiegu pierwotnym [A],

$D$  – współczynnik dyfuzji [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ],

$A$  – powierzchnia elektrody [ $\text{cm}^2$ ],

$C^*$  – stężenie cząsteczek elektroaktywnych w roztworze [ $\text{mol}/\text{cm}^3$ ],

$\nu$  – prędkość zmiany potencjału [ $\text{V}/\text{s}$ ],

$n$  – liczba elektronów.

Dzięki obserwowaniu symetryczności krzywych zarówno utleniania jak i redukcji określić można odwracalność układu, odległość występująca pomiędzy maksimami dla procesu utleniania i redukcji daje możliwość wyznaczenia liczby transferowanych elektronów [98, 99].

#### **6.4.2. Chronopotencjometria cykliczna**

Metoda chronopotencjometrii polega na wyznaczeniu zmiany potencjału w funkcji czasu, jest on wywołany przepływem prądu o stałym natężeniu, które zachodzi między elektrodą pracującą a elektrodą odniesienia. Zazwyczaj pomiar przeprowadzany jest przy użyciu trójelektrodowego układu składającego się z elektrody wskaźnikowej, elektrody odniesienia oraz elektrody pomocniczej. Zastosowanie tej metody umożliwia określenie oporu układu oraz pojemności. Cykle ładowania/rozładowania dają nam informacje na temat trwałości podawanych badaniom układów. Metoda pozwala nam także na określenie pojemności warstwy [98].

#### **6.4.3. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna**

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy) to metoda polegająca na mierzeniu impedancji pomiędzy elektrodą pracującą a elektrodą pomocniczą w szerokim zakresie częstotliwości. Metoda ta pozwala na charakterystykę granicy faz elektroda – roztwór elektrolitu oraz określenie szybkości reakcji elektrodowych zachodzących procesów elektrodowych. Pomiar ten pozwala także w sposób pośredni ocenić strukturę powierzchni elektrody.

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) to jedna z najważniejszych metod elektrochemicznych, w której impedancja w obwodzie mierzona jest w omach (jednostka oporu). Jest to technika stacjonarna wykorzystująca analizę małych sygnałów i pozwala na zbadanie relaksacji sygnału w szerokim zakresie zastosowanej częstotliwości, od mniej niż 1mHz do ponad 1MHz. Technika EIS posiada szerokie zastosowanie pozwala na zrozumienie mechanizmów elektrochemicznych zachodzących w czasie pojedynczego pomiaru. Obejmują one między innymi działania związane z korozją metali i stopów., kinetyki reakcji elektrodowych oraz powierzchni próbki [98, 100].

W wyniku naruszenia równowagi układu elektrochemicznego poprzez zmiennoprądowy sygnał o określonej częstotliwości następuje odpowiedź układu w formie prądowej o amplitudzie zmniejszonej o opór próbki oraz fazie przesuniętej względem sygnału

wzbudzającego. Różnice powstające pomiędzy sygnałami umożliwiają sprecyzować punkt na płaszczyźnie  $\text{Re}(Z)$ - $\text{Im}(Z)$  (rzeczywista oraz urojona część impedancji). Zachodzące procesy takie jak np. dyfuzja w porach, przeniesienie ładunku posiadają różne stałe czasowe, dlatego też odpowiedź układu zależy od częstotliwości sygnału.

W wyniku przyłożenia zmiennoprądowego sygnału napięciowego o małej amplitudzie:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t)$$

gdzie:

$E(t)$  – potencjał w czasie  $t$  [V],

$t$  – czas [s],

$E_0$  – amplituda sygnału [V],

$\omega$  – częstotliwość kołowa [Hz].

Uzyskuje się odpowiedź układu opisaną poniższym wzorem:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \varphi)$$

gdzie:

$I(t)$  – natężenie prądu w czasie  $t$  [A],

$t$  – czas [s],

$I_0$  – amplituda sygnału [A],

$\omega$  – częstotliwość kołowa,

$\varphi$  – przesunięcie fazowe.

Poniższy wzór opisuje impedancję:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t + \varphi)}$$

gdzie:

$Z$  – impedancja,

$Z_0$  – moduł impedancji,

$\varphi$  – kąt przesunięcia fazowego.

Istnieją dwie metody pozwalające do opisu pomiarów impedancji są to wykresy Nyquista oraz Bode'ego. Wykres Nyquista pokazuje korelację pomiędzy rzeczywistą a urojoną częścią impedancji, gdy dochodzi do zmiany częstotliwości. Wykres Bodego pokazuje w jaki sposób zmienia się wielkość i kąt fazowy impedancji w funkcji częstotliwości [101, 102].

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna jest narzędziem służącym do szczegółowego badania podwójnej warstwy i opisuje je jako funkcję obwodu elektrycznego. Na tej podstawie, kiedy warstwa podwójna zostaje utworzona możemy odnieść się do niej jako kondensatora. Warstwa podwójna zajmuje bardzo ważne miejsce w elektrochemii wszystkie reakcje elektrochemiczne zachodzą w jej rejonie. Określana jest jedną z podstawowych makroskopowych zależności jaką jest zależność pomiędzy ładunkiem elektrody a potencjałem.

### **6.5. Badania pochłaniania wodoru z fazy gazowej**

Badanie pochłaniałości wodoru przez wybrane stopy metali zostało przeprowadzone przy użyciu gazowego analizatora IMI HTP firmy Hiden Isochema (Rysunek 22). Urządzenie daje możliwość wykonania pomiarów izoterm PCT (ciśnienie – skład – temperatura). Pozwala na badanie kinetyki procesów sorpcji/desorpcji oraz trwałości materiałów przy cyklicznym pochłanianiu i desorpcji gazu w zadanym przedziale temperatury i ciśnienia. Zakres temperaturowy od 30°C do 500°C, ciśnienie do 200 barów.



Rysunek 22. Aparat IMI-HTP firmy Hiden Isochema.

W czasie pomiaru stosowana jest wolumetryczna metoda Sieverta, która jest jedną z najczęściej stosowanych technik w obszarze badań nad magazynowaniem wodoru. Ilość zaabsorbowanego wodoru zostaje przedstawiona w oparciu o różnicę ciśnień przy stałej temperaturze.

Termodynamiczny proces powstawania wodorku opisują izotermy typu ciśnienie – skład – temperatura (PCT – pressure-composition-temperature). W przypadku niskiej koncentracji wodoru, w momencie, gdzie stosunek atomów wodoru do atomów metalu  $H/M < 0,1$ , dochodzi do powstania fazy alfa – roztwór wodoru występuje w ciele stałym. W momencie występowania wyższych koncentracji tworzy się wodorek metalu, czyli faza beta. Wzrost ciśnienia doprowadza do powiększania się fazy wodorkowej. Jednak wzrost ciśnienia w stosunku do ilości zaabsorbowanego wodoru jest na tyle niewielki, że określany jest jako plateau, w którym obie fazy współistnieją.

Zachodzące zmiany opisuje równanie Van't Hoff'a:

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p_{eq}^0}\right) = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R}$$

gdzie:

$\Delta H$  – zmiana entalpii,

$\Delta S$  – zmiana entropii,

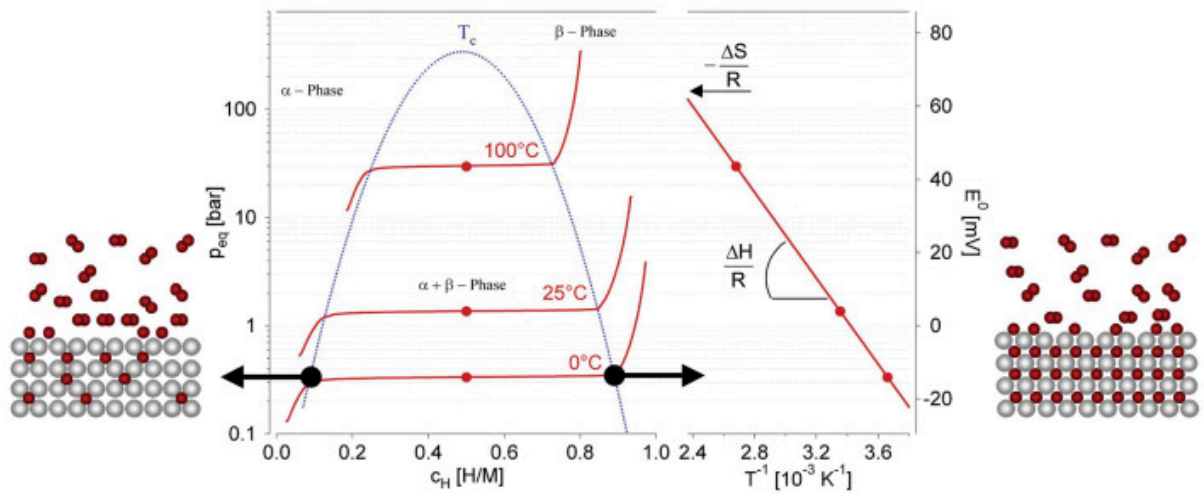
R – stała gazowa,

T – temperatura,

$p_{eq}$  – ciśnienie równowagowe,

$p_{eq}^0$  – ciśnienie równowagowe w temperaturze °C.

Przedstawia ono zależność ciśnienia równowagowego od temperatury, zmian entropii i entalpii zachodzących w czasie powstawania wodorku. Posługując się izotermami PCT jesteśmy w stanie stworzyć wykres van't Hoffa (Rysunek 23), który jest linią prostą o parametrach odnoszących się do wzoru van't Hoffa. Eksperymentalne wyznaczenie izoterm PCT pozwala na obliczenie zmian entalpii oraz entropii [103, 104, 105, 106].



Rysunek 23. Przykład przebiegu izoterm PCT wraz z prostą umożliwiającą wyznaczenie parametrów równania van't Hoffa [106].

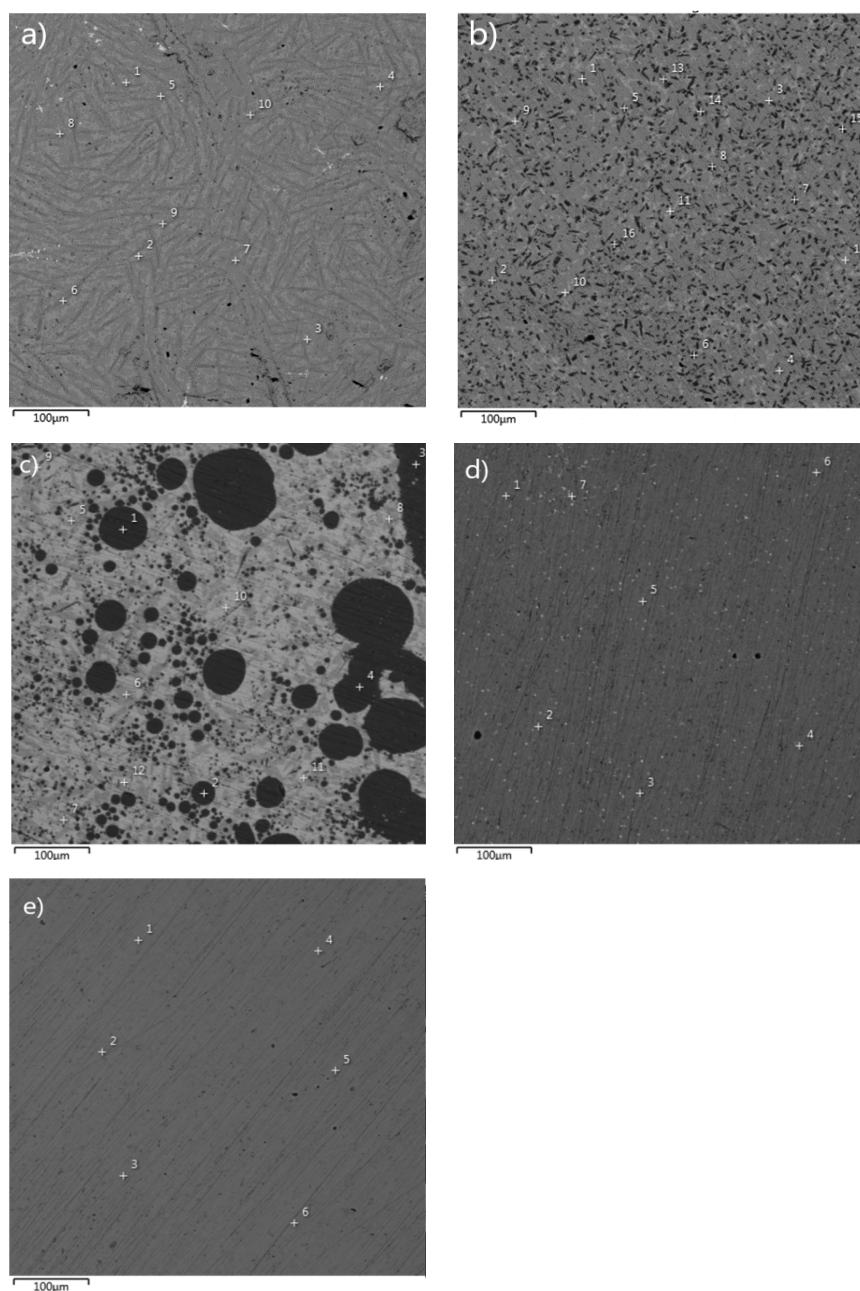


***Wyniki badań***

## 7. Charakterystyka stopów układu La-Zr-Ni

### 7.1. Analiza fazowa stopów układu La-Zr-Ni

Przeprowadzona została synteza związków z układu La-Zr-Ni. W tabeli 15 zestawione zostały składy zsyntezowanych próbek. Analiza wykonana została przy wykorzystaniu mikroskopu elektronowego z analizą EDS. Metoda została opisana w rozdziale nr 7.2. Na rysunku poniżej (Rysunek 24) przedstawione zostały obrazy mikroskopowe.



Rysunek 24. Obraz uzyskany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego dla stopów układu La-Zr-Ni a) LaNi b)  $\text{La}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{Ni}$  c)  $\text{La}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{Ni}$  d)  $\text{La}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Ni}$  e) ZrNi.

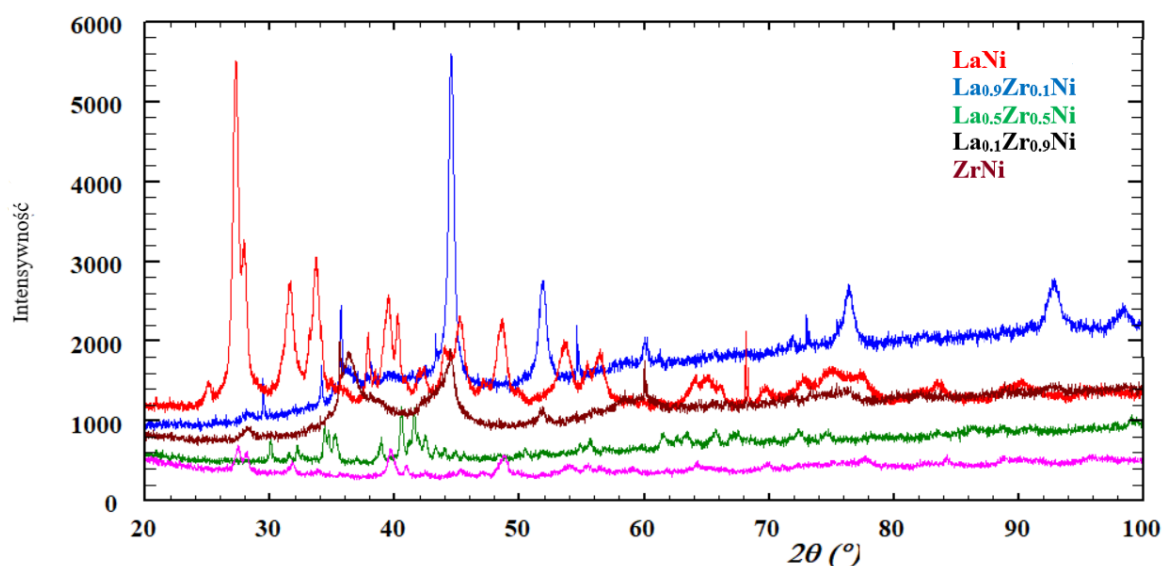
Tabela 15. Skład procentowy poszczególnych pierwiastków (% atomowy).

LaNi	<p><b>Faza I</b> – La 41,8% Ni – 58,2%</p> <p><b>Faza II</b> – La – 25,1% Ni – 74,9%</p> <p><b>Faza III</b> – La – 27,3% Ni – 72,7%</p>
La <sub>0,9</sub> Zr <sub>0,1</sub> Ni	<p><b>Faza I</b> – La – 49,4% Zr – 0,2% Ni – 50,3%</p> <p><b>Faza II</b> – La – 65,5% Zr – 0,1% Ni – 34,4%</p> <p><b>Faza III</b> – La – 4,2% Zr – 42,0% Ni – 53,8%</p>
La <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> Ni	<p><b>Faza I</b> – La – 51,1% Zr – 0,1% Ni – 48,6%</p> <p><b>Faza II</b> – La – 1,9% Zr – 44,4% Ni – 53,6%</p> <p><b>Faza III</b> – La – 67,9% Zr – 0,3% Ni – 31,8</p>
La <sub>0,1</sub> Zr <sub>0,9</sub> Ni	<p><b>Faza I</b> – La – 0,3% Zr – 51,1% Ni – 48,6%</p>
ZrNi	<p><b>Faza I</b> – Zr – 52,9% Ni – 47,1%</p>

Analiza powyższych obrazów mikroskopowych wskazuje, iż wzrost zawartości trzeciego składnika jakim jest cyrkon w poszczególnych próbkach miał znaczący wpływ na zwiększenie się jednorodności badanych materiałów. W stopie La<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>Ni widoczne na obrazie mikroskopowym duże czarne plamy przedstawiają fazę II w której dominuje nikiel. Wraz ze zwiększaniem ilości zawartego w stopach cyrkonu obszar szary przeważa. Dwuskładnik ZrNi jest materiałem jednofazowym. Przeprowadzone badanie pozwala stwierdzić, iż w przypadku przedstawionych powyżej wyników mamy do czynienia z roztworem ograniczonym, w którym próbki nie mieszają się.

## 7.2. Analiza strukturalna stopów z układu La-Zr-Ni

Analizę fazową materiałów zsyntezowanych w niniejszej pracy doktorskiej przeprowadzono przy wykorzystaniu dyfraktometru rentgenowskiego Rigaku MiniFlex 600 (Rysunek 25). Pomiary zostały wykonane przy użyciu promieniowania CuK $\alpha$  w zakresie kątowym 20° – 100°.

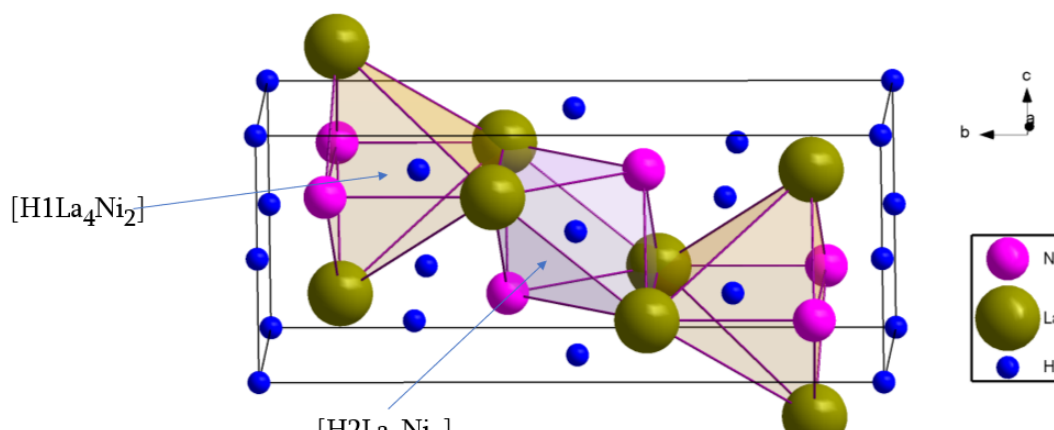


Rysunek 25. Dyfraktogram dla próbek LaNi (zielony), La<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ni (czerwony), La<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>Ni (różowy), La<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.9</sub>Ni (niebieski), ZrNi (bordowy).

Współrzędne atomów wodoru zostały określone z rozważań geometrycznych dla jednoznacznej oceny, w którym miejscu w strukturze może znajdować się wodór. Niezbędne było zastosowanie metod neutronograficznych w których wodór został zastąpiony deuterem. W tej strukturze krystalograficznej wodór znajduje się w dwóch pozycjach 4a i 4c. Wielościannem koordynacyjnym dla obu atomów wodoru jest oktaedr. Dla wodoru występującego w pozycji 4c jest to oktaedr silnie zdeformowany a jego liczba wynosi 6. Dla atomu H1 wodór umieszczony jest pomiędzy dwoma atomami La oraz Ni, które znajdują się w tej samej płaszczyźnie co wodór. W płaszczyźnie, w której znajduje się atom H2 występują 4 atomy La (Rysunek 26).

**Układ/Grupa przestr.** Rombowy, C m c m (63)  
**Stałe sieciowe** a=3.9500 Å b=10.8800 Å c=4.4000 Å

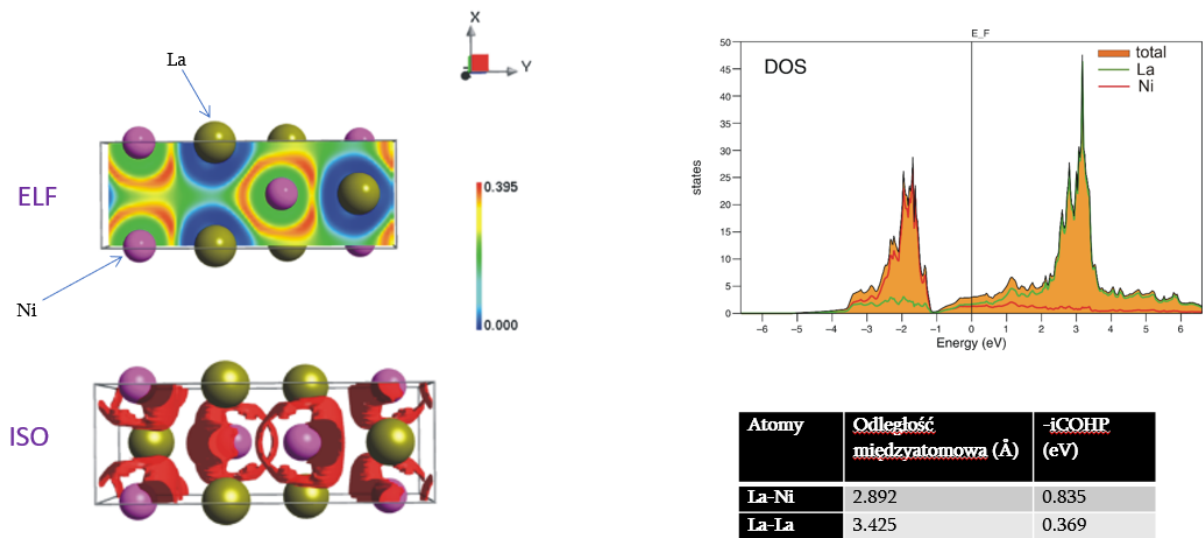
Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c
Ni1	4c	0	0.11000	1/4
La1	4c	0	0.37800	1/4
H1	4c	1/2	1/4	1/4
H2	4a	1/2	1/2	1/2



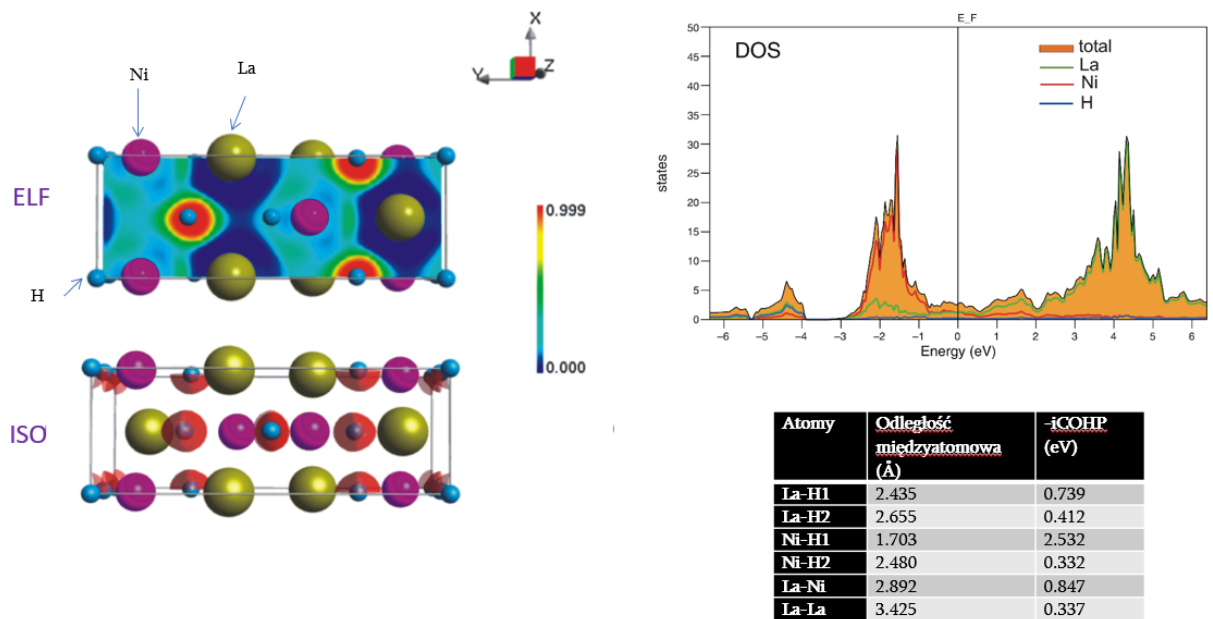
Rysunek 26. Struktura krystaliczna związku LaNiH<sub>x</sub>.

### 7.3. Struktura elektronowa

Struktury elektronowe dla związków LaNi oraz LaNiH<sub>x</sub> zostały obliczone za pomocą metody Tight – Binding – Linear Muffin – Tin Orbital (TB – LMTO). Analiza rozkład funkcji lokacji elektronów (ELF) widocznej na poniższym rysunku pokazuje, iż elektrony są przesunięte od lantanu do niklu co oznacza, że nikiel ściąga elektrony do siebie. Kolor czerwony wskazuje miejsce największego nagromadzenia elektronów natomiast zielony ich zdelokalizowania. Wysoka gęstość stanów elektronowych na poziomie Fermiego świadczy o metalicznym charakterze wiązań (Rysunek 27). W przypadku związku LaNiH<sub>x</sub> mamy do czynienia z innym rozkładem lokacji elektronów co jest związane z faktem, iż lantan oddaje elektrony. Maksymalne ich nagromadzenie znajduje się wokół wodoru (Rysunek 28).



Rysunek 27. Określenie struktury elektronicznej dla związku LaNi.

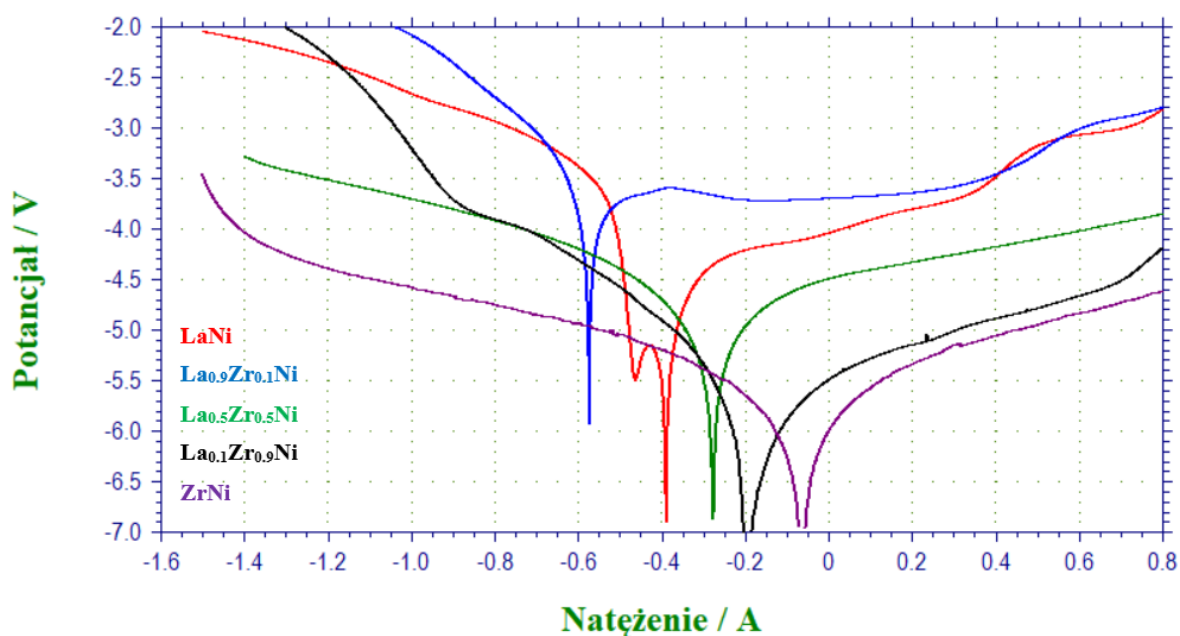


Rysunek 28. Określenie struktury elektronicznej dla związku LaNiH<sub>x</sub>.

## 7.4. Badania elektrochemiczne stopów z układu La-Zr-Ni

### 7.4.1. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji. Woltamperometria cykliczna.

W celu wyznaczenia potencjałów korozyjnych syntezowanych materiałów wszystkie próbki zostały przeprowadzone badania w zakresie potencjałów od -1,6V do 1,6V. Rysunek 29 pokazuje uzyskane wyniki natomiast tabela 16 dane dotyczące wartości potencjałów korozyjnych. Wyniki badań wskazują, iż wprowadzenie cyrkonu do stopu w znacznym stopniu wpłynęło na zwiększenie wartości potencjału korozyjnego. Dla próbki  $\text{La}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Ni}$  wartość ta znacznie wzrosła i wynosiła  $E_{\text{kor}} = -0,172\text{V}$  natomiast w przypadku stopu  $\text{La}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{Ni}$   $E_{\text{kor}} = -0,566\text{V}$ . Wyniki badań świadczą o tym, iż cyrkon ma znaczący wpływ na poprawę potencjału korozyjnego.



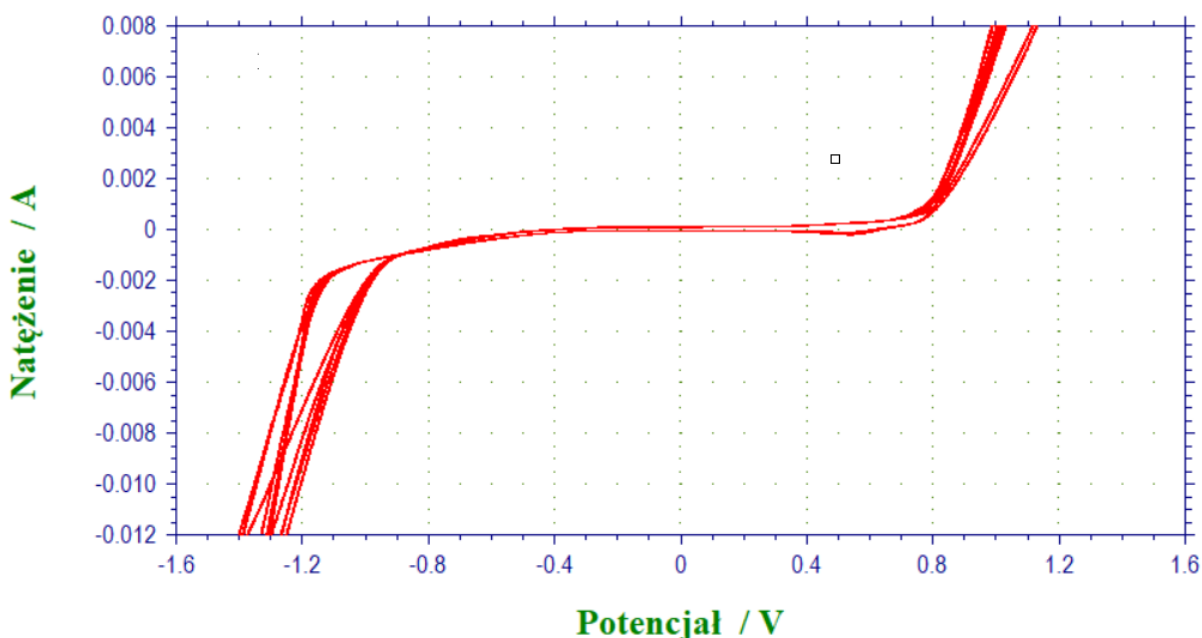
Rysunek 29. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji stopów LaNi (czerwony),  $\text{La}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{Ni}$  (niebieski),  $\text{La}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{Ni}$  (zielony),  $\text{La}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Ni}$  (czarny), ZrNi (fioletowy).

Tabela 16. Wartości zbadanych potencjałów korozyjnych.

LaNi	-0,3875 V
La <sub>0,9</sub> Zr <sub>0,1</sub> Ni	-0,566 V
La <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> Ni	-0,2774 V
La <sub>0,1</sub> Zr <sub>0,9</sub> Ni	- 0,1720 V
ZrNi	- 0,0546 V

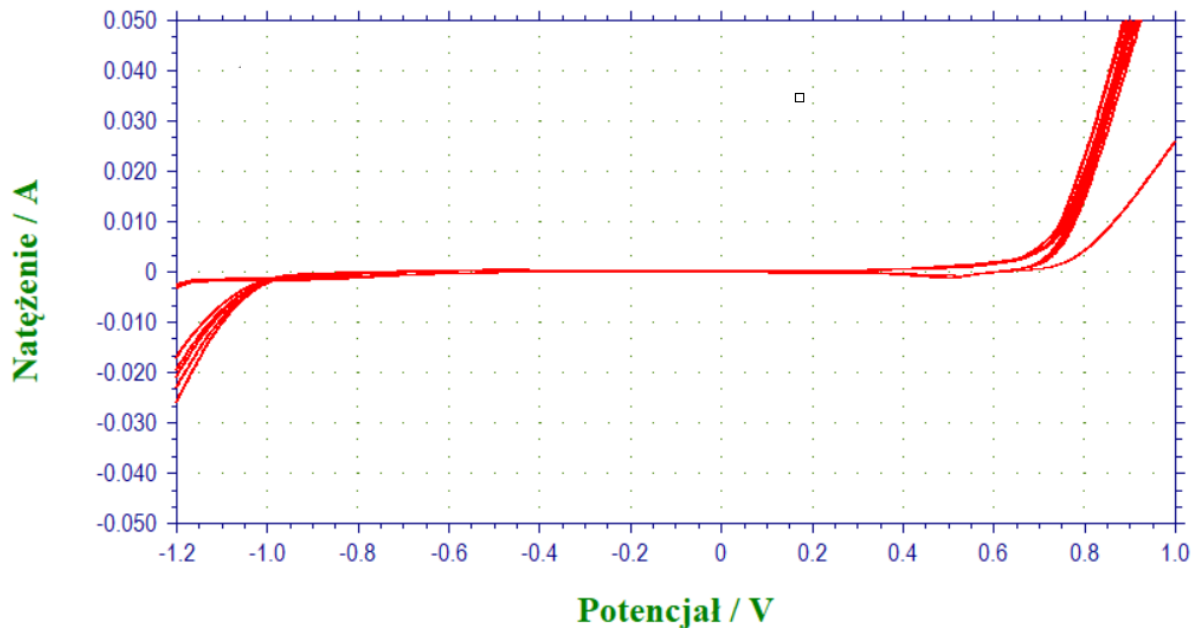
#### 7.4.2. Chronopotencjometria cykliczna

Wykorzystując aparat CH Instruments 600E opisany w rozdziale 6.4 przeprowadzone zostały badania cyklicznej woltamperometrii. Pomiar przeprowadzona były dla 10 cykli ładowania/rozładowania co pozwoliło na określenie ich stabilności a także powtarzalności. Krzywe woltamperometrii cyklicznej przedstawione zostały na rysunkach 30 – 34.

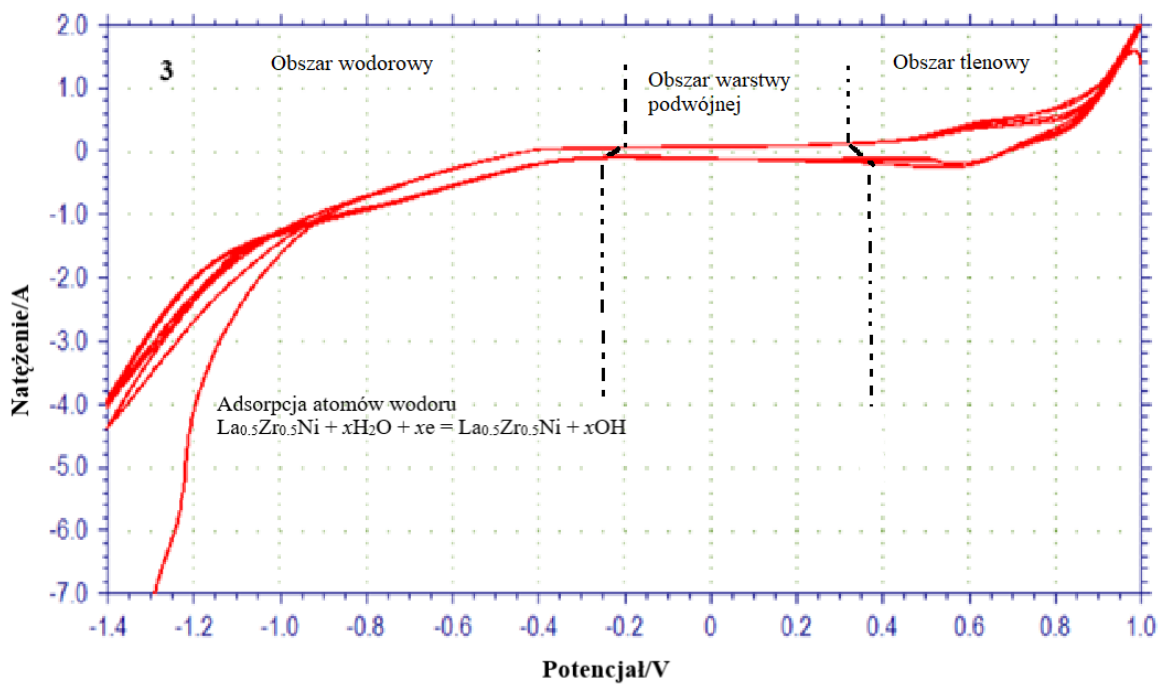


Rysunek 30. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii dla próbki LaNi.

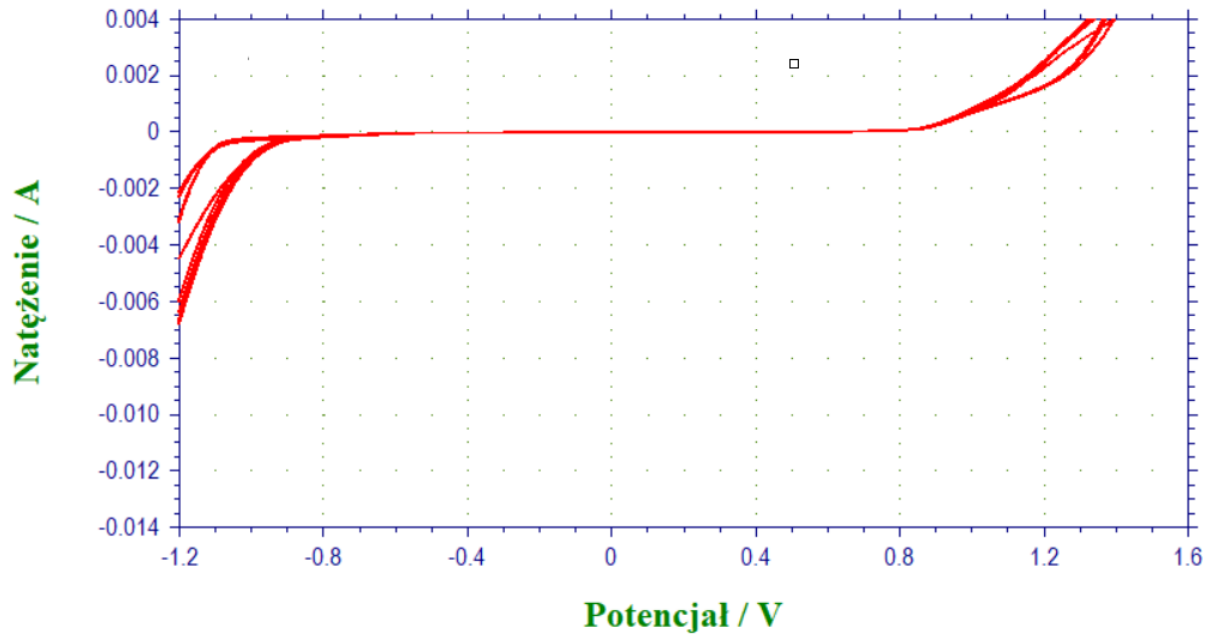




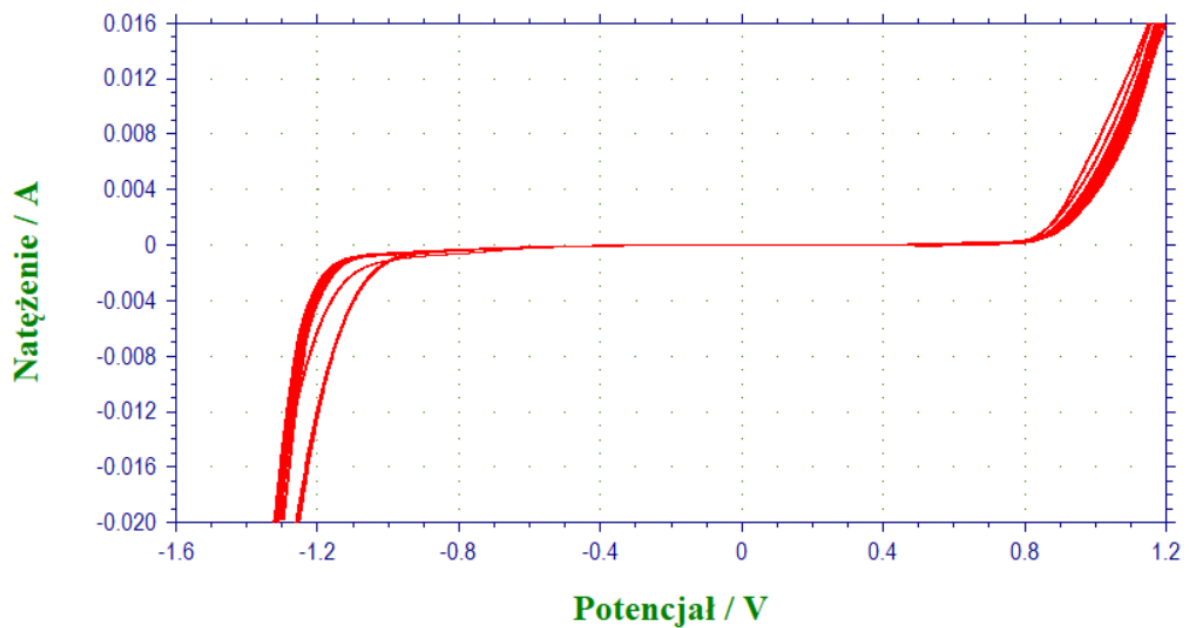
Rysunek 31. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii dla próbki La<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ni.



Rysunek 32. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii dla próbki La<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>Ni.



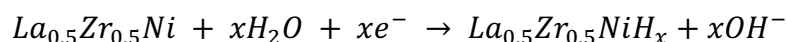
Rysunek 33. Wyniki pomiarów woltamperometrii cyklicznej dla próbki  $\text{La}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Ni}$ .



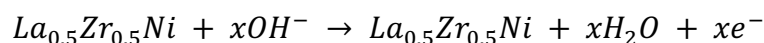
Rysunek 34. Wyniki pomiarów woltamperometrii cyklicznej dla próbki  $\text{ZrNi}$ .

Przedstawione cykliczne woltamogramy wskazują na odwracalność procesów elektrodowych a także na stabilną pracę ogniwa. Można zauważyć, iż wraz ze wzrostem zawartości cyrkonu w przedstawionych pomiarach cykle coraz bardziej nakładają się na siebie.

Pozwala to wnioskować, że przedstawione wyniki stopów układu La-Zr-Ni wykazują potencjał do pracy jako materiały stosowane do magazynowania wodoru. Rysunek 32 przedstawiający wyniki dla stopu  $La_{0.5}Zr_{0.5}Ni$  został opisany jako przykładowy dla procesów zachodzący podczas pomiarów. W krzywej katodowej obserwowany jest wysoki pik przy potencjale wynoszącym około 0,4V co najprawdopodobniej jest związane z adsorpcją wodoru na powierzchni elektrody. Reakcję elektrochemiczną dla tego stopu można zapisać w następujący sposób:

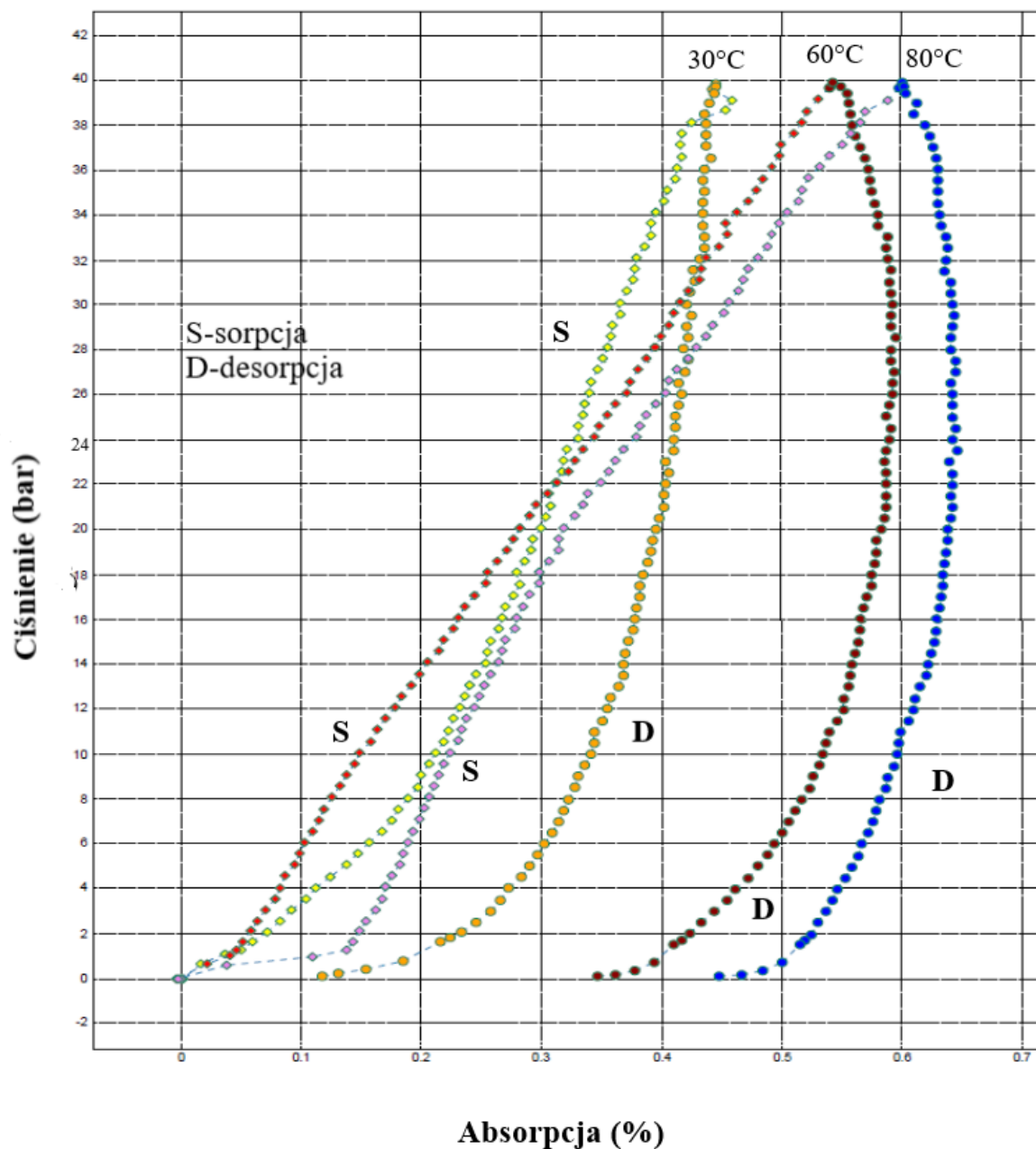


Natomiast obserwowany pik przy krzywej anodowej dla wartości około -0,3V jest związany z desorpcją atomów wodoru zgodnie z poniższym równaniem:



#### 7.5. Badania pochłaniania wodoru z fazy gazowej dla stopu $La_{0.7}Zr_{0.3}Ni$

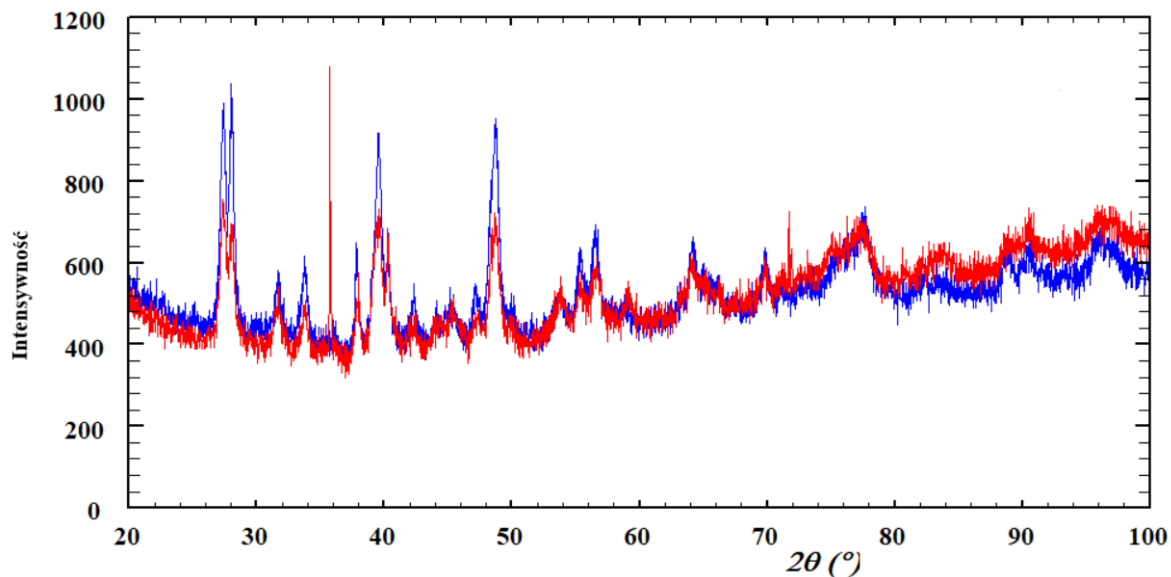
W niniejszej pracy dla jednej z próbek układu La-Zr-Ni przeprowadzony został pomiar sorpcji/desorpcji wodoru. Badanie wykonano przy zakresie ciśnień 0 – 20 bar, krok pomiaru to  $\frac{1}{4}$  atmosfery. Izotermy absorpcji wyznaczone zostały dla trzech temperatur 30°C, 60°C oraz 80°C. Minimalny czas sorpcji/desorpcji wodoru dla badanego stopu wynosił 30 minut maksymalny natomiast 2 godziny. Po przeprowadzeniu każdego z pomiarów stop wygrzewany był w próżni w temperaturze wynoszącej 400°C. Poniżej przedstawione zostały izotermy sorpcji/desorpcji wodoru dla stopu  $La_{0.7}Zr_{0.3}Ni$  (Rysunek 35).



Rysunek 35. Wyniki dla pomiarów sorpcji/desorpcji wodoru dla stopu  $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{Ni}$ .

Przeprowadzone pomiary sorpcji/desorpcji wodoru dla stopu  $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{Ni}$  wskazują, iż adsorbuje on wodór w temperaturze od  $30^{\circ}\text{C}$  do  $80^{\circ}\text{C}$ . Najlepsze wyniki osiągnięte zostały w najniższej temperaturze. Desorpcji nie zachodzi jednak do końca co może wskazywać na powstanie stabilnego wodoru, oznacza to, że część wodoru pozostaje w stopie. Szczegółowe określenie właściwości sorpcji wodorowej ma kluczowe znaczenie dla oceny zastosowania badanego materiału do zastosowań magazynowania wodoru.

Po przeprowadzonych badaniach sorpcji/desorpcji wodoru przeprowadzone zostały badania z wykorzystaniem dyfraktometru proszkowego, które umożliwiło sprawdzenie czy wodór znajduje się w stopie.



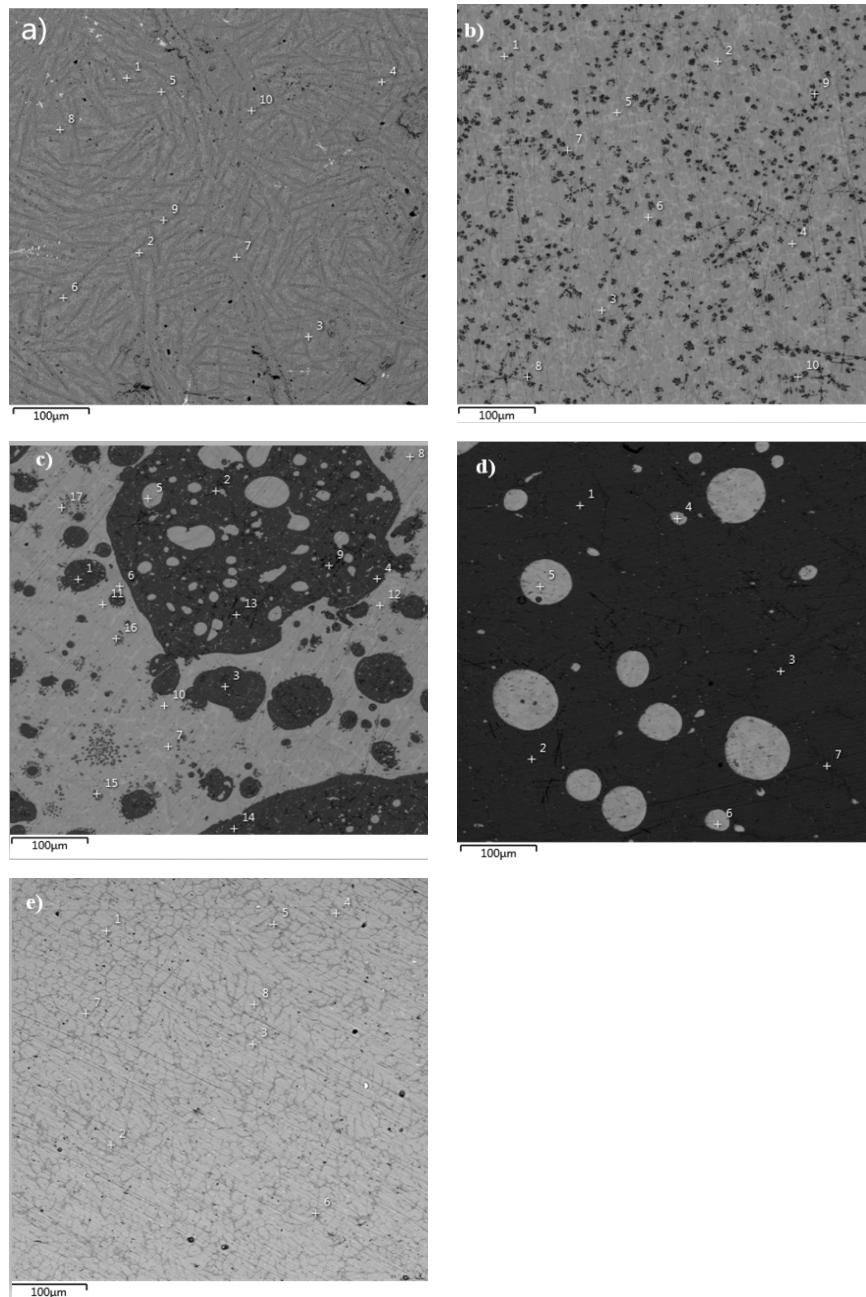
Rysunek 36. Dyfraktogram przedstawiający badania przed (niebieski) i po (czerwony) sorpcji/desorpcji wodoru dla stopu  $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{Ni}$ .

Na dyfraktogramie znajdującym się powyżej widoczny jest pojedynczy pik przy stopniu około  $37^\circ$ , potwierdza on, iż powyższy stop jest w stanie tworzyć stabilne formy wodorku.

## 8. Układ La-Ti-Ni

### 8.1. Analiza fazowa stopów układu La-Ti-Ni

W ramach przygotowania niniejszej pracy przeprowadzona została synteza stopów z układu La-Ti-Ni. Na rysunku 37 przedstawione zostały obrazy uzyskane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. W tabeli 17 zebrane zostały dane dotyczące zawartości procentowej poszczególnych stopów.



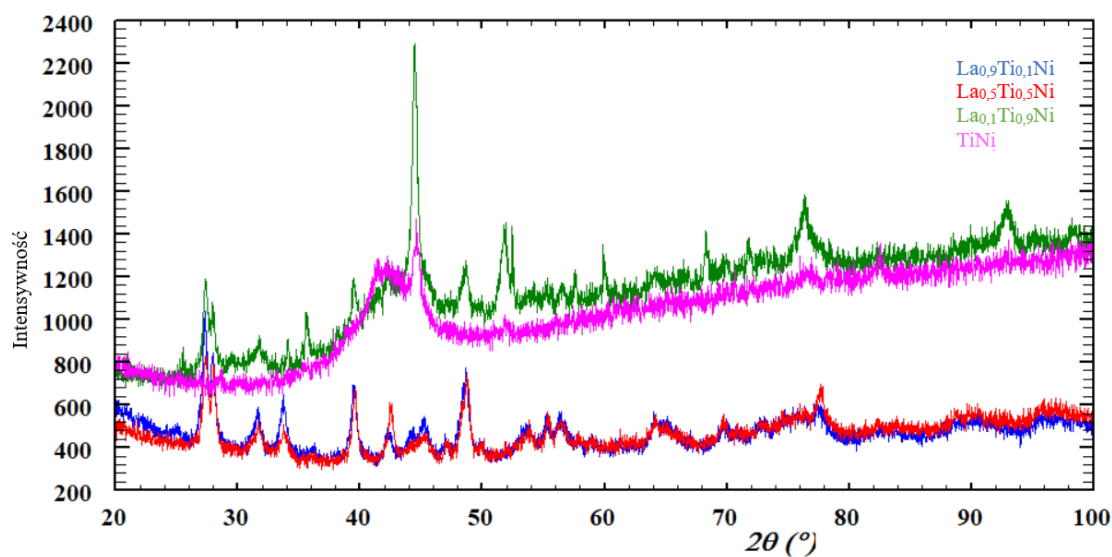
Rysunek 37. Obraz uzyskany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego dla stopów układu La-Ti-Ni a)  $\text{La}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Ni}$  b)  $\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}$  c)  $\text{La}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{Ni}$  d)  $\text{TiNi}$ .

Tabela 17. Skład procentowy poszczególnych pierwiastków (% atomowy).

LaNi	<p><b>Faza I</b> – La 41,8% Ni – 58,2%</p> <p><b>Faza II</b> – La – 25,1% Ni – 74,9%</p> <p><b>Faza III</b> – La – 27,3% Ni – 72,7%</p>
La <sub>0,9</sub> Ti <sub>0,1</sub> Ni	<p><b>Faza I</b> – La – 51,3% Ni – 48,7% Ti – 0,0%</p> <p><b>Faza II</b> – La – 69,0% Ni – 30,6% Ti – 0,0%</p> <p><b>Faza III</b> – Ni – 48,8% Ti – 47,1% La – 4,2%</p>
La <sub>0,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> Ni	<p><b>Faza I</b> – Ni – 51,8% Ti – 48,2% La – 0,0%</p> <p><b>Faza II</b> – La – 51,0% Ni – 48,6% Ti – 0,4%</p> <p><b>Faza III</b> – Ni – 50,3% Ti – 47,1% La – 1,2%</p>
La <sub>0,1</sub> Ti <sub>0,9</sub> Ni	<p><b>Faza I</b> – Ti – 51,9% Ni – 48,1% La – 0,0%</p> <p><b>Faza II</b> – La – 52,4% Ni – 48,9% Ti – 0,0%</p>
TiNi	<p><b>Faza I</b> – Ti – 51,8% Ni – 48,2%</p>

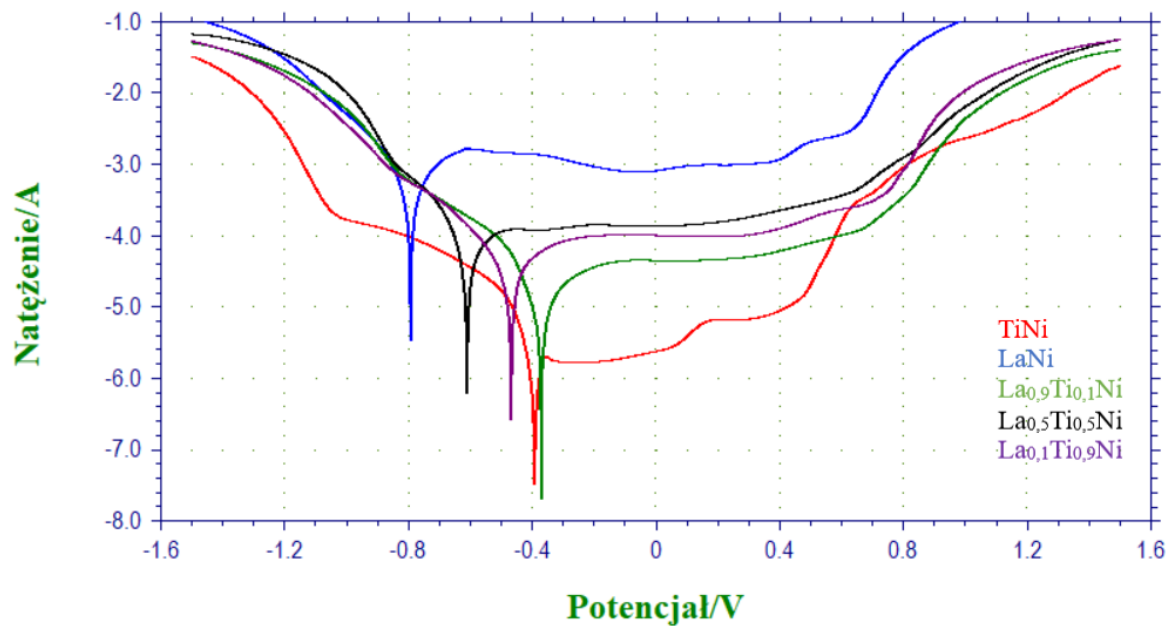
Przedstawione na rysunku 37 oraz dane zebrane w tabeli 17 pozwalają na stwierdzenie, iż wraz ze wzrostem ilości trzeciego składnika w próbkach, którym jest tytan zwiększa się jednorodność badanych materiałów.

## 8.2. Analiza strukturalna stopów z układu La-Ti-Ni



Rysunek 38. Dyfraktogram dla materiałów z układu La-Ti-Ni.

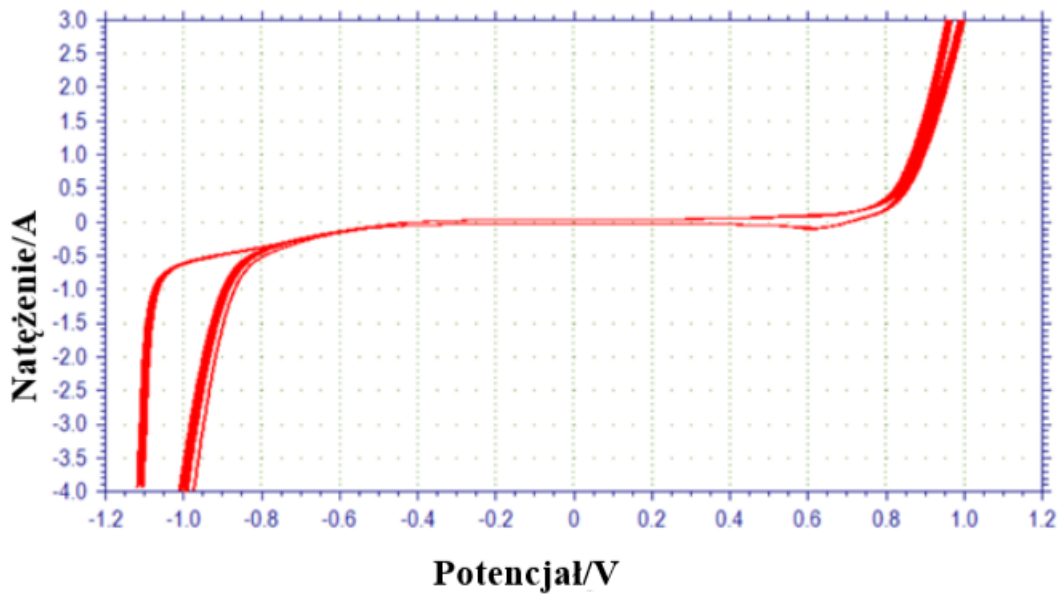
## 8.3. Badania elektrochemiczne stopów z układu La-Ti-Ni



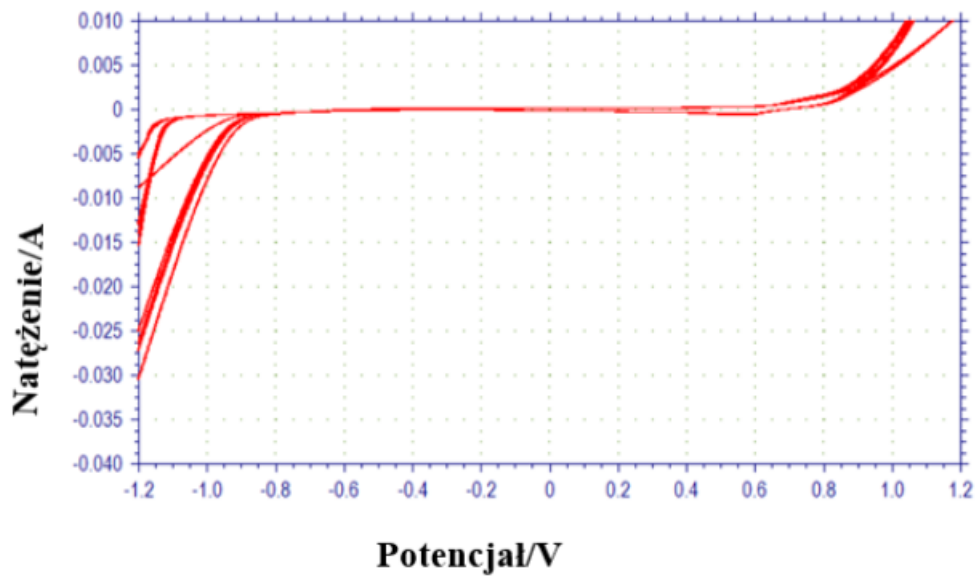
Rysunek 39. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji stopów TiNi (czerwony), LaNi (niebieski), La<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>Ni (zielony), La<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>Ni (czarny), La<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>Ni (fioletowy).

Przedstawione na rysunku 39 dane dotyczące potencjałów korozyjnych stopów z układu La-Ti-Ni iż tytan jako dodatkowy składnik wpływa na poprawę wartości potencjału korozyjnego co przekłada się na wzrost odporności badanych materiałów.

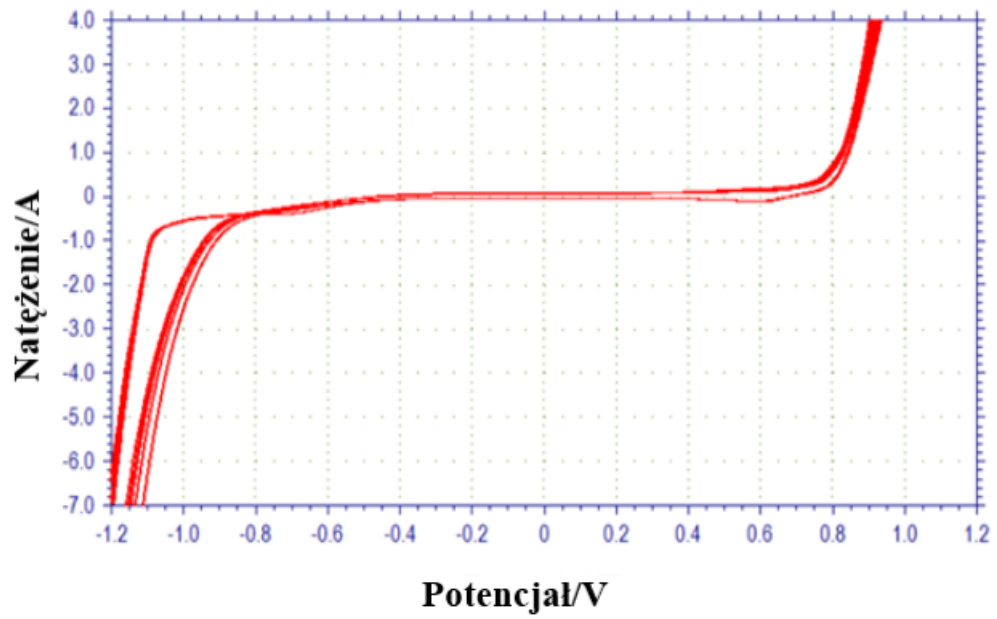




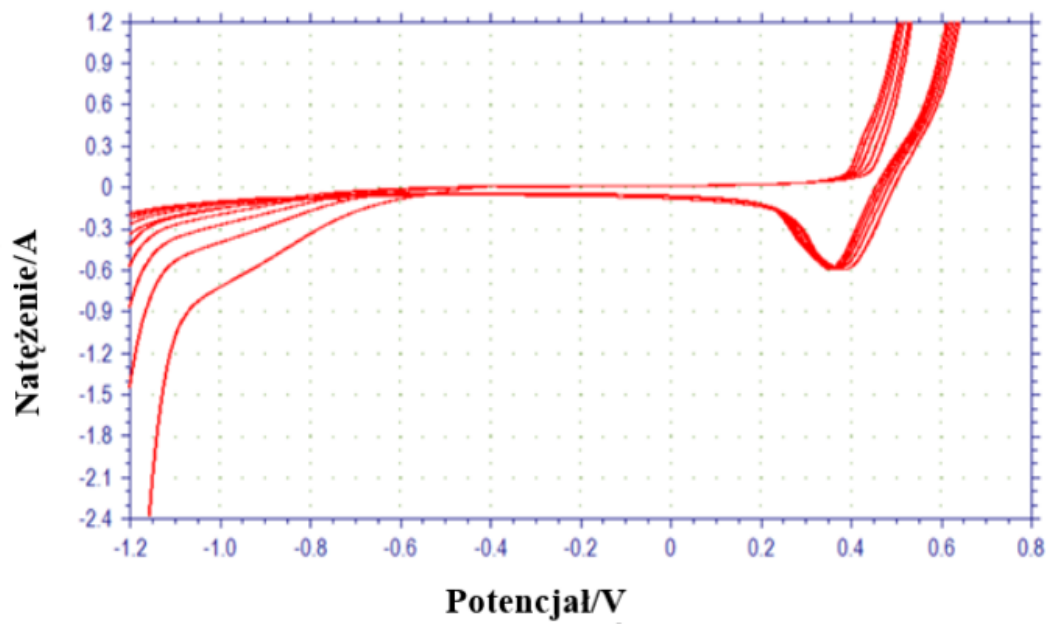
Rysunek 40. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii dla próbki La<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>Ni.



Rysunek 41. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii dla próbki La<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>Ni.



Rysunek 42. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii dla próbki La<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>Ni.



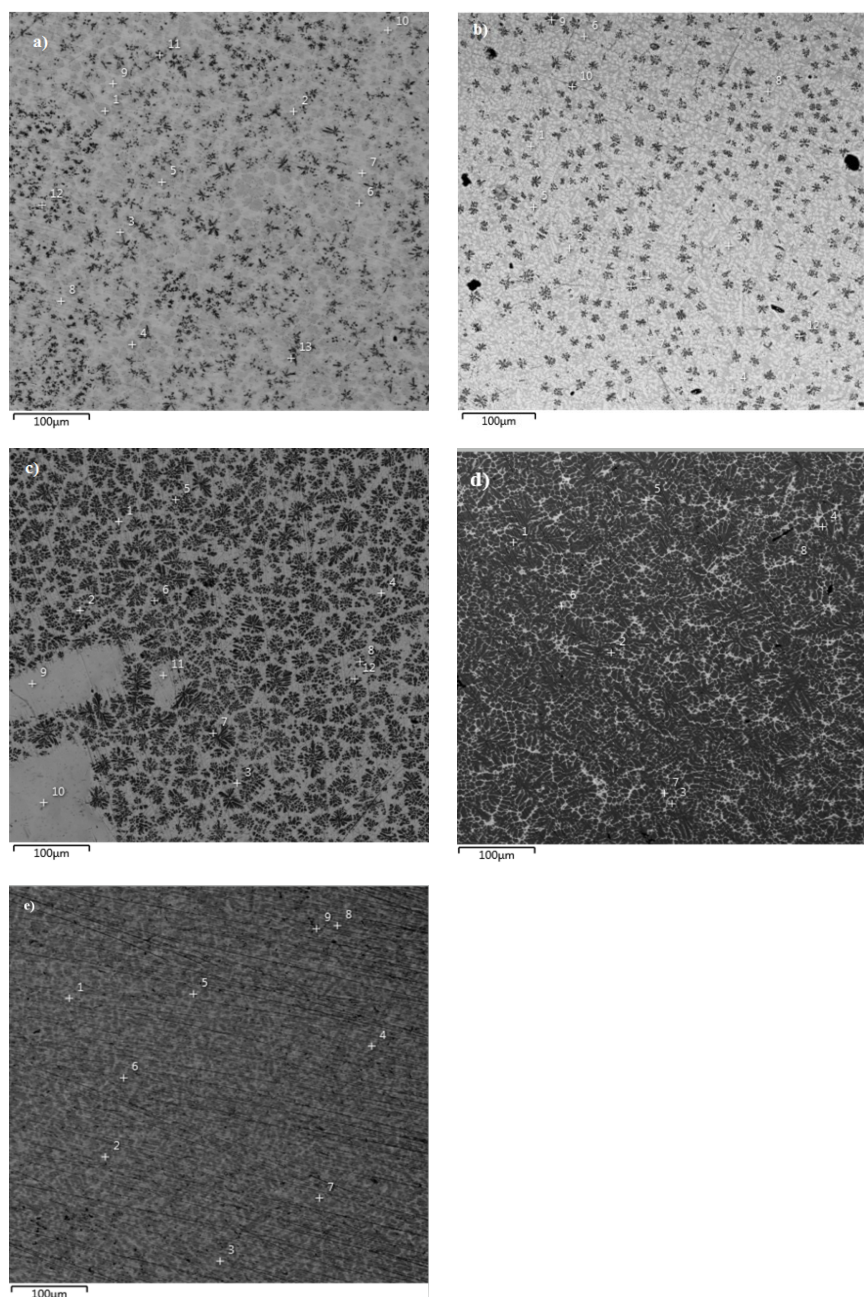
Rysunek 43. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii dla próbki TiNi.

Dane z pomiarów przeprowadzonych z wykorzystaniem aparatu CH Instruments 600 E dla próbek z układu La-Ti-Ni potwierdzają, iż dodatek trzeciego składnika w tym przypadku tytanu znacząco wpływa na poprawę stabilności materiału pracującego jako ogniwo.

## 9. Charakterystyka stopów układu Gd-Ti-Ni

### 9.1. Analiza fazowa stopów układu Gd-Ti-Ni

Kolejna z syntez przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy dotyczyła stopów z układu Gd-Ti-Ni. Na rysunku 44 przedstawione zostały obrazy mikroskopowe uzyskane przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego. W tabeli 18 zestawione zostały zawartości procentowe dla poszczególnych stopów.

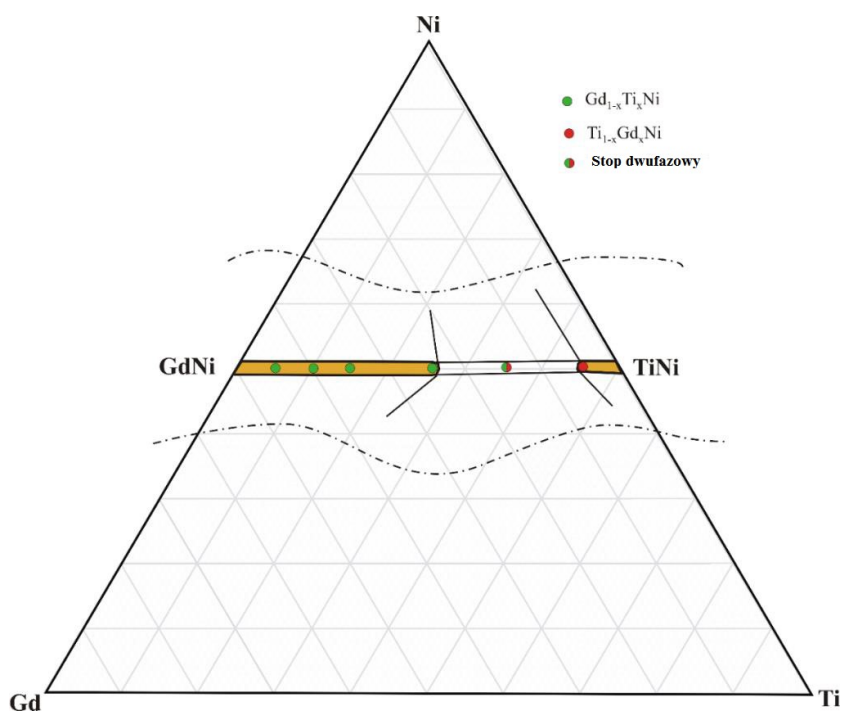


Rysunek 44. Obraz uzyskany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego dla stopów układu Gd-Ti-Ni a)  $Gd_{0.9}Ti_{0.1}Ni$  b)  $Gd_{0.7}Ti_{0.3}Ni$  c)  $Gd_{0.5}Ti_{0.5}Ni$  d)  $Gd_{0.1}Ti_{0.9}Ni$  e)  $GdNi$ .

Tabela 18. Skład procentowy poszczególnych próbek układu Gd-Ti-Ni (% atomowy).

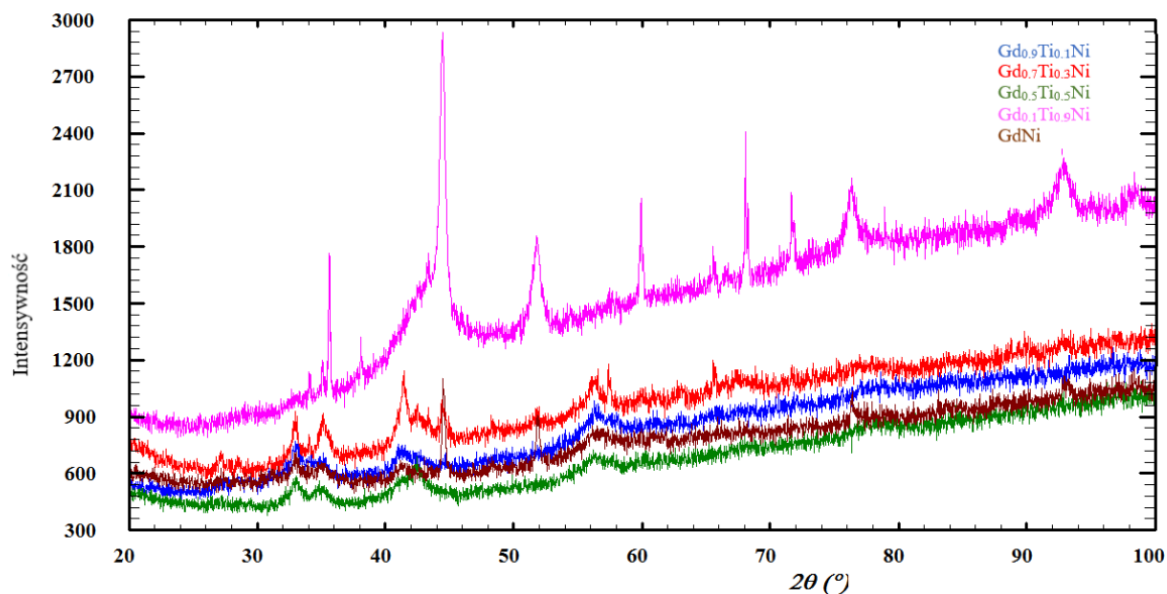
$Gd_{0,9}Ti_{0,1}Ni$	<b>Faza I</b> – Gd – 60,2% Ni – 39,4% Ti – 0,4% <b>Faza II</b> – Gd – 50,1% Ni – 46,7% Ti – 3,2% <b>Faza III</b> – Gd – 54,25% Ni – 38,2% Ti – 7,6%
$Gd_{0,7}Ti_{0,3}Ni$	<b>Faza I</b> – Gd – 43,6% Ni – 48,9% Ti – 8,2% <b>Faza II</b> – Gd – 33,6% Ni – 56,6% Ti – 9,9%
$Gd_{0,5}Ti_{0,5}Ni$	<b>Faza I</b> – Gd – 42,2% Ni – 49,2% Ti – 8,4% <b>Faza II</b> – Gd – 7,9% Ni – 48,8% Ti – 43,2%
$Gd_{0,1}Ti_{0,9}Ni$	<b>Faza I</b> – Gd – 0,8% Ni – 51,9 Ti – 47,3% <b>Faza II</b> – Gd – 7,1% Ni – 54,1% Ti – 38,8%
GdNi	<b>Faza I</b> – Gd – 64,2% Ni – 35,8% <b>Faza II</b> – Gd – 51,1% Ni – 48,9%

Na podstawie analizy jakościowej oraz ilościowej faz oraz dzięki analizie widm EDS wnioskować można, że w syntezowanych próbkach część atomów Ti (około 5%) podstawiona jest atomami Gd i odwrotnie.



Rysunek 45. Schemat tworzenia roztworów stałych  $Gd_{1-x}Ti_xNi$  ( $x=0-0,5$  i  $Ti_{1-x}Gd_xNi$  ( $x=0-0,1$ ) w układzie Gd-Ti-Ni.

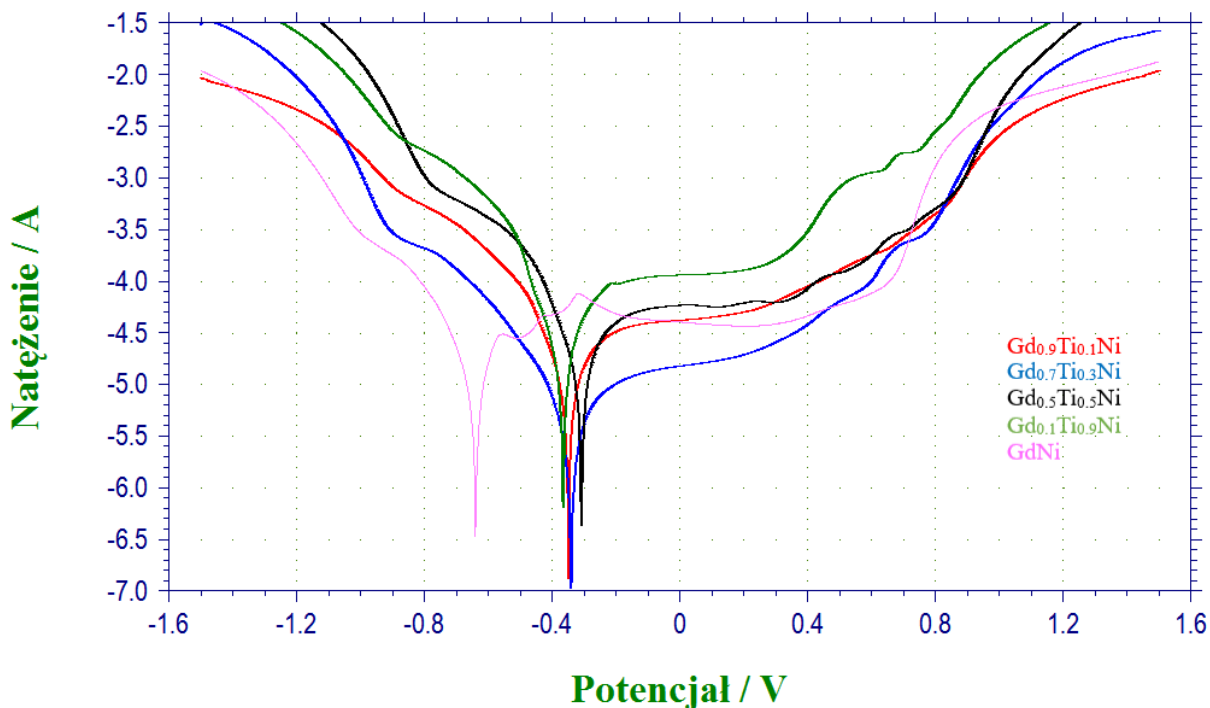
## 9.2. Analiza strukturalna stopów z układu Gd-Ti-Ni

Rysunek 46. Dyfraktogram dla próbek Gd<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>Ni, Gd<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>Ni, Gd<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>Ni, Gd<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>Ni, GdNi.

Analiza rentgenowska wykazała, że w syntezowanych próbkach głównymi fazami są stałe roztwory na podstawie związków dwuskładnikowych GdNi oraz TiNi. Fazy GdNi oraz TiNi krystalizują się w różnych typach strukturalnych dla tego pomiędzy tymi fazami tworzą się ograniczone stałe roztwory. Dyfraktogramy stopów Gd<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>Ni przedstawiony na rysunku 46, które wykazują znaczną amorficzność zsyntezowanych próbek.

### 9.3. Badania elektrochemiczne stopów układu Gd-Ti-Ni

#### 9.3.1. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji. Woltamperometria cykliczna.



Rysunek 47. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji stopów  $Gd_{0.9}Ni_{0.1}Ti$  (czerwony),  $Gd_{0.7}Ti_{0.3}Ni$  (niebieski),  $Gd_{0.5}Ti_{0.5}Ni$  (czarny),  $Gd_{0.1}Ti_{0.9}Ni$  (zielony), GdNi (różowy).

Tabela 19. Wartości zbadanych potencjałów korozyjnych dla stopów układu Gd-Ti-Ni.

$Gd_{0.9}Ti_{0.1}Ni$	-0,3516 V
$Gd_{0.7}Ti_{0.3}Ni$	-0,3409 V
$Gd_{0.5}Ti_{0.5}Ni$	-0,3059 V
$Gd_{0.1}Ti_{0.9}Ni$	-0,3618 V
GdNi	-0,6349 V

Potencjał korozyjny dla stopu GdNi wynosi -0,6349 V, podczas gdy dla próbki  $Gd_{0.5}Ti_{0.5}Ni$  zostaje przesunięty do wartości -0,3059V. Analiza powyższych wartości pozwala

stwierdzić, iż dodatek niewielkiej ilości trzeciego komponentu, czyli tytanu wpływa na poprawę odporności na korozję.

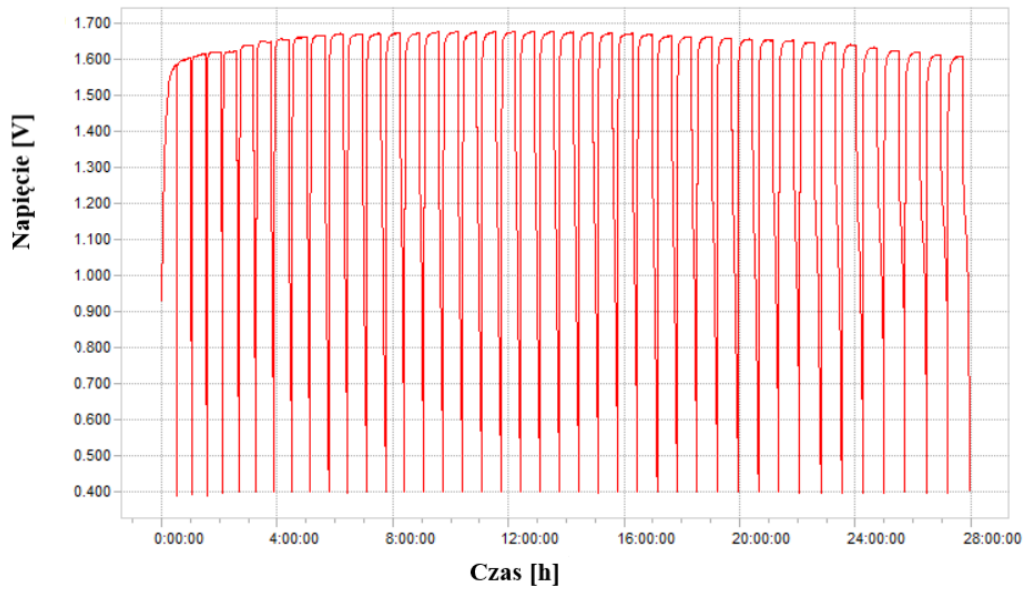
### 9.3.2. Chronopotencjometria cykliczna

W ramach pracy wykonane zostały badania chronopotencjometrii cyklicznej. W tym celu wykorzystana została celka 2 – elektrodowa typu SWAGELOK. Elektroda pracującą w przeprowadzanych badaniach była badana próbka, natomiast przeciwelektrodę stanowił wodorotlenek niklu (II) zmieszany z grafitem, który przewodzi prąd w stosunku 1:5. Sześciomolowy wodorotlenek potasu stosowany był jako elektrolit. Każdy z badanych materiałów poddawany był 42 cyklom ładowania trwającym odpowiednio 30 i 60 minut oraz 42 cyklom rozładowania. Prąd ładowania wynosił 0,5mA natomiast prąd rozładowania 0,1mA. Pomiary przeprowadzone były z wykorzystaniem 8 – kanałowego analizatora baterii BST – 8 firmy MTI przedstawionego na rysunku 48.

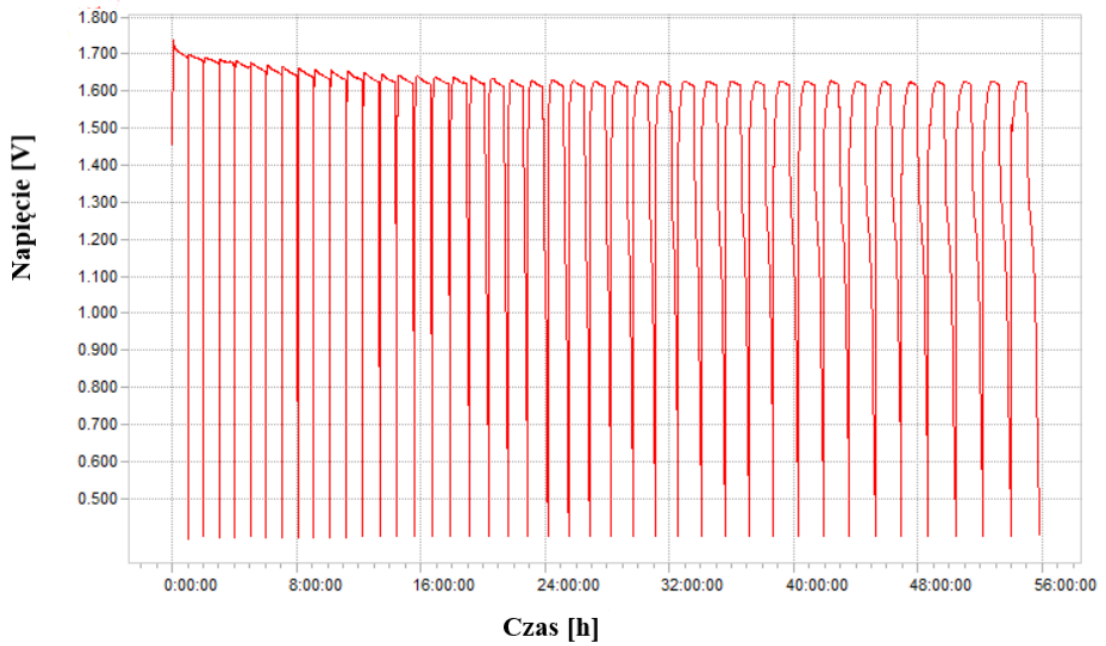


Rysunek 48. 8 – kanałowy analizator baterii BST – 8 firmy MTI.





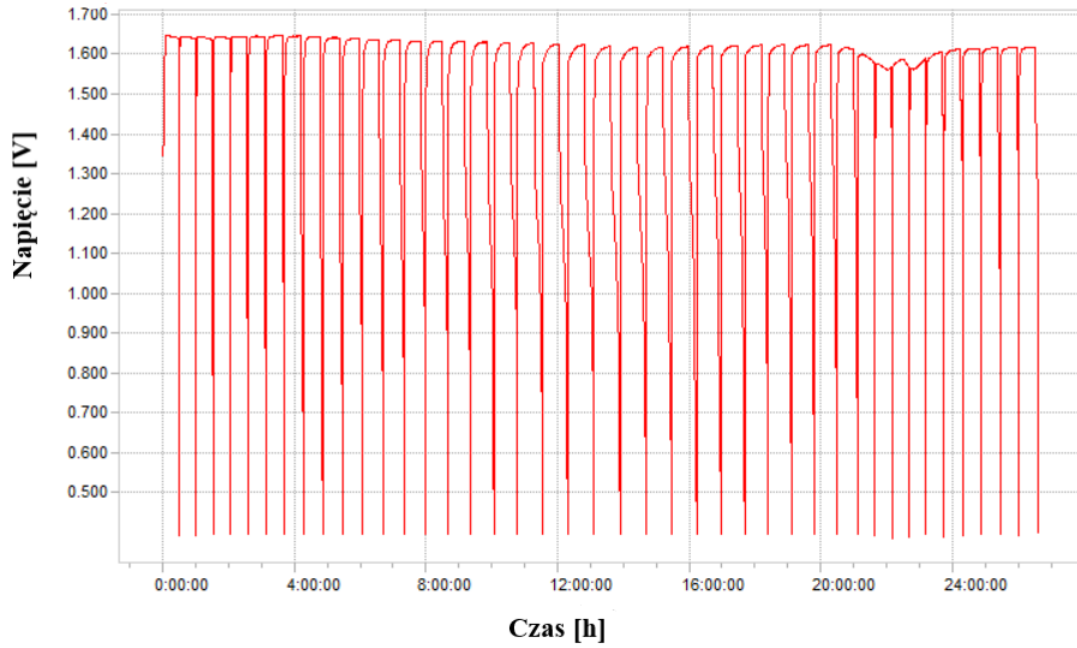
Rysunek 49. Krzywe ładowania – rozładowania dla próbki GdNi (czas ładowania 30 minut).



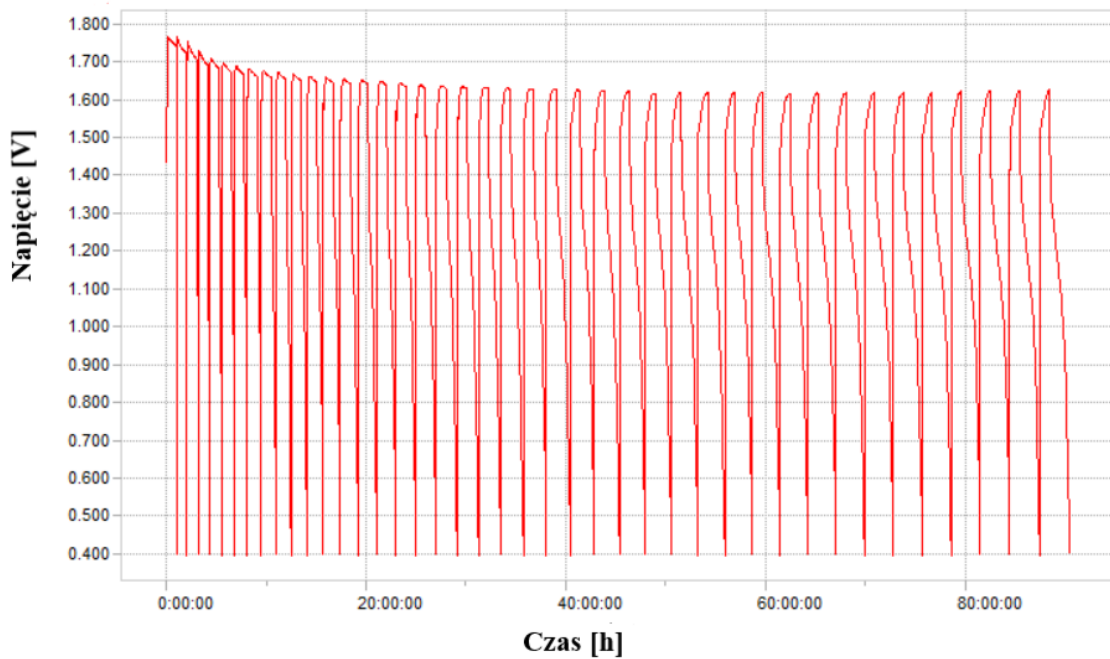
Rysunek 50. Krzywe ładowania – rozładowania dla próbki GdNi (czas ładowania 60 minut).

Tabela 20. Dane dotyczące cykli elektrochemicznych dla stopu GdNi.

Cykl	Krok	Rodzaj kroku	Czas [h:m:s]	Cykl	Krok	Rodzaj kroku	Czas [h:m:s]
<b>1</b>	1	Ładowanie	0:30:00:00	<b>1</b>	1	Ładowanie	1:00:00:000
	2	Rozładowanie	0:00:40:00		2	Rozładowanie	0:00:17:000
<b>2</b>	3	Ładowanie	0:30:00:00	<b>2</b>	3	Ładowanie	1:00:00:000
	4	Rozładowanie	0:01:08:00		4	Rozładowanie	0:00:24:000
–	–	–	–	–	–	–	–
<b>19</b>	37	Ładowanie	0:30:00:000	<b>19</b>	37	Ładowanie	1:00:00:000
	38	Rozładowanie	0:10:09:00		38	Rozładowanie	0:13:18:000
<b>20</b>	39	Ładowanie	0:30:00:000	<b>20</b>	39	Ładowanie	1:00:00:000
	40	Rozładowanie	0:10:14:00		40	Rozładowanie	0:14:15:000
–	–	–	–	–	–	–	–
<b>41</b>	81	Ładowanie	0:30:00:000	<b>41</b>	81	Ładowanie	1:00:00:000
	82	Rozładowanie	0:14:25:00		82	Rozładowanie	0:47:40:000
<b>42</b>	83	Ładowanie	0:30:00:000	<b>42</b>	83	Ładowanie	1:00:00:000
	84	Rozładowanie	0:15:21:00		84	Rozładowanie	0:49:05:000



Rysunek 51. Krzywe ładowania – rozładowania dla próbki  $Gd_{0.5}Ti_{0.5}Ni$  (czas ładowania 30 minut).



Rysunek 52. Krzywe ładowania – rozładowania dla próbki  $Gd_{0.5}Ti_{0.5}Ni$  (czas ładowania 60 minut).

Tabela 21. Dane dotyczące cykli elektrochemicznych dla stopu  $Gd_{0.5}Ti_{0.5}Ni$ .

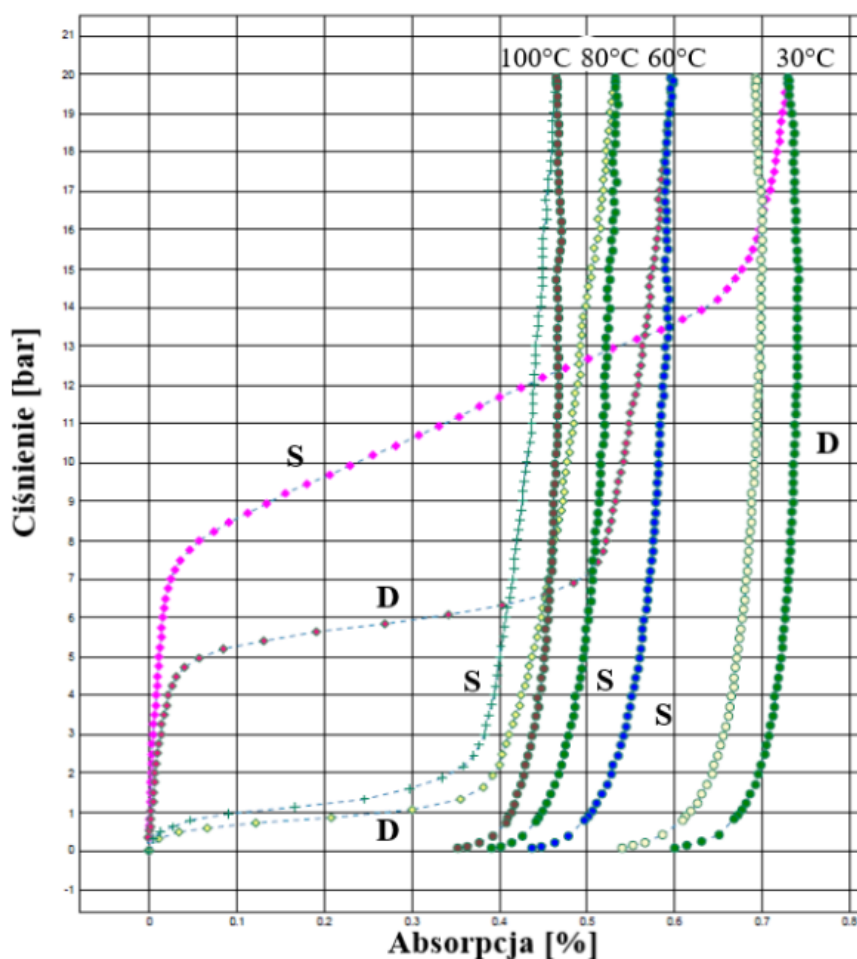
Cykl	Krok	Rodzaj kroku	Czas [h:m:s]
<b>1</b>	1	Ładowanie	0:30:00:00
	2	Rozładowanie	0:00:17:00
<b>2</b>	3	Ładowanie	0:30:00:000
	4	Rozładowanie	0:00:28:000
–	–	–	–
<b>19</b>	37	Ładowanie	0:30:00:000
	38	Rozładowanie	0:14:49:000
<b>20</b>	39	Ładowanie	0:30:00:000
	40	Rozładowanie	0:16:20:00
–	–	–	–
<b>41</b>	81	Ładowanie	0:30:00:00
	82	Rozładowanie	0:04:30:0
<b>42</b>	83	Ładowanie	0:30:00:0
	84	Rozładowanie	0:04:40:0

Cykl	Krok	Rodzaj kroku	Czas [h:m:s]
<b>1</b>	1	Ładowanie	1:00:00:000
	2	Rozładowanie	0:01:22:000
<b>2</b>	3	Ładowanie	1:00:0:000
	4	Rozładowanie	0:03:08:000
–	–	–	–
<b>19</b>	37	Ładowanie	1:00:00:000
	38	Rozładowanie	1:05:41:000
<b>20</b>	39	Ładowanie	1:00:00:000
	40	Rozładowanie	1:09:17:000
–	–	–	–
<b>41</b>	81	Ładowanie	1:00:00:000
	82	Rozładowanie	1:58:47:000
<b>42</b>	83	Ładowanie	1:00:00:000
	84	Rozładowanie	1:59:27:000

W powyższych tabelach przedstawione zostały dane dotyczące czasy cykli elektrochemicznych dla stopów GdNi oraz  $Gd_{0.5}Ti_{0.5}Ni$ . Po analizie wyników można stwierdzić, że wydłużenie czasu ładowania do 60 minut znacząco wpłynęło na czas rozładowania. Dla obu stopów czas rozładowania był najdłuższy w ostatnim 42 cyklu dla GdNi wynosił on 49 min 5s natomiast dla stopu  $Gd_{0.5}Ti_{0.5}Ni$  1h 59 min 27s. Dodatek tytanu znacząco wydłużył czas rozładowania ogniwa.

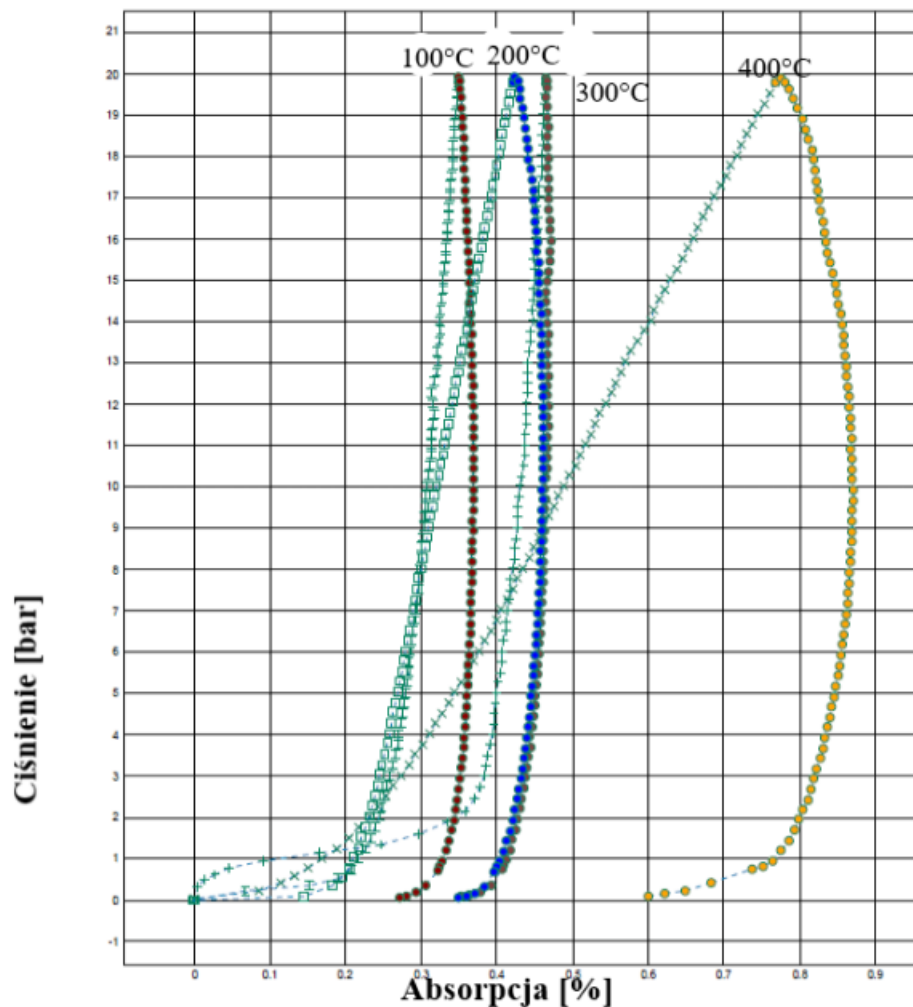
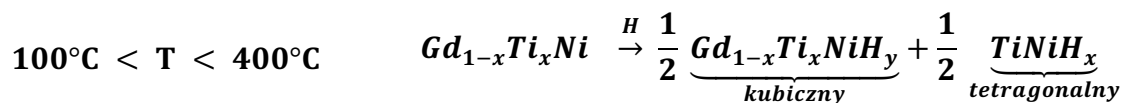
#### 9.4. Badania pochłaniania wodoru z fazy gazowej dla stopów z układu Gd-Ti-Ni

Dla stopu  $Gd_{0.9}Ti_{0.1}Ni$  w ramach niniejszej pracy przeprowadzone zostały pomiary sorpcji/desorpcji wodoru. Analiza została wykonana dla ciśnień w przedziale 0 – 20 bar, krok pomiaru wynosił 500mBar, izotermy oznaczone zostały odpowiednio dla temperatur: 30°C, 60°C, 80°C oraz 100°C. Pomiar został wykonany w sposób opisany w rozdziale 7.5. Uwodornienie w fazie gazowej stałego roztworu  $Gd_{1-x}Ti_xNi$  ( $x=0-0.5$ ) w zakresie temperatur od 30 do 100°C wykazało powstanie ortorombowej fazy wodorkowej.



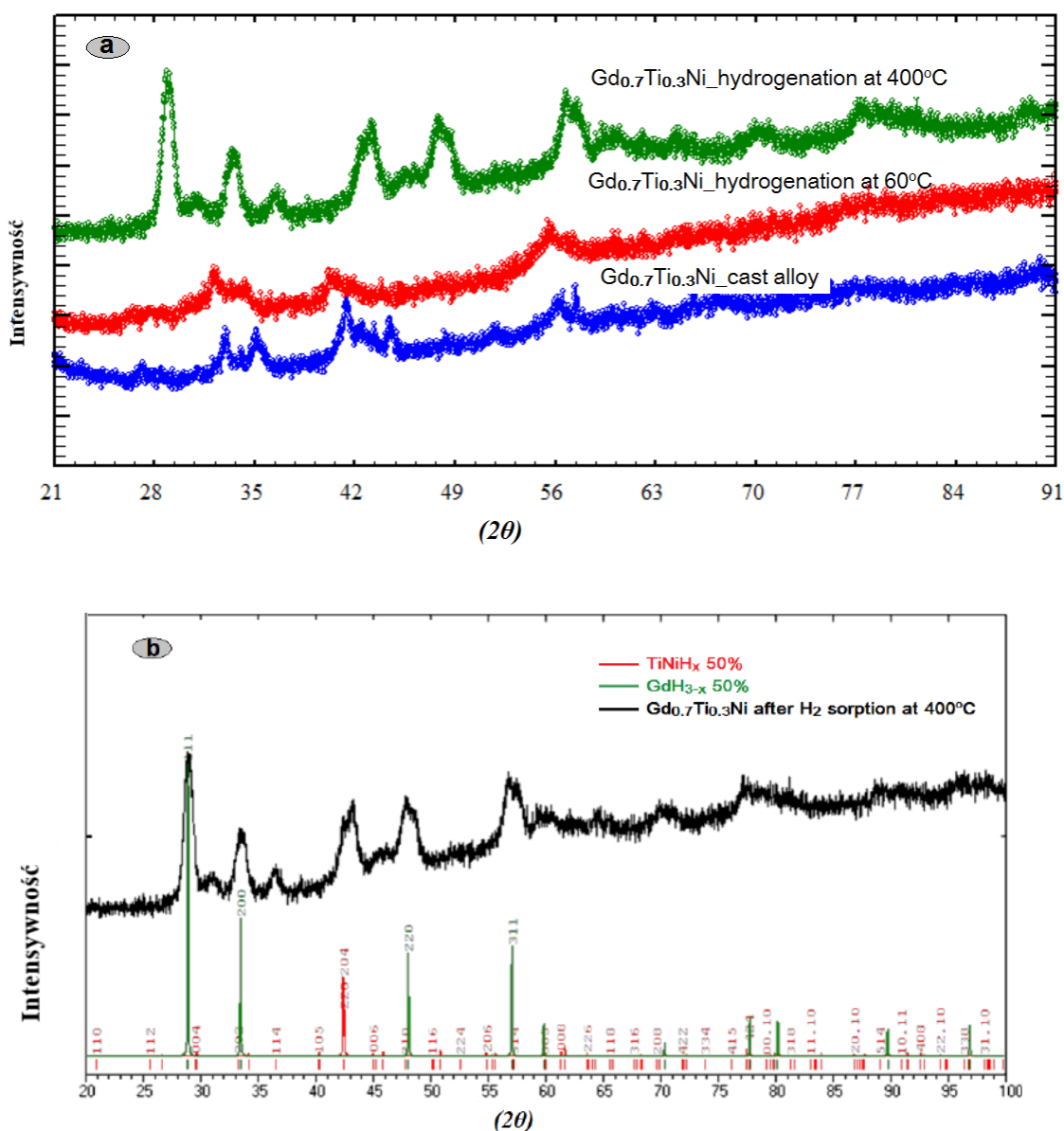
Rysunek 53. Izotermy sorpcji/desorpcji wodoru przeprowadzone w temperaturach 30°C – 100°C dla stopu  $Gd_{1-x}Ti_xNi$ .

W poniższym zakresie temperatur ortorombowy wodorek  $Gd_{1-x}Ti_xNi$  ulega rozkładowi na dwa sześciennie wodorki  $GdH_{3-x}$  oraz tetragonalną fazę  $TiNiH_x$  które są stabilne.



Rysunek 54. Izotermi sorpcji/desorpcji wodoru przeprowadzone w temperaturach 30 – 100°C dla stopu  $Gd_{1-x}Ti_xNi$ .

Dane rentgenowskie zaprezentowane na rysunku 55 zostały przeprowadzone po procesie sorpcji/desorpcji wodoru. Potwierdzają one tworzenie się sześciennej fazy wodorkowej  $GdH_{3-x}$  oraz fazy tetragonalnej  $TiNiH_x$  w stosunku 50:50.



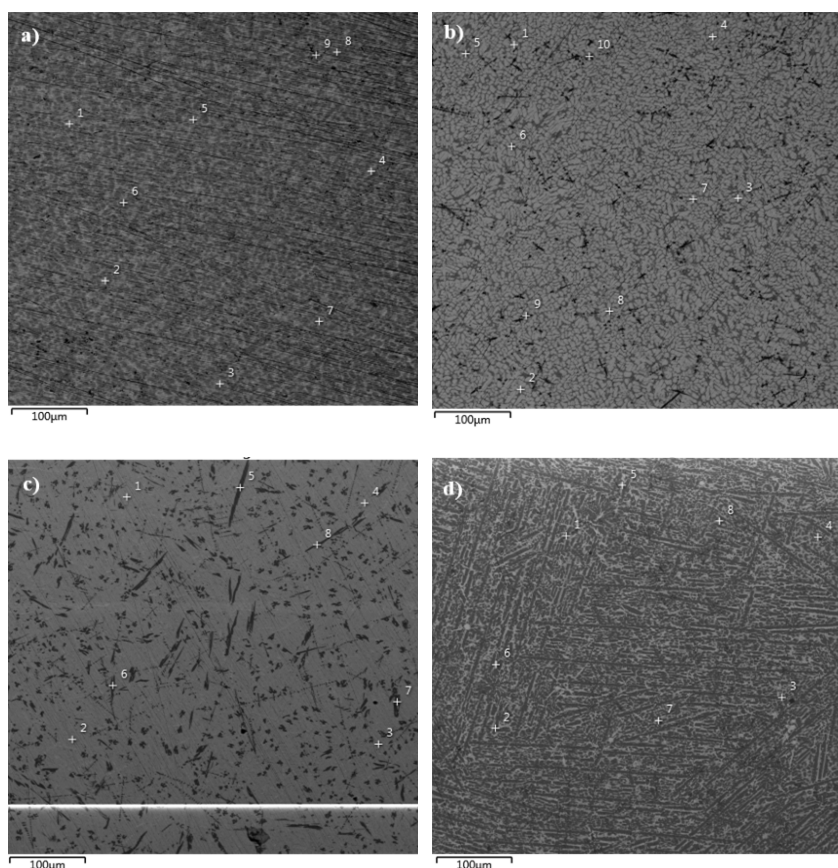
Rysunek 55. Dyfraktogramy dla stopu  $Gd_{0.7}Ti_{0.3}Ni$  przeprowadzone przed oraz po procesie sorpcji/desorpcji wodoru.

Po badaniu sorpcji/desorpcji wodoru po raz kolejny przeprowadzone zostały badania z wykorzystaniem dyfraktometru proszkowego w celu sprawdzenia jaka część wodoru pozostała w stopie tworząc jego wodorek. Na dyfraktogramach uwodornionej próbki zaobserwowane zostało pojawienie się dodatkowych refleksów ( $29,5^\circ$  oraz  $39,0^\circ$ ), należących do nowej bardziej stabilnej fazy wodorkowej.

## 10. Charakterystyka stopów układu Gd-Zr-Ni

### 10.1. Analiza fazowa stopów układu Gd-Zr-Ni

Tak jak w przypadku poprzednich materiałów dla próbek z układu Gd-Zr-Ni przeprowadzona została analiza z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego z przystawką EDS. Otrzymane obrazy mikroskopowe zostały przedstawione na rysunku 56, natomiast zawartości procentowe poszczególnych pierwiastków w poszczególnych próbkach zebrane zostały w tabeli 22.



Rysunek 56. Obraz uzyskany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego dla stopów układu Gd-Zr-Ni a) GdNi b)  $Gd_{0.9}Zr_{0.1}Ni$  c)  $Gd_{0.7}Zr_{0.3}Ni$  d)  $Gd_{0.3}Zr_{0.7}Ni$ .



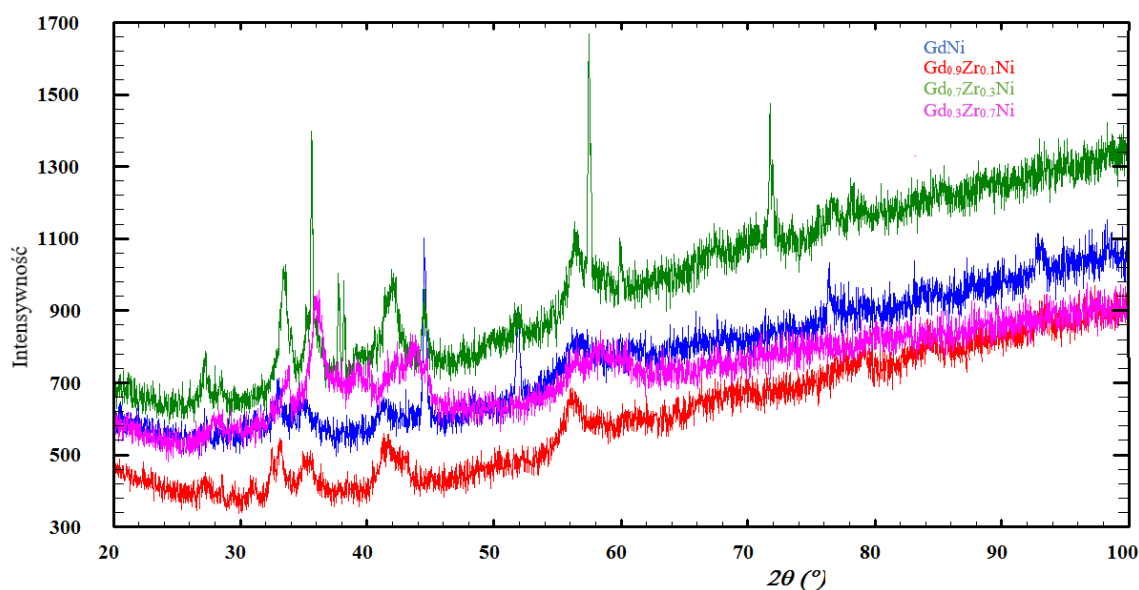
Tabela 22. Skład procentowy poszczególnych próbek układu Gd-Zr-Ni (% atomowy).

GdNi	<b>Faza I</b> – Gd – 64,2% Ni – 35,8% <b>Faza II</b> – Gd – 51,1% Ni – 48,9%
Gd <sub>0,9</sub> Zr <sub>0,1</sub> Ni	<b>Faza I</b> – Gd – 47,6% Ni – 49,6% Zr – 2,8% <b>Faza II</b> – Gd – 35,7% Ni – 56,6% Zr – 7,7%
Gd <sub>0,7</sub> Zr <sub>0,3</sub> Ni	<b>Faza I</b> – Gd – 39,7% Ni – 48,8% Zr – 11,5% <b>Faza II</b> – Gd – 21,3% Ni – 46,9%, Zr – 31,9%
Gd <sub>0,3</sub> Zr <sub>0,7</sub> Ni	<b>Faza I</b> – Gd – 4% Ni – 46,1% Zr – 49,9% <b>Faza II</b> – Gd – 30,8% Ni – 49,9% Zr – 19,3%

Na podstawie zebranych wyników można stwierdzić, iż wraz ze wzrostem zawartości cyrkonu w badanych materiałach dochodzi do podstawienia cyrkonu w miejsce gadolinu, wszystkie próbki są dwufazowe.

## 10.2. Analiza strukturalna stopów z układu Gd-Zr-Ni

Podobnie jak w przypadku poprzednio analizowanych próbek dla metali z układu Gd-Zr-Ni wykonane zostały badania rentgenowskie stopów a ich wyniki przedstawiono na rysunku 57.

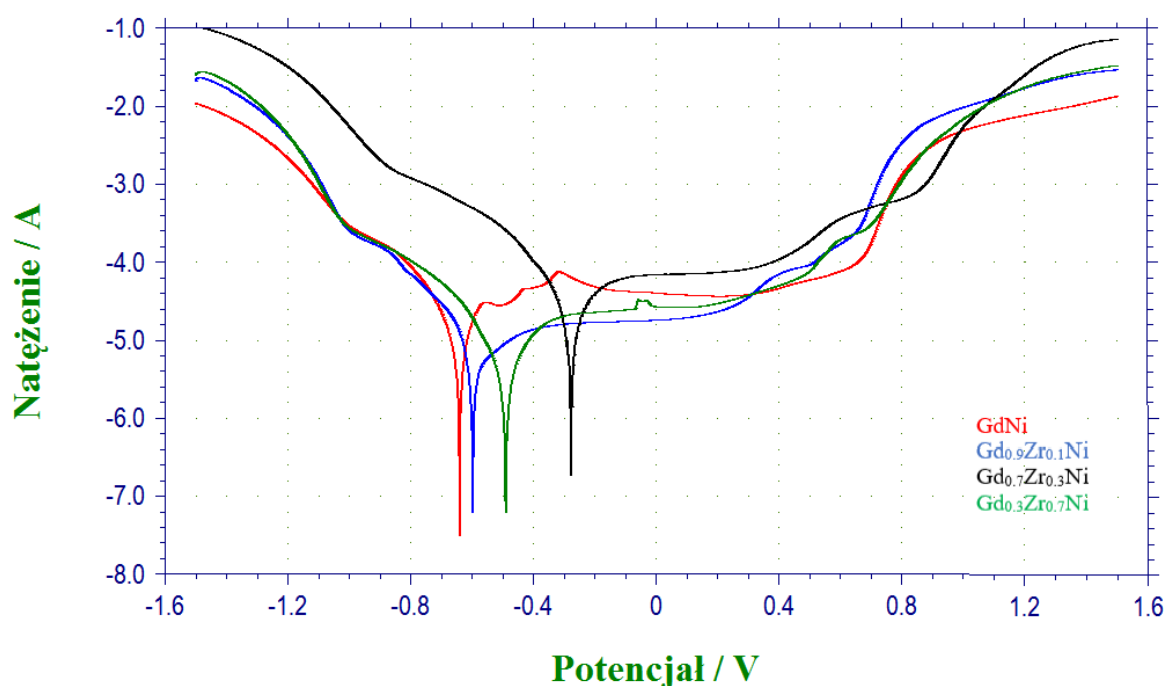


Rysunek 57. Dyfraktogram dla próbek GdNi, Gd<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>Ni, Gd<sub>0,7</sub>Zr<sub>0,3</sub>Ni, Gd<sub>0,3</sub>Zr<sub>0,7</sub>Ni.

### 10.3. Badania elektrochemiczne stopów układu Gd-Zr-Ni

#### 10.3.1. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji

Na rysunku 58 pokazane zostały potencjokinetyczne krzywe polaryzacji dla stopów GdNi, Gd<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ni, Gd<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>Ni, Gd<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.7</sub>Ni. W czasie przeprowadzanych badań zastosowane zostały następujące warunki pomiaru: wartość potencjału od -1,6 do +1,6V szybkość skanowania wynosiła 0,01 Vs<sup>-1</sup>. W tabeli 23 przedstawione zostały dane dotyczące wartości potencjałów korozyjnych dla poszczególnych próbek.



Rysunek 58. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji stopów GdNi, Gd<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ni, Gd<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>Ni, Gd<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.7</sub>Ni.

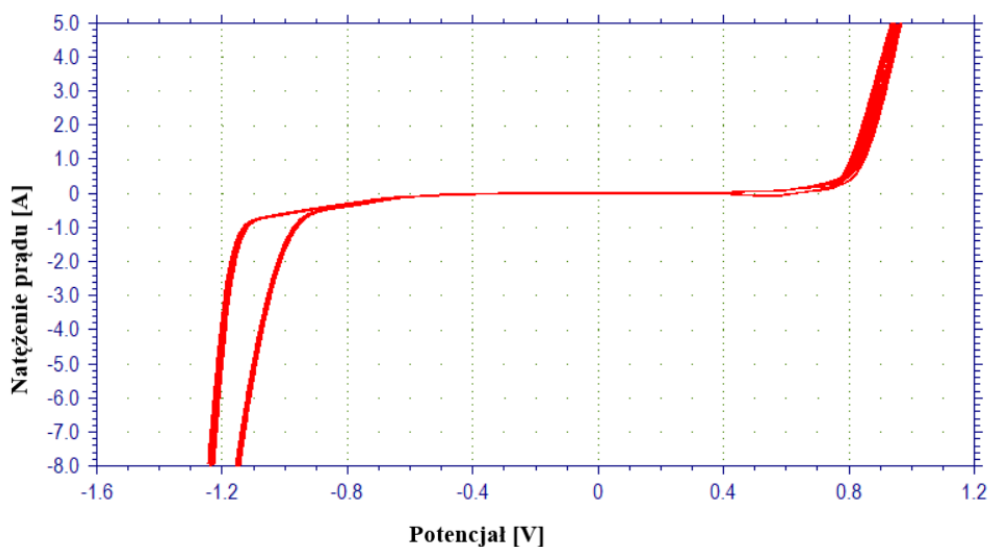
Tabela 23. Wartości zbadanych potencjałów korozyjnych dla stopów układu Gd-Zr-Ni.

GdNi	-0,6349 V
Gd <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> Ni	-0,5948 V
Gd <sub>0.7</sub> Zr <sub>0.3</sub> Ni	-0,2773 V
Gd <sub>0.3</sub> Zr <sub>0.7</sub> Ni	-0,4907 V

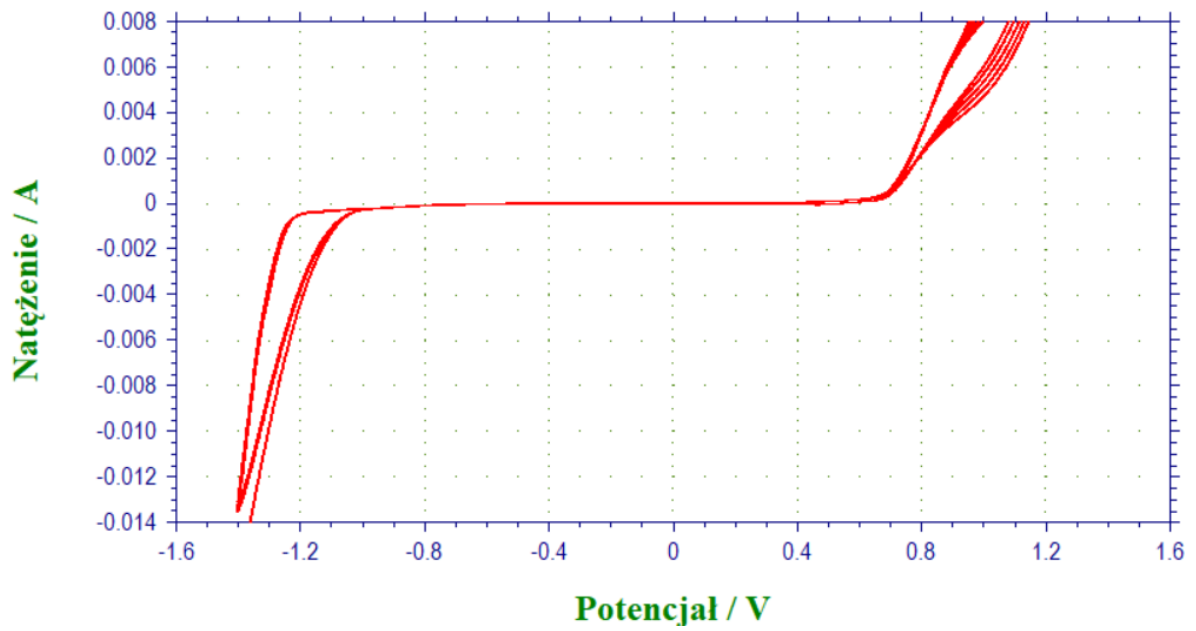
Przeprowadzone pomiary pozwalają zauważyć, że podstawienie związku GdNi cyrkonem ma wpływ na wartość potencjału korozyjnego prowadząc do jego wzrostu. Największy efekt został zaobserwowany dla stopu  $Gd_{0.7}Zr_{0.3}Ni$  i wynosi  $-0,2773V$ . W przypadku próbki  $Gd_{0.3}Zr_{0.7}Ni$  wartość potencjału korozyjnego to  $-0,4907V$ .

### 10.3.2. Woltamperometria cykliczna

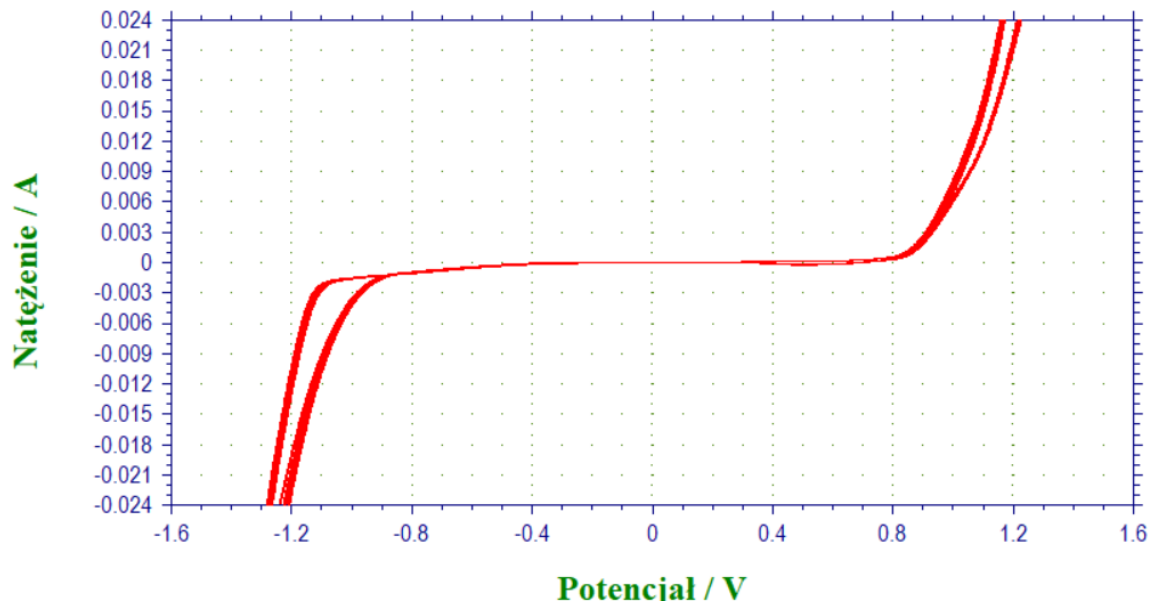
W ramach niniejszej pracy dla układu Gd-Zr-Ni zostały przeprowadzone badania woltamperometrii cyklicznej. Zestawienie wybranych próbek przedstawione zostało na rysunkach 59 – 62.



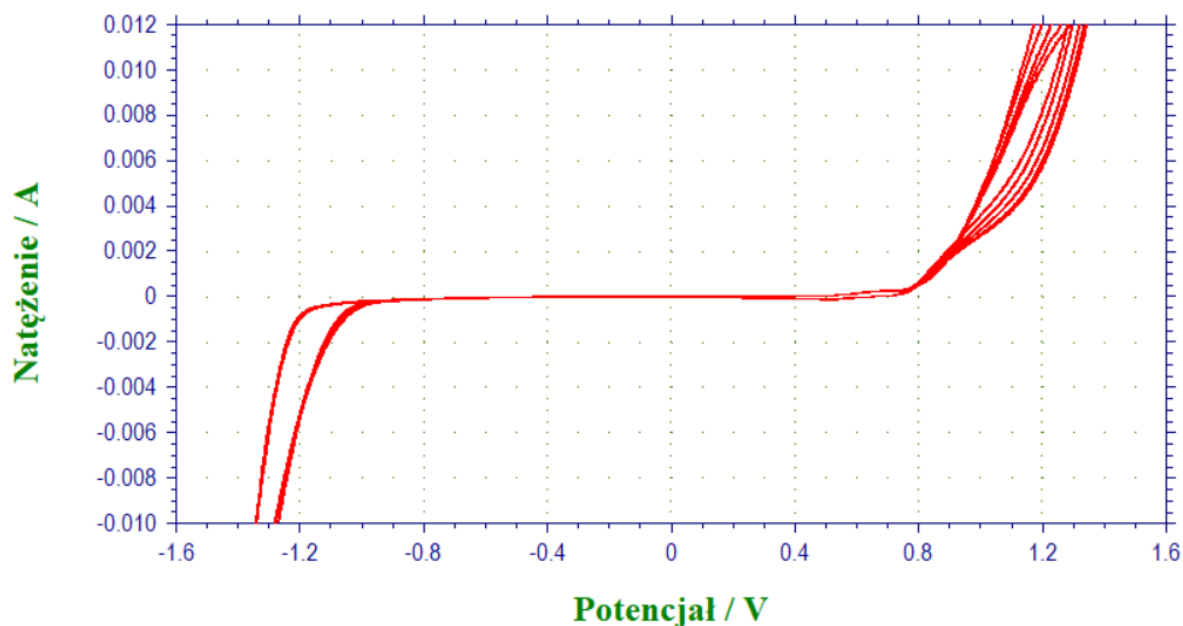
Rysunek 59. Wyniki pomiarów woltamperometrii cyklicznej dla próbki GdNi.



Rysunek 60. Wyniki pomiarów woltamperometrii cyklicznej dla próbki  $Gd_{0.9}Zr_{0.1}Ni$ .



Rysunek 61. Wyniki pomiarów woltamperometrii cyklicznej dla próbki  $Gd_{0.7}Zr_{0.3}Ni$ .

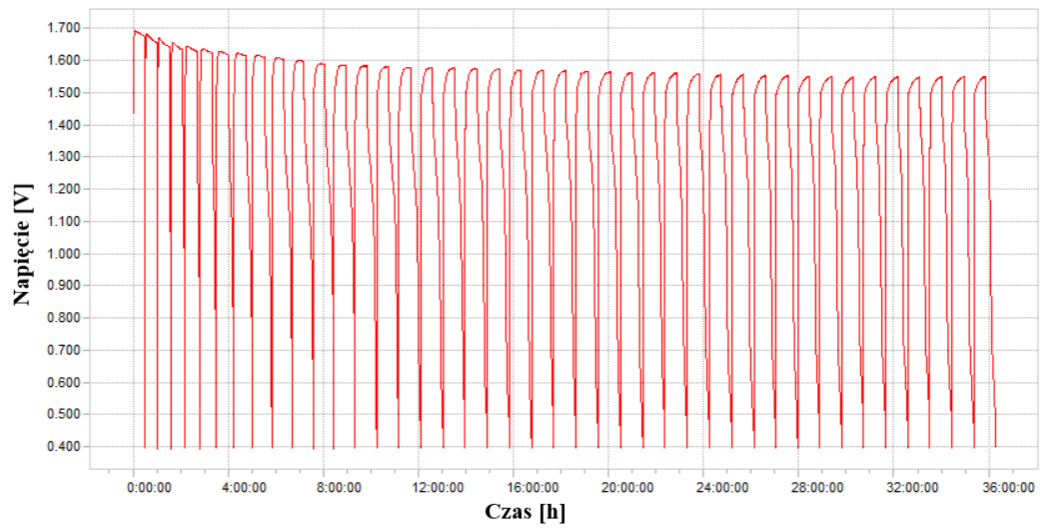


Rysunek 62. Wyniki pomiarów woltamperometrii cyklicznej dla próbki Gd<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.7</sub>Ni.

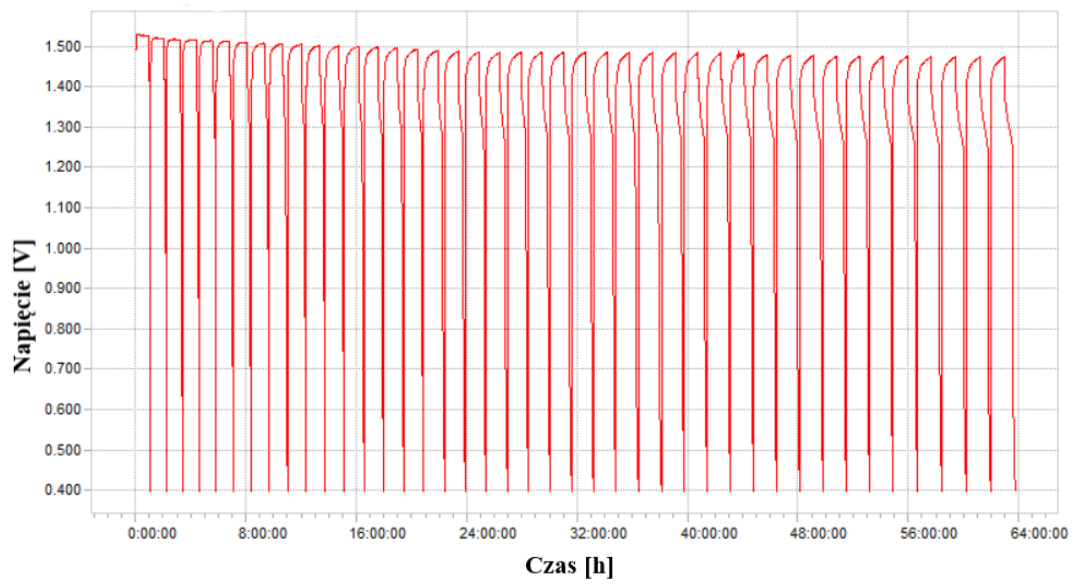
Pomiary woltamperometrii cyklicznej wykazały dużą stabilność pracy oraz odwracalność procesów elektrodowych (redukcja-utlenianie) dla wszystkich przedstawionych próbek z układu Gd-Zr-Ni. Można zauważyć, iż każdy następny cykl jest identyczny z poprzednim.

### 10.3.3. Chronopotencjometria cykliczna

Przeprowadzone zostały także badania chronopotencjometrii cyklicznej w takich samych warunkach jak dla stopów układu Gd-Ti-Ni (9.3.2). Badania chronopotencjometrii obejmowało 42 cykle ładowania trwające odpowiednio 30 i 60 minut oraz 42 cykle rozładowania. Prąd ładowania wynosił 0,5mA natomiast prąd rozładowania 0,1mA. Na poniższych rysunkach przedstawione zostały wykresy dla próbek Gd<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ni oraz Gd<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>Ni. W tabelach natomiast zgromadzone zostały dane dotyczące przeprowadzonych pomiarów.



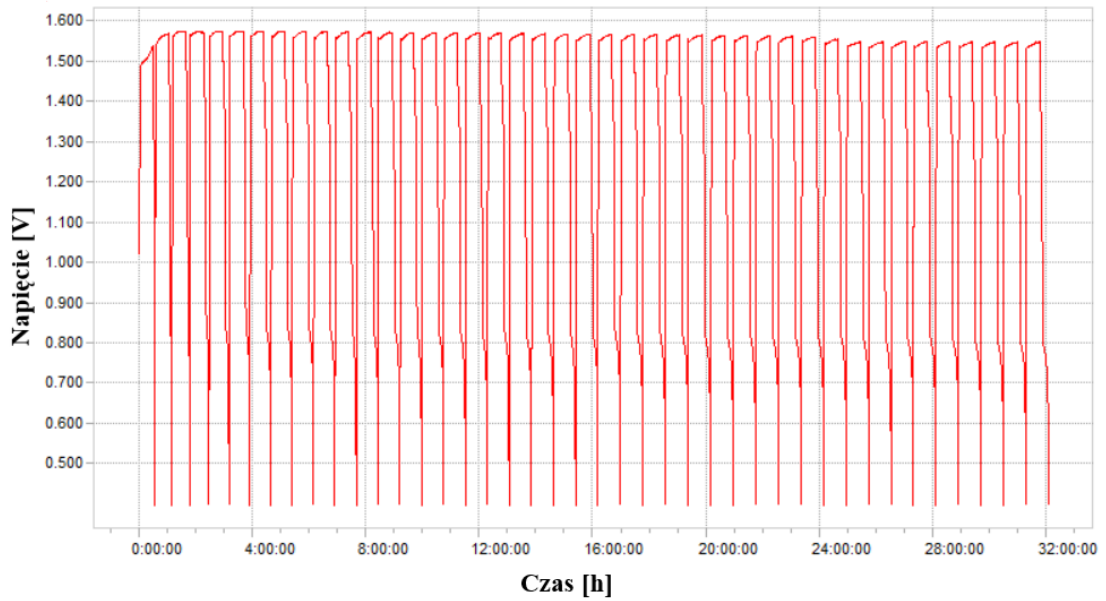
Rysunek 63. Krzywe ładowania – rozładowania dla próbki  $Gd_{0.9}Zr_{0.1}Ni$  (czas ładowania 30 minut).



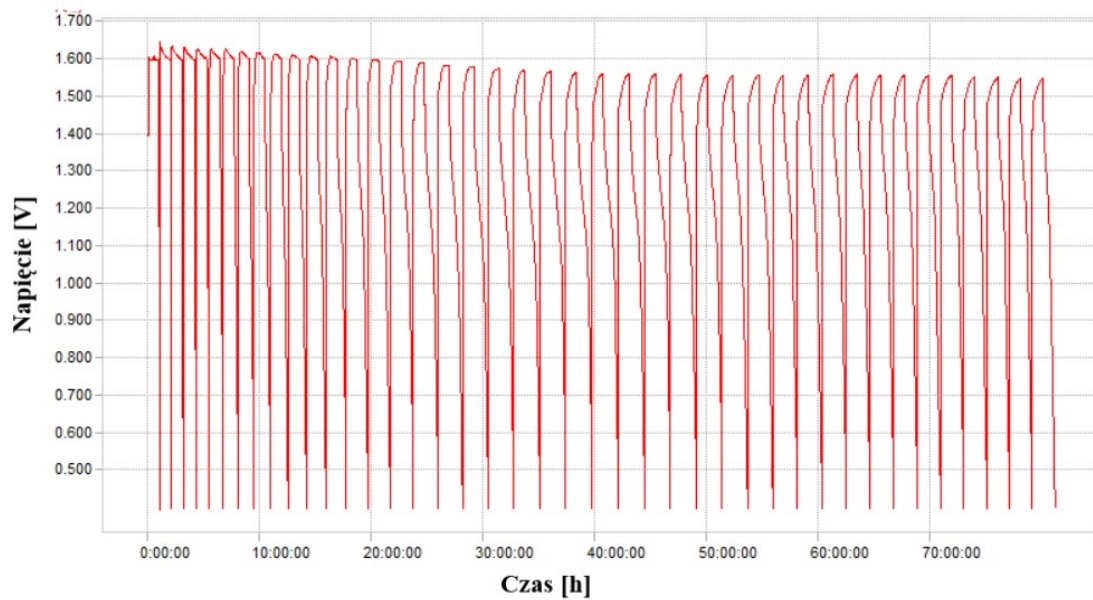
Rysunek 64. Krzywe ładowania – rozładowania dla próbki  $Gd_{0.9}Zr_{0.1}Ni$  (czas ładowania 60 minut).

Tabela 24. Dane dotyczące cykli elektrochemicznych dla stopu  $Gd_{0,9}Zr_{0,1}Ni$ .

Cykl	Krok	Rodzaj kroku	Czas [h:m:s]	Cykl	Krok	Rodzaj kroku	Czas [h:m:s]
<b>1</b>	1	Ładowanie	0:30:00:00	<b>1</b>	1	Ładowanie	1:00:00:000
	2	Rozładowanie	0:00:42:00		2	Rozładowanie	0:06:12:000
<b>2</b>	3	Ładowanie	0:30:00:00	<b>2</b>	3	Ładowanie	1:00:00:000
	4	Rozładowanie	0:01:38:00		4	Rozładowanie	0:07:54:000
–	–	–	–	–	–	–	–
<b>19</b>	37	Ładowanie	0:30:00:000	<b>19</b>	37	Ładowanie	1:00:00:000
	38	Rozładowanie	0:25:34:00		38	Rozładowanie	0:30:29:000
<b>20</b>	39	Ładowanie	0:30:00:000	<b>20</b>	39	Ładowanie	1:00:00:000
	40	Rozładowanie	0:26:23:00		40	Rozładowanie	0:32:19:000
–	–	–	–	–	–	–	–
<b>41</b>	81	Ładowanie	0:30:00:000	<b>41</b>	81	Ładowanie	1:00:00:000
	82	Rozładowanie	0:25:30:00		82	Rozładowanie	0:46:14:000
<b>42</b>	83	Ładowanie	0:30:00:000	<b>42</b>	83	Ładowanie	1:00:00:000
	84	Rozładowanie	0:26:21:00		84	Rozładowanie	0:47:49:000



Rysunek 65. Krzywe ładowania – rozładowania dla próbki  $Gd_{0.7}Zr_{0.3}Ni$  (czas ładowania 30 minut).



Rysunek 66. Krzywe ładowania – rozładowania dla próbki  $Gd_{0.7}Zr_{0.3}Ni$  (czas ładowania 60 minut).



Tabela 25. Dane dotyczące cykli elektrochemicznych dla stopu  $Gd_{0.7}Zr_{0.3}Ni$ .

Cykl	Krok	Rodzaj kroku	Czas [h:m:s]	Cykl	Krok	Rodzaj kroku	Czas [h:m:s]
1	1	Ładowanie	0:30:00:00	1	1	Ładowanie	1:00:00:000
	2	Rozładowanie	0:03:08:00		2	Rozładowanie	0:01:07:000
2	3	Ładowanie	0:30:00:00	2	3	Ładowanie	1:00:00:000
	4	Rozładowanie	0:05:56:00		4	Rozładowanie	0:02:28:000
–	–	–	–	–	–	–	–
31	37	Ładowanie	0:30:00:000	22	37	Ładowanie	1:00:00:000
	38	Rozładowanie	0:18:08:00		38	Rozładowanie	1:20:18:000
32	39	Ładowanie	0:30:00:000	23	39	Ładowanie	1:00:00:000
	40	Rozładowanie	0:18:08:00		40	Rozładowanie	1:21:40:000
–	–	–	–	–	–	–	–
41	81	Ładowanie	0:30:00:000	41	81	Ładowanie	1:00:00:000
	82	Rozładowanie	0:17:46:00		82	Rozładowanie	1:02:11:000
42	83	Ładowanie	0:30:00:000	42	83	Ładowanie	1:00:00:000
	84	Rozładowanie	0:17:39:00		84	Rozładowanie	1:01:05:000

Analiza powyższych danych pozwala stwierdzić, iż podobnie jak w przypadku stopów z układu Gd-Ti-Ni (9.3.2) wydłużenie czasu ładowania do 60 minut wpłynęło na wydłużenie czasu rozładowania. W przypadku  $Gd_{0.9}Zr_{0.1}Ni$  najdłuższy czas rozładowania wynosił 47min 49s i został zanotowany w ostatnim, czyli 42 cyklu. Natomiast dla stopu  $Gd_{0.7}Zr_{0.3}Ni$  czas ten wynosił 1 godzinę 21 minut 40 sekund dla 23 cyklu. Zwiększenie ilości cyrkonu w badanych próbkach przyczynia się do wzrostu czasu rozładowania.

***Podsumowanie i wnioski***

## 11. Podsumowanie i wnioski

W ramach niniejszej pracy doktorskiej zostało zsyntezowanych dwadzieścia dziewięć stopów opartych na układzie  $R_{1-x}T_xNi$ , gdzie R – La, Gd, Ti, Zr w zmiennych proporcjach. W pracy przedstawione zostały wybrane próbki. Wykonane badania obejmowały analizę fazową oraz jakościową z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego z przystawką EDS oraz dyfraktometru proszkowego. Przeprowadzone zostały badania elektrochemiczne w których zostały określone potencjały korozyjne, zbadano odporność na korozję poszczególnych stopów a także stabilność pracy poszczególnych ogniw. Ze względu na długotrwały czas pomiaru tylko wybrane z materiałów były badana pod kątem pochłaniania wodoru w formie gazowej z wykorzystaniem metody Sieverta.

Przeprowadzone badania pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Otrzymane zostały nowe, wcześniej nieprzedstawione stopy z układów La-Zr-Ni, La-Ti-Ni oraz Gd-Ti-Ni, Gd-Zr-Ni.
- Dla układu La-Zr-Ni wprowadzenie trzeciego komponentu, czyli cyrkonu, w znaczący sposób wpłynęło na zwiększenie jednorodności zsyntezowanych stopów.
- Obliczona struktura elektronowa dla związków LaNi oraz LaNiH<sub>x</sub> pozwoliło na stwierdzenie, iż mamy do czynienia z metalicznym charakterem wiązań.
- Otrzymane materiały charakteryzowały się wysoką odpornością na korozję a także stabilną pracą ogniwa. Wraz ze wzrostem ilości zawartości cyrkonu wzrastają wartości potencjałów korozyjnych.
- Przebadany pod kątem sorpcji/desorpcji stop La<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>Ni najlepiej adsorbuje wodór w niskiej temperaturze, jednak nie oddaje wodoru do końca prowadząc do powstania stabilnego wodoru.
- Dla układu La-Ti-Ni podobnie jak w przypadku układu La-Zr-Ni wprowadzenie tytanu powoduje zwiększenie jednorodności materiału.
- Dodatkowy składnik w postaci tytanu wpływa na poprawienie wartości potencjałów korozyjnych co powoduje wzrost odporności na korozję zsyntezowanych materiałów a także poprawę stabilności pracy.

- W przypadku układu Gd-Ti-Ni przeprowadzona analiza strukturalna pozwala na stwierdzenie, iż istnieje roztwór stały między fazami binarnymi GdNi i TiNi. Ponadto zsyntezowane próbki wykazują się wysoką amorficznością.
- Wprowadzenie tytanu poprawiło odporność na korozję.
- Badania chronopotencjometrii cyklicznej wykazały, iż wydłużenie czasu ładowania do 60 minut oraz dodatek tytanu w znacznym stopniu wpłyną na czas rozładowania ogniwa.
- Przeprowadzone badania sorpcji/desorpcji dla materiału  $Gd_{0.9}Ti_{0.1}Ni$  wykazało powstanie orotorombowej fazy wodorkowej dla temperatur w przedziale od 30 do  $100^{\circ}C$ . Natomiast dla wyższych temperatur, czyli od 100 do  $400^{\circ}C$  ulega on rozkładowi na dwa sześciennie wodorki  $GdH_{3-x}$  oraz tetragonalną fazę  $TiNiH_x$  które są stabilne
- W przypadku układu Gd-Zr-Ni analiza fazowa wykazała, iż wszystkie zsyntezowane stopy są dwufazowe, wzrost zawartości cyrkonu prowadzi do podstawienia cyrkonu w miejsce gadolinu.
- Tak jak w przypadku poprzednich układów cyrkon ma wpływ na wartości potencjałów korozyjnych oraz wzrost czasu rozładowania ogniwa.
- Powyższe wnioski pozwalają na stwierdzenie, iż opisane w niniejszej pracy materiały mogą zostać wykorzystane jako materiały elektrodowe w ogniwach wodorkowych.

## 12. Literatura

1. Polyakov O., Chapter 18 Technology of Ferroalloys with Rare-Earth Metals, *Handbook of Ferroalloys*, Butterworth-Heinemann, **2013**.
2. Naboychenko S.S., Murashova I.B., Neikov O.D., Chapter 22 Production of Rare Metal Powders, *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*, Elsevier, **2005**, 485-537.
3. Takeda O., Uda T., Okabe T.H., Chapter 2.9 Rare Earth, Titanium Group Metals and Reactive Metals Production, *Treatise on Process Metallurgy*, Elsevier, **2014**, 995-1069.
4. Ganjali M.R., Gupta V.K., Faridbod F., Norouzi P., Chapter 1 – Introduction to Lanthanide series (From Lanthanum to Lutetium), *lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods*, Elsevier, **2016**, 1-36.
5. Omodara L., Pitk aho S., Turpeinen E.M., Saavalainen P., Oravisj rvi K., Keiski R.L., Recycling and substitution of light rare earth elements, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium from end-of-life applications – A review, *Journal of Cleaner Production*, **2019**, 236.
6. Wall F., Chapter 13 – Rare earth elements, *Critical Metals Handbook*, John Wiley & Sons, **2014**.
7. Cotton F.A., Wilkinson G., Gaus P.L, *Chemia nieorganiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, **2002**.
8. Garche J., Dyer C.K., Moseley P.T., Ogumi Z., Rand D.A.J., Newnes B.S., *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, **2009**.
9. Dobrzański L.A., *Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe. Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, **2003**.
10. Zelikman A.N., Krein O.E., Samsonov G.V., *Metallurgy of rare metals*, Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations available from the U.S. Dept. of Commerce, Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information, *Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information*, Springfield, **1966**.
11. Kolditz, *Chemia nieorganiczna, Część 2*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, **1994**.
12. Du Z., Wang D., Zhang W., Thermodynamic assessment of the La-Ni system, *Journal of Alloys and Compounds*, **1998**, 264, 209-213.

13. Okamoto H., Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Al.-Pt, As-U, C-Li, C-Mg, Cd-Nd, Co-Ta, Fe-Re, Ga-Y, La-Ni, O-V, P-Si and Re-Zr, *Journal Phase Equilibria Diffusion*, **2020**, 41, 722-733.
14. Fartushna I., Mardani M., Bajenova I., Khvan A., Cheverikin V., Richter K.W., Kondratiev A., Phase transformations and phase equilibria in the La-Ni and La-Ni-Fe systems. Part 1: Liquidus & solidus projections, *Journal of Alloys and Compounds*, **2020**, 845, 156356.
15. Hanak J.J., Daane A.H., High temperature allotropy and thermal expansion of the rare earth metals, *Journal of the Less-Common Metals*, **1961**, 3, 110-124.
16. Haglund J., Fernandez Guillermet F., Grimvall G., Korling M., Theory of bonding in transition-metal carbides and nitrides, *Physical Review Serie 3. B-Condensed Matter*, **1993**, 8, 11685-11691.
17. Levin E.E., Donskoy P., Lushnikov S.A., Verbetsky V.N., Safonova T., Petrii O., Hydrogen sorption and electrochemical properties of intermetallic compounds La<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> and La<sub>2</sub>Ni<sub>6</sub>Co, *Conference: Hydrogen Materials: Science and Chemistry of Carbon nanomaterials*, **2003**, 172.
18. Buschow K.H, Van Mal H.H., Phase relations and hydrogen absorption in the lanthanum-nickel system, *ournal of the Less Common Metals vol.29*, **1972**, 2, 203-210.
19. Garde C.S., Ray J., Chandra G., Resistivity and thermopower studies on La<sub>3</sub>X (X=Al, Sn, In, Ru, Ir, Co, Ni, Ge, Ga) systems, *Journal of Alloys and Compounds*, **1993**, 198, 165-172.
20. Gratz e., Hilscher G., Sassik H., Sechovsky V., Magnetic properties and electrical resistivity of (GdxLa<sub>1-x</sub>)Ni, (0≤x≤1), *ournal of Magnetism and Magnetic Materials*, **1986**, 54-57, 459-460.
21. Van Vucht J.H.N., Buschow K.H.J., The crystal structure of La<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>, *Journal of the Less Common Metals*, **1976**, 46, 133-138.
22. Denys R.V., Yartys V.A., Effect of magnesium on the crystal structure and thermodynamics of the La<sub>3-x</sub>MgxNi<sub>9</sub> hydrides, *Journal of Alloys and Compounds*, **2011**, 509, 540-548.
23. Prigent J., Joubert J.-m., Gupta M., Modification of the hydrogenation properties of LaNi<sub>5</sub> upon Ni substitution by Rh, Ir, Pt or Au, *Journal of Alloys and Compounds*, **2012**, 511, 95-100.

24. Okamoto H., Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Al-P, B-Ga, B-Nd, Ba-Ga, Bi-Cs, Ca-Ga, Cg-Gd, Cr-Mo, Gd-Ni, Ni-Pb, Ni-Sc, and Sc-Sn, *Journal Phase Equilibria Diffusion*, **2015**, 36, 518-530.
25. Dischinger J., Schaller H.J., On the Constitution and Thermodynamics of Ni-Gd Alloys, *Berichte der Bunsengesellschaft fuer Physikalische Chemie*, **1998**, 102 , 1167-1172.
26. Rahou Z., Mahdouk K., Thermodynamic reassessment of Gd-Ni system, *Journal of Alloys and Compounds*, **2015**, 648, 346-352.
27. Xu G., Cui Y.W., Fei H., Zhang L., Zheng F., Liu L., Jin Z., Phase equilibria in the Gd-Ni binary and Mg-Ni-Gd ternary systems, *International Journal of Materials Research (formerly Zeitschrift fuer Metallkunde)*, 2012.
28. Herchenroeder J.W., Manfrinetti P., Gschneidner K.A. Jr., Physical Metallurgy of Metastable Bcc Lanthanide-Magnesium Alloys for R=La,Gd and Dy, *Metallurgical Transactions A.*, **1989**, 20, 1575-1583.
29. Talik E., Slebarski a., Lattice parameters of R<sub>4</sub>Ni compound (R=Y, Gd, Tb), *Journal of Alloys Compounds*, **1994**, 215, 213.
30. Blanco J.A., Gomez Sal J.C., Rodriguez Fernandez J., Gignoux D., Schmitt D., Rodriguez-Carvajal J., Magnetic and electrical properties of GdNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub> compounds, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **1992**, 4, 8233.
31. Ying Z.H., Hong Z.Y., Sheng-Fei G., The isothermal section (500deg.C) n of the Gd-Cu-Ni ternary phase, *Journal of Alloys Compounds*, **1995**, 221, 98-101.
32. Lemaire R., Paccard D., Structures cristallines de composés intermétalliques entre le nickel et les métaux de terres rares ou l'yttrium, *Bulletin de Minéralogie*, **1969**, 92, 9-16.
33. Ślebarski A., Byszewski P., Magnetic and structural investigations of GdMn<sub>2</sub>-GdNi<sub>2</sub> intermetallic compounds, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **1982**, 27, 182-186.
34. Romaka L., Romaka V.V., Stadnyk Yu., Demchenko P., nteraction of the components in the Gd-Ni-Sn ternary system at 770 K, *Journal of Alloys Compounds*, **2010**, 505, 70-75.
35. Pop J., Dihoiu N., Coldea M., Hăgan C., The crystalline structure of the intermetallic compounds Gd<sub>2</sub>Ni<sub>17-x</sub>Al<sub>x</sub>, *Journal of the Less Common Metals*, **1979**, 64.
36. Rahou Z., Mahdouk K., Thermodynamic reassessment of the Sm-Ni binary system, *Journal of Alloys and Compounds*, **2016**, 664, 469-475.

37. Borzone G., Yuan Y., Delsante S., Parodi N., The Sm-Ni system: new phases in the Sm-rich region, *Monatshefte für Chemie*, **2012**, 43, 1299-1307.
38. Okamoto H., Supplemental Literature Review of binary Phase Diagrams: Al.-Ni, B-Hf, Ca-Sc, Cr-Sc, Fe-Rh, Hf-Mn, La-Sb, Ni-Re, Ni-Sm, Ni-Zr, Sb-Tb, and Ti-Zr, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **2019**, 40, 830-841.
39. Shilov A.L., Jaropolova E.I., Kost M.E., Hydride phases based on SmM<sub>3</sub> (M=Co, Ni, Ru) compounds, *Journal of the Less-Common Metals*, **1970**, 22, 419-428.
40. The thermodynamic instability and structure of the hydrides of intermetallic compounds, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **1991**, 36, 9, 1256, 1261.
41. Dwight A.E., Conner R.A., Downey J.W., Equiatomic compounds of the transition and lanthanide elements with Rh, Ir, Ni and Pt, *Acta Crystallographica*, **1965**, 18, 835-839.
42. Lemaire R., Paccard D., Structure cristallographique des composés intermétalliques T<sub>3</sub>Ni, T désignant un métal de terre rare ou l'yttrium, *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*, **1967**, 90, 311-315.
43. Borzone G., Parodi N., Raggio R., Ferro R., Thermodynamic investigation of samarium-nickel alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, **2001**, 317-318, 532-536.
44. Kosorukova T., Ivanchenko V., Firstov G., No I G., Experimental reinvestigation of the Ni-Zr system, *Solid State Phenomena*, **2013**, 194, 14-20.
45. Wang N., Li Ch., Du Z., Wang F., Experimental study and thermodynamic re-assessment of the Ni-Zr system, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **2007**, 31, 413-421.
46. Nash P., Jayanth C.S., The Ni-Zr (Nickel-Zirconium) System, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **1984**, 5, 144-147.
47. Cacciamani G., Riani P., Valenza F., Equilibrium between MB<sub>2</sub> (M= Ti, Zr, Hf) UHTC and Ni: A thermodynamic database for the B-Hf-Ni-Ti-Zr system, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **2011**, 35, 601-619.
48. Michal G.M., Sinclair R., The structure of TiNi Martensite, *Acta Crystallographica Section B*, **1981**, B37, 1803-1807.
49. Villars P., Cenzual K., Pearson's Crystal Data CD-ROM, ASM International, **Release 2007/8**.



50. Murray J.L., The Ni-Ti (Nickel-titanium) System, *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, ASM International, Metals Park, **1987**, 197-211.
51. Okamoto H., Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Au-Ce, B-Pr, Bi-Gd, Bo-Ho, Cd-Sr, Ga-Ti, Gd-Pb, Gd-Ti, Mg-Mn, Mn-Nd, Nd-Ni, and Ni-Ti, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **2015**, 4, 36.
52. Pietkun-Greber I., Janka R.M., Analiza skutków oddziaływania wodoru na metale i stopy, *Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia*, **2011**, R. 16, NR 1-2.
53. Hwang H.T., Varma A., Hydrogen storage for fuel cell vehicles, *Current Opinion in Chemical Engineering*, **2014**, 5, 42-48.
54. Anderson J., Grönkvist S., Large-scale storage of hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2019**, 44, 11901-11919.
55. Petitpas G., Benard P., Klebanoff L.E., Xiao J., Aceves S., A comparative analysis of the cryo-compression and cryo-adsorption hydrogen storage methods, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2014**, 39, 10564-10584.
56. Aceves S.M., Petitpas G., Espinosa-Loza F., Matthews M.J., Ledesma-Orozco E., Safe, Long range, inexpensive and rapidly refuelable hydrogen vehicles with cryogenic pressure vessels, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2013**, 38, 5, 2480-2489.
57. Jain V., Kandasubramanian B., Functionalized Graphene materials for hydrogen storage, *Journal Materials of Science*, **2020**, 55, 1865-1903.
58. Rusman N.A.A., Dahari M., A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications, *International Journal of Hydrogen Energy* **XXX**, **2016**, 1-19.
59. Han S.S., Goo N.M., Jeong W.T., Lee K.S., Synthesis of composite metal hydride alloy of A<sub>2</sub>B and AB type by mechanical alloying, *Journal of Power Sources*, 92, 157-192, 2001.
60. Cuevas F., Joubert J.-M., Latroche M. Percheron-Guégan A., Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries, *Applied Physics A Materials Science & Processing*, **2001**, 72, 225-238.
61. Hassan I.A., Ramadan H.S., Saleh M.A., Hissel D., Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2021**, 149, 111311.

62. Kleperis J., Wójcik G., Czerwinski A., Skowronski J., Kopczyk M., Beltowska-Brzezinska M., Electrochemical behavior of metal hydrides, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2001**, 5, 229-249.
63. Halstead T.K., Proton NMR Studies of Lanthanum Nickel Hydride: Structure and Diffusion, *Journal of Solid State Chemistry*, **1974**, 11, 114-119.
64. Al. Alam A.F., Matar S.F., Nakhil M., Ouäini, Investigation of changes in crystal and electronic structures by hydrogen within LaNi<sub>5</sub> from first-principles, *Solid State Sciences*, **2009**, 11, 1098-1106.
65. Hariyadi A., Suwarno S., Denys R.V., Bellosta von Colbe J., Sætre T.O., Yartys V., Modeling of the hydrogen sorption kinetics in an AB<sub>2</sub> laves type metal hydride alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, **2022**, 893, 162135.
66. Abrashev B., Spassov T., Bliznakov S., Popov A., Microstructure and electrochemical hydriding/dehydriding properties of ball-milled TiFe-based alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, 35, 6332-6337.
67. Ćirić K.D., Kocjan A., Gradišek A., Koteski V.J., Kalijadis A.M., Ivanovski V. N., Laušević Z.V., Stojić D. Lj., A study on crystal structure, bonding and hydriding properties of Ti-Fe-Ni intermetallics - Behind substitution of iron by nickel, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 8408-8417.
68. Cuevas F., Joubert J.-M, Latroche M., Percheron-Guégan A., Intermetallic compounds as negative electrodes of Ni/MH batteries, *Applied Physics A*, **2001**, 72, 225-238.
69. Hong K., The development of hydrogen storage alloys and the progress of nickel hydride batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, **2001**, 321, 2, 307-313.
70. Tsais P.-J., Chan L.I., Ni-Nickel-based batteries: materials and chemistry, *In Woodhead Publishing Series in Energy, Electricity Transmission, Distribution and Storage Systems*, Woodhead publishing, **2013**, 309-397.
71. Fetcenko M.A., Ovshinsky S.R., Reichman B., Young K., Fierro C., Koch J., Zallen A., Mays W., Ouchi T., Recent advances in NiMH battery technology, *Journal of Power Sources*, **2007**, 165, 544-551.
72. Feng F., Geng M., Northwood D. O., Electrochemical behaviour of intermetallic-based metal hydrides used in Ni/metal hydride (MH) batteries: a review, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2001**, 26, 725-734.

73. Zavalii I.Yu., Saldan I.V., Investigation of Ti(Zr-Ni) Hydrogen-Sorbing alloys as electrode materials for nickel-metal-hydrode storage batteries, *Materials Science*, **2002**, 38, 4.
74. Kuriyama N., Sakai T., Miyamura H., Uehara I., Ishikawa H., Electrochemical impedance and deterioration behavior of metal hydride electrodes, *Journal of Alloys and Compounds*, **1993**, 202, 183-197.
75. Matsuyama A., Mizutani H., Kozuka T., Inoue H., Effect of Surface treatment with boiling alkaline solution on electrochemical properties of the ZrNi alloy electrode, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2016**, 41, 9908-9913.
76. Wu M-S., Wu H-R, Wang Y-Y., Wan C-C., Surface treatment for hydrogen storage alloy of nickel/metal hydride battery, *Journal of Alloys and Compounds*, **2000**, 302, 248-257.
77. Hosni B., Khaldi Ch., ElKedim O., Fenineche N., Lamloumi J., Electrochemical properties of Ti<sub>2</sub>Ni hydrogen storage alloy, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2017**, 42, 1420-1428.
78. Innocenzi V., Ippolito N., M., De Michelis I., Prisciandaro M., Medici F., Vegliò F., A review of the processes and lab-scale techniques for the treatment of spent rechargeable NiMH batteries, *Journal of Power Sources*, **2017**, 362, 202-218.
79. Zhan F., Jiang L.J., Wu B. R., Xia Z.H., Wei X.Y., Qin G.R., Characteristics of Ni/MH power batteries and its application to electric vehicles, *Journal of Alloys and Compounds*, **1999**, 293-295, 804-808.
80. Lee S-M., Kim S-H., Lee J-Y., A study on the electrode characteristics of Zr-based alloy Surface-modified with Ti-based alloy by ball-milling proces as an anode material for ni-MH rechargeable batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, **2002**, 330-332, 796-801.
81. Zelinsky M.A., Koch J. M., Young K-H., Performance Comparison of Rechargeable Batteries for Stationary Applications (Ni/MH vs. Ni-Cd and VRLA), *Batteries*, **2018**, 4, 1.
82. Linden D., Reddy T. B., Handbook of batteries, The McGraw-Hill Companies, **2002**.
83. Shinyama K., Harada Y., Maeda R., Nakamura H., Matsuta S., Nohma T., Yonezu I., Effect of separators on the self-discharge reaction in nickel-metal hydride batteries, *Research on Chemiacal Intermediates*, **2006**, 32, 5-6, 447-452.

84. Kim H-S., Kim J.M., Kim T-W., Oh I\_H., Choi J., Choong N. P., Fabrication Characteristics and Hydrogenation Behavior of Hydrogen Storage alloys for Sealed Ni-MH Batteries, *Metals and Materials international*, 4, 497-503, 2008.
85. Barbacki A., Mikroskopia elektronowa, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, **2005**.
86. Łasińska A., Skaningowa mikroskopia elektronowa w badaniach kryminalistycznych, *Materiały szkoleniowe*, Prawo i Prokuratura, **2013**.
87. Duszyńska A., Podstawy skaningowej mikroskopii elektronowej SEM, LabNews, **2013**.
88. Klimek L., Elektronowy Mikroskop skaningowy w inżynierii Biomedycznej, Politechnika Łódzka, **2012**.
89. Ryczkowski J., Adsorbenty i katalizatory, *Wybrane technologie a środowisko*, Uniwersytet Rzeszowski, Rzeszów, **2012**.
90. Bojarski Z., Gigla M., Stróż K., Surowiec M, Krystalografia, Państwowe Wydawnictwa Naukowe, Warszawa, **2007**.
91. Bojarski Z., Łągiewka E., Rentgenowska analiza strukturalna, Państwowe Wydawnictwa Naukowe, Warszawa, **1988**.
92. Parrat L.G., Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays, *Physical Review*, **1954**, 95, 2.
93. Le Bail A., Advanced in microstructure analysis by the Rietveld method, *Sixth International School and Workshop of Crystallography*, Ismailia, **2000**.
94. Rietveld H. M., A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *Journal of Applied Crystallography*, **1969**, 2, 65-71.
95. Izumi F., Chapter 7 The rietveld method and its applications to synchrotron X-ray powder data, *Applications of Synchrotron Radiation to Materials Analysis*, **1969**, 405-452.
96. McCusker L. B., Von Dreele R. B., Cox D. E., Louëer D., Scardi P., Rietveld refinement guidelines, *Journal of Applied Crystallography*, **1999**, 32, 1, 36-50.
97. Wang J., Analytical Electrochemistry, John Wiley & Sons, New Jersey, **2006**.
98. Bard A.J., Faulkner L.R., Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications, Wiley Interscience Publications, **2000**.
99. Kiszka A., Elektrochemia II, *Elektrodyka*, WNT, Warszawa, **2001**.

100. Scully J.R., Silverman D.C., Kendig M.W., *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, ASTM, **1993**.
101. Wang S., Zhang J., Gharbi O., Vivier V., Gao M., Orazem M.E., *Electrochemical impedance spectroscopy*, *Nature Reviews Methods Primers*, **2021**, 1,41.
102. Canales C.P., *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications*, *21st Century Nanostructured Materials*, **2022**.
103. Broom D.P., *Hydrogen Storage Materials, The Characterisation of Their Storage Properties*, Springer, **2011**.
104. Blach T.P., Gray E.MacA., Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light-atom hosts, *Journal of Alloys and Compounds*, **2007**, 446-447, 692-697.
105. Webb C.J., Gray E.MacA., Misconceptions in the application of the Sieverts technique, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2013**, 38, 33, 14281-14283.
106. Züttel A., *Materials for hydrogen storage*, *Materials Today*, **2003**, vol 6, 9, 24-33.

### 13. Spis rysunków

Rysunek 1. Diagram fazowy układu La – Ni [13].....	13
Rysunek 2. Diagram fazowy układu Gd-Ni [22].....	16
Rysunek 3. Diagram fazowy układu Sm-Ni [35]. ....	19
Rysunek 4. Diagram fazowy układu Ni-Zr [35].....	22
Rysunek 5. Diagram fazowy układu Ni-Ti [50].....	24
Rysunek 6. Schemat wnikania wodoru do wnętrza metali i stopów [27].....	27
Rysunek 7. Sposoby magazynowania wodoru (na podstawie [53]).....	27
Rysunek 8. Struktura krystaliczna związku $\text{LaNi}_{5-x}\text{Ni}$ - $P6/mmm$ .....	34
Rysunek 9. Struktura krystaliczna związku $\text{LaNi}_{5-x}\text{Ni}$ - $P6_3mc$ .....	36
Rysunek 10. Struktura krystalograficzna układu $\text{LaNi}_{5-x}\text{Ni}$ - $P3_1c$ .....	38
Rysunek 11. Ewolucja rozwoju energii właściwej NiMH [71].....	40
Rysunek 12. Schemat procesu reakcji zachodzącej w akumulatorze Ni/MH (na podstawie źródła [72]). ....	42
Rysunek 13. Piec łukowy. ....	48
Rysunek 14. Skaningowy mikroskop elektronowy firmy TESCAN.....	49
Rysunek 15. Schemat budowy skaningowego mikroskopu elektronowego [87].....	50
Rysunek 16. Schemat budowy dyfraktometru proszkowego [91].....	53
Rysunek 17. Dyfraktometr proszkowy Rigaku MiniFlex 600. ....	54
Rysunek 18. CH Instruments 605E. ....	55
Rysunek 19. Prototyp ogniwa typu Swagelok.....	56
Rysunek 20. Schemat przedstawiający sygnał pobudzający w woltamperometrii cyklicznej (na podstawie rysunku ze źródła [97]). ....	57
Rysunek 21. Krzywa woltamperometryczna w woltamperometrii cyklicznej [98]. ....	58
Rysunek 22. Aparat IMI-HTP firmy Hiden Isochema. ....	61
Rysunek 23. Przykład przebiegu izoterm PCT wraz z prostą umożliwiającą wyznaczenie parametrów równania van't Hoffa [106]. ....	63
Rysunek 24. Obraz uzyskany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego dla stopów układu La-Zr-Ni a) $\text{LaNi}$ b) $\text{La}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{Ni}$ c) $\text{La}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{Ni}$ d) $\text{La}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Ni}$ e) $\text{ZrNi}$ . ....	65
Rysunek 25. Dyfraktogram dla próbek $\text{LaNi}$ (zielony), $\text{La}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{Ni}$ (czerwony), $\text{La}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{Ni}$ (różowy), $\text{La}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{Ni}$ (niebieski), $\text{ZrNi}$ (bordowy). ....	67
Rysunek 26. Struktura krystaliczna związku $\text{LaNiH}_x$ . ....	68
Rysunek 27. Określenie struktury elektronowej dla związku $\text{LaNi}$ . ....	69

Rysunek 28. Określenie struktury elektronowej dla związku LaNiHx. ....	69
Rysunek 29. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji stopów LaNi (czerwony), La <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> Ni (niebieski), La <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> Ni (zielony), La <sub>0.1</sub> Zr <sub>0.9</sub> Ni (czarny), ZrNi (fioletowy). ....	70
Rysunek 30. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii dla próbki LaNi. ....	71
Rysunek 31. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii dla próbki La <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> Ni. ....	72
Rysunek 32. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii dla próbki La <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> Ni. ....	72
Rysunek 33. Wyniki pomiarów woltamperometrii cyklicznej dla próbki La <sub>0.1</sub> Zr <sub>0.9</sub> Ni. ....	73
Rysunek 34. Wyniki pomiarów woltamperometrii cyklicznej dla próbki ZrNi. ....	73
Rysunek 35. Wyniki dla pomiarów sorpcji/desorpcji wodoru dla stopu La <sub>0.7</sub> Zr <sub>0.3</sub> Ni. ....	75
Rysunek 36. Dyfraktogram przedstawiający badania przed (niebieski) i po (czerwony) sorpcji/desorpcji wodoru dla stopu La <sub>0.7</sub> Zr <sub>0.3</sub> Ni. ....	76
Rysunek 37. Obraz uzyskany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego dla stopów układu La-Ti-Ni a) La <sub>0.9</sub> Ti <sub>0.1</sub> Ni b) La <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> Ni c) La <sub>0.1</sub> Ti <sub>0.9</sub> Ni d) TiNi. ....	77
Rysunek 38. Dyfraktogram dla materiałów z układu La-Ti-Ni. ....	78
Rysunek 39. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji stopów TiNi (czerwony), LaNi (niebieski), La <sub>0.9</sub> Ti <sub>0.1</sub> Ni (zielony), La <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> Ni (czarny), La <sub>0.1</sub> Ti <sub>0.9</sub> Ni (fioletowy). ....	79
Rysunek 40. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii dla próbki La <sub>0.9</sub> Ti <sub>0.1</sub> Ni. ....	80
Rysunek 41. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii dla próbki La <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> Ni. ....	80
Rysunek 42. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii dla próbki La <sub>0.1</sub> Ti <sub>0.9</sub> Ni. ....	81
Rysunek 43. Wyniki pomiarów cyklicznej woltamperometrii dla próbki TiNi. ....	81
Rysunek 44. Obraz uzyskany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego dla stopów układu Gd-Ti-Ni a) Gd <sub>0.9</sub> Ti <sub>0.1</sub> Ni b) Gd <sub>0.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> Ni c) Gd <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> Ni d) Gd <sub>0.1</sub> Ti <sub>0.9</sub> Ni e) GdNi. ....	83
Rysunek 45. Schemat tworzenia roztworów stałych Gd <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> Ni (x= 0-0,5 i Ti <sub>1-x</sub> Gd <sub>x</sub> Ni (x= 0-0,1) w układzie Gd-Ti-Ni. ....	84
Rysunek 46. Dyfraktogram dla próbek Gd <sub>0.9</sub> Ti <sub>0.1</sub> Ni, Gd <sub>0.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> Ni, Gd <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> Ni, Gd <sub>0.1</sub> Ti <sub>0.9</sub> Ni, GdNi. ....	85
Rysunek 47. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji stopów Gd <sub>0.9</sub> Ni <sub>0.1</sub> Ti (czerwony), Gd <sub>0.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> Ni (niebieski), Gd <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> Ni (czarny), Gd <sub>0.1</sub> Ti <sub>0.9</sub> Ni (zielony), GdNi (różowy). ....	86
Rysunek 48. 8 – kanałowy analizator baterii BST – 8 firmy MTI. ....	87
Rysunek 49. Krzywe ładowania – rozładowania dla próbki GdNi (czas ładowania 30 minut). ....	88
Rysunek 50. Krzywe ładowania – rozładowania dla próbki GdNi (czas ładowania 60 minut). ....	88

Rysunek 51. Krzywe ładowania – rozładowania dla próbki $Gd_{0.5}Ti_{0.5}Ni$ (czas ładowania 30 minut).....	90
Rysunek 52. Krzywe ładowania – rozładowania dla próbki $Gd_{0.5}Ti_{0.5}Ni$ (czas ładowania 60 minut).....	90
Rysunek 53. Izotermie sorpcji/desorpcji wodoru przeprowadzone w temperaturach $30^{\circ}C - 100^{\circ}C$ dla stopu $Gd_{1-x}Ti_xNi$ . ....	92
Rysunek 54. Izotermie sorpcji/desorpcji wodoru przeprowadzone w temperaturach $30 - 100^{\circ}C$ dla stopu $Gd_{1-x}Ti_xNi$ . ....	93
Rysunek 55. Dyfraktogramy dla stopu $Gd_{0.7}Ti_{0.3}Ni$ przeprowadzone przed oraz po procesie sorpcji/desorpcji wodoru. ....	94
Rysunek 56. Obraz uzyskany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego dla stopów układu Gd-Zr-Ni a) $GdNi$ b) $Gd_{0.9}Zr_{0.1}Ni$ c) $Gd_{0.7}Zr_{0.3}Ni$ d) $Gd_{0.3}Zr_{0.7}Ni$ .....	95
Rysunek 57. Dyfraktogram dla próbek $GdNi$ , $Gd_{0.9}Zr_{0.1}Ni$ , $Gd_{0.7}Zr_{0.3}Ni$ , $Gd_{0.3}Zr_{0.7}Ni$ .....	96
Rysunek 58. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji stopów $GdNi$ , $Gd_{0.9}Zr_{0.1}Ni$ , $Gd_{0.7}Zr_{0.3}Ni$ , $Gd_{0.3}Zr_{0.7}Ni$ .....	97
Rysunek 59. Wyniki pomiarów woltamperometrii cyklicznej dla próbki $GdNi$ .....	98
Rysunek 60. Wyniki pomiarów woltamperometrii cyklicznej dla próbki $Gd_{0.9}Zr_{0.1}Ni$ . ....	99
Rysunek 61. Wyniki pomiarów woltamperometrii cyklicznej dla próbki $Gd_{0.7}Zr_{0.3}Ni$ . ....	99
Rysunek 62. Wyniki pomiarów woltamperometrii cyklicznej dla próbki $Gd_{0.3}Zr_{0.7}Ni$ . ....	100
Rysunek 63. Krzywe ładowania – rozładowania dla próbki $Gd_{0.9}Zr_{0.1}Ni$ (czas ładowania 30 minut).....	101
Rysunek 64. Krzywe ładowania – rozładowania dla próbki $Gd_{0.9}Zr_{0.1}Ni$ (czas ładowania 60 minut).....	101
Rysunek 65. Krzywe ładowania – rozładowania dla próbki $Gd_{0.7}Zr_{0.3}Ni$ (czas ładowania 30 minut).....	103
Rysunek 66. Krzywe ładowania – rozładowania dla próbki $Gd_{0.7}Zr_{0.3}Ni$ (czas ładowania 60 minut).....	103



## 14. Spis tabel

Tabela 1. Dane krystalograficzne dla układu La-Ni [13]. .....	14
Tabela 2. Dane krystalograficzne układu Gd-Ni. ....	16
Tabela 3. Reakcje zachodzące w układzie Gd-Ni [24]. ....	17
Tabela 4.. Dane krystalograficzne układu Sm-Ni [33, 34, 35]. ....	19
Tabela 5. Reakcje zachodzące w układzie Sm-Ni [33]. ....	21
Tabela 6. Dane krystalograficzne układu Ni-Zr. ....	22
Tabela 7. Dane krystalograficzne układu Ni-Ti. ....	25
Tabela 8. Zalety i wady różnych sposobów magazynowania wodoru [53]. ....	31
Tabela 9. Dane dotyczące struktury układu $H_6LaNi_5$ . ....	33
Tabela 10. Dane strukturalne układu $LaNi_{5-x}Ni$ - $P6/mmm$ . ....	34
Tabela 11. Dane dotyczące struktury układu $LaNi_5H_7$ . ....	35
Tabela 12. Dane dotyczące parametrów atomów układu $LaNi_{5-x}Ni$ - $P6_{3mc}$ . ....	35
Tabela 13. Dane dotyczące struktury układu $LaNi_5H_7$ . ....	36
Tabela 14. Dane dotyczące parametrów atomów układu $LaNi_{5-x}Ni$ - $P3_{1c}$ . ....	37
Tabela 15. Skład procentowy poszczególnych pierwiastków (% atomowy). ....	66
Tabela 16. Wartości zbadanych potencjałów korozyjnych. ....	71
Tabela 17. Skład procentowy poszczególnych pierwiastków (% atomowy). ....	78
Tabela 18. Skład procentowy poszczególnych próbek układu Gd-Ti-Ni (% atomowy). ....	84
Tabela 19. Wartości zbadanych potencjałów korozyjnych dla stopów układu Gd-Ti-Ni. ....	86
Tabela 20. Dane dotyczące cykli elektrochemicznych dla stopu GdNi. ....	89
Tabela 21. Dane dotyczące cykli elektrochemicznych dla stopu $Gd_{0.5}Ti_{0.5}Ni$ . ....	91
Tabela 22. Skład procentowy poszczególnych próbek układu Gd-Zr-Ni (% atomowy). ....	96
Tabela 23. Wartości zbadanych potencjałów korozyjnych dla stopów układu Gd-Zr-Ni. ....	97
Tabela 24. Dane dotyczące cykli elektrochemicznych dla stopu $Gd_{0.9}Zr_{0.1}Ni$ . ....	102
Tabela 25. Dane dotyczące cykli elektrochemicznych dla stopu $Gd_{0.7}Zr_{0.3}Ni$ . ....	104

***Dorobek naukowy***

**PUBLIKACJE**

1. V. Milashius, V. Pavlyuk, **K. Kluziak**, G. Dmytriv, H. Ehnrenberg, LiBC<sub>3</sub>: a new borocarbide on Graphene and heterographene networks, *Acta Crystallographica*, (2017), C73, 984-989.
2. Z. Shpyrka, **K. Kluziak**, B. Rożdżyńska – Kielbik, A. Stetskiv, V. Pavlyuk, The Isothermal Section of the phase diagram of Dy-Sm-Ge Ternary system at 873K, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, (2018), 39, 750-765.
3. **K. Kluziak**, V. Pavlyuk, Hydrogeneration properties of Gd<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>Ni, *Journal of Physical Studies*, 2020.
4. N.O. Chorna, V.M. Kordan, A.M. Mykhailevych, O. Ya. Zelinska, A.V. Zelinskiy, **K. Kluziak**, R. Ya. Serkiz, V.V. Pavlyuk, Electrochemical hydrogeneration, lithiation and sodation of the GdFe<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub> and GdMn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub> intermetallics, *Issues of Chemistry and Chemical Technology (Voprosy khimii i khimicheskoi technologii)*, 2021, 2, 2, 139-149.
5. V. Pavlyuk, W. Ciesielski, N. Pavlyuk, D. Kulawik, A. Balińska, **K. Kluziak**, Enhancement of Y<sub>5-x</sub>Pr<sub>x</sub>Sb<sub>3-y</sub>My (M=Sn, Pb) electrodes for Lithium – and Sodium Ion Batteries by Structure Disordering and CNTs Additives, *Materials*, 2021, 14(15).
6. K. Kapuśniak, K. Lubaś, M. Wójcik, J. Rosicka – Kaczmarek, V. Pavlyuk, **K. Kluziak**, I. Gonçalves, J. Lopes, M. A. Coimbr, J. Kapuśniak, Effect of continuous and Discontinuous Microwave – Assisted Heating on Starch – Derived Dietary Fiber Production, *Molecules*, (2021) 26 (18)
7. J. Kończyk, **K. Kluziak**, D. Kołodyńska, Adsorption of vanadium (V) ions from the aqueous solutions on different biomass – derived biochars, *Journal of Environmental Management*, 2022, 313, 114958.
8. E. Mielniczek – Brzóska, K. Sangwal, D. Chocyk, **K. Kluziak**, Effect of Al. (III) impurity on the crystallization of ammonium dihydrogen phosphate (ADP) from aqueous solutions by cooling method, *Journal of Crystal Growth*, 2022, 595.
9. K. Sangwal, E. Mielniczek – Brzóska, D. Chocyk, **K. Kluziak**, Antisolvent crystallization of ammonium dihydrogen phosphate (ADP) from aqueous solutions containing Al (III) and Fe (III) impurities by addition of ethanol, *Journal of Crystal Growth*, 2023, 614.

10. Rozdział w monografii, **K. Kluziak**, V. Pavlyuk, Synteza, struktura oraz właściwości elektrochemiczne stopów  $R_{1-x}T_xNi$  (R-metale ziem rzadkich, T-Ti, Zr) – Wydawnictwo Tygiel.

### UDZIAŁ W KONFERENCJACH

1. Ogólnopolska Konferencja Interdyscyplinarna pt. „ALFA i OMEGA” cz. II, Kraków 15-16.03.2021, **K. Kluziak**, V. Pavlyuk, Charakterystyka elektrochemiczna stopów opartych na metalach ziem rzadkich – referat.
2. XLV Sesja Naukowa Komitetu Nauk o Żywności PAN „Żywność w strategii Zielonego Ładu” K. Kapuśniak, K. Lubaś, M. Wójcik, J. Rosicka – Kaczmarek, **K. Kluziak**, Budowa produktów de – polimeryzacji skrobi otrzymanywanych z wykorzystaniem reaktora mikrofalowego – plakat.
3. XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, **K. Kluziak**, V. Pavlyuk, „Hydrogeneration properties of  $Gd_{1-x}Ti_xNi$  ( $0 < x < 1$ ), 17-19.06.2020 Lwów – referat.
4. VIII Ogólnokrajowa Konferencja Młodzi Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój, 23.11.2018, Lublin, **K. Kluziak**, V. Pavlyuk, Synteza, struktura oraz właściwości elektrochemiczne stopów  $R_{1-x}T_xNi$  (R-metale ziem rzadkich, T-Ti, Zr) – referat.
5. Ogólnopolska Konferencja Naukowa pt. Młody Naukowiec Część III – Nauki Interdyscyplinarne, 16-17.11, 2019, Kraków **K. Kluziak**, V. Pavlyuk,  $R_{1-x}T_xNi$  (R – metale ziem rzadkich, T-Ti, Zr) – elektrochemia związków – referat.
6. XI Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa Tygiel 2019, 23-24.2019, Lublin, „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju” **K. Kluziak**, V. Pavlyuk, Synteza, struktura oraz właściwości elektrochemiczne stopów  $R_{1-x}T_xNi$  (R – metale ziem rzadkich, T-Ti, Zr) – referat.
7. Nowe wyzwania dla polskiej nauki III Edycja, 08-09.09.2018, Gdańsk, **K. Kluziak**, V. Pavlyuk, Elektrochemiczna analiza stopów,  $R_{1-x}T_xNi$  (R – metale ziem rzadkich, T-Ti, Zr) – referat.
8. Pomiedzy naukami – VII Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców, 14.09.2018, **K. Kluziak**, V. Pavlyuk, Elektrochemia związków  $Gd_{1-x}T_xNi$  (T-Ti, Zr) – referat.

9. XXXI International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and advanced materials, 10-13.06.2018, Częstochowa, **K. Kluziak**, V. Pavlyuk, Electrochemical analysis system of alloys  $\text{La}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ni}$  – plakat.
10. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, 22-26.09, 2019, Lwów, **K. Kluziak**, V. Pavlyuk, Structural and hydrogenation properties of  $\text{Gd}_{1-x}\text{T}_x\text{Ni}$  ( $0 < x < 1$ ) – poster
11. Pomiedzy naukami – VIII Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców, 15.09.2017, Chorzów, **K. Kluziak**, V. Pavlyuk, Elektrochemia związków  $\text{Gd}_{1-x}\text{T}_x\text{Ni}$  (T-Ti, Zr) – referat.
12. XII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa Tygiel 2020 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju” **K. Kluziak**, V. Pavlyuk, Synteza, struktura oraz właściwości elektrochemiczne stopów  $\text{R}_{1-x}\text{T}_x\text{Ni}$  (R – metale ziem rzadkich, T-Ti, Zr).
13. Lviv Chemical Readings – 2017, **K. Kluziak**, V. Pavlyuk, B. Rożdżyńska – Kiełbik, Structural and hydrogenation properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$  ( $0 < x < 1$ ) – plakat.
14. II Częstochowskie Forum Młodych, XII Forum Nauki, **K. Kluziak**, V. Pavlyuk, B. Rożdżyńska – Kiełbik, Właściwości strukturalne stopów  $\text{La}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$  ( $0 < x < 1$ ) – plakat.
15. VI Ogólnokrajowa Konferencja Młodzi Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój”, 20.11.2017, Poznań, **K. Kluziak**, V. Pavlyuk, Badania elektrochemiczne stopów  $\text{La}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$  ( $0 < x < 1$ ).
16. Science Beyond Disciplines, 8<sup>th</sup> Edition of the Conference for Young Scientists, 19-20.09 2019, Chorzów, **K. Kluziak**, V. Pavlyuk,  $\text{R}_{1-x}\text{T}_x\text{Ni}$  (R-metale ziem rzadkich, T-Ti, Zr)

#### **UDZIAŁ W GRANCIE**

„Nowe materiały elektrodowe REM2 oraz RE5M3 (RE – pierwiastki ziem rzadkich, M-Sn, Pb, Sb) o zwiększonej wydajności i stabilności cyklicznej ogniwo litowo – oraz sodowo-jonowych” Opus 13, współpracownik naukowy.

## **NAGRODY WYRÓŻNIENIA**

VI Ogólnokrajowa Konferencja Młodzi Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój”,  
**K. Kluziak**, V. Pavlyuk, Badania elektrochemiczne stopów  $\text{La}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$  ( $0 < x < 1$ ) – wyróżnienie.

XXXI International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and advanced materials,  
**K. Kluziak**, V. Pavlyuk, Electrochemical analysis system of alloys  $\text{La}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Ni}$  – nagroda za najlepszy plakat.