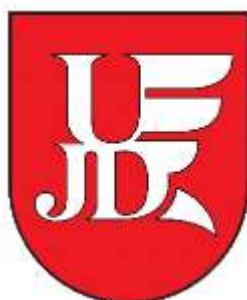


**UNIwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy
IM. JANA DŁUGOSZA W CZĘSTOCHOWIE**



Wydział Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych

Damian Kulawik

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Wybrane związki heteroorganiczne i modyfikowane nimi nanorurki
węglowe oraz super lekkie stopy litu jako materiały hybrydowe służące
do magazynowania energii i wodoru**

Rozprawa doktorska przygotowana pod kierunkiem
dr hab. Wojciecha Ciesielskiego, prof. UJD

Częstochowa 2022

Praca częściowo finansowana z projektu PRELUDIUM nr UMO 2015/19/N/ST8/03922 finansowanego z Narodowego Centrum Nauki (NCN) pt. *„Materiały hybrydowe służące do magazynowania wodoru na bazie nanorurek węglowych i nowych super lekkich stopów litu”*



NARODOWE CENTRUM NAUKI

Podziękowania

Pragnę wyrazić serdeczne podziękowania Promotorowi Panu dr hab. Wojciechowi Ciesielskiemu za wskazanie tematu, wszechstronną pomoc i życzliwość okazaną przy realizacji niniejszej pracy oraz Panu prof. dr hab. Włodzimierzowi Pavlyukowi za nieocenioną pomoc w części laboratoryjnej pracy. Promotorowi Pomocniczemu Pani dr Dorocie Krasowskiej za życzliwą pomoc w trakcie prowadzonych badań naukowych i redagowania niniejszej pracy doktorskiej i Panu prof. Józefowi Drabowiczowi za inspiracje do zgłębiania zagadnień naukowych oraz za pomoc przy wyborze drogi zawodowej.

Dziękuję Rodzinie za wsparcie podczas pisania mniejszej pracy.

Koleżankom i Kolegom, Współpracownikom z Wydziału Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych Uniwersytetu Humanistyczno – Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie za pomoc oraz miłą i życzliwą atmosferę,

Spis treści	
Streszczenie.....	5
Abstract	7
1. Źródła energii.....	9
1.1. Konwencjonalne źródła energii	9
1.2. Niekonwencjonalne źródła energii	10
1.2.1. Energetyka słoneczna.....	11
1.2.2. Energetyka wiatrowa.....	13
1.2.3. Energetyka wodna.....	15
1.2.4. Energia geotermalna.....	20
1.2.5. Energia pozyskiwana z biomasy	22
2. Chemiczne źródła prądu.....	27
2.1. Ogniwa pierwotne.....	31
2.1.1. Ogniwa cynkowo-manganowe.....	31
2.1.2. Modyfikacje ogniwa cynkowo-węglowego	32
2.2. Ogniwa II rodzaju (odnawialne)	34
2.2.1. Akumulator kwasowo-ołowiowy	35
2.2.2. Akumulatory niklowo-kadmowe.....	36
2.2.3. Akumulatory wodorkowe.....	37
2.2.4. Akumulatory litowe	38
2.3. Ogniwa paliwowe	40
2.3.1. Niskotemperaturowe ogniwa paliwowe	44
2.3.2. Wysokotemperaturowe ogniwa paliwowe	45
3. Wodór jako nośnik energii	47
3.1. Właściwości wodoru.....	47
3.2. Metody otrzymywania wodoru	48
3.2.1. Proces reformingu benzyny.....	48
3.2.2. Reforming metanu parą wodną	49
3.2.3. Elektroliza wody	49
3.2.4. Inne metody wytwarzania wodoru	49
3.3. Metody magazynowania wodoru	50
3.3.1. Sprężony w postaci gazowej	50
3.3.2. W postaci ciekłej	50
3.3.3. Fizyczne wodorki metali	51
3.3.4. Chemiczne wodorki metali	52
3.3.5. Inne metody magazynowania wodoru.....	52
4. Część Badawcza.....	53
Cel i teza pracy.....	54

4.1. Układy wielościennych nanorurek węglowych zmodyfikowanych atomem halogenku i podstawnikiem zawierającym siarkę i fosfor.....	55
4.1.1. Proces bromowania MWCNT.....	55
4.1.2. Proces modyfikowania bromowanych MWCNT solą kwasu tiofosforowego... ..	56
4.1.3. Analiza chemiczna MWCNT-Br.....	56
4.1.4. Wyniki MWCNT-Br	58
4.1.5. Analiza MWCNT modyfikowanych solą kwasu tiofosforowego.	74
4.1.6. Wyniki MWCNT- sól kwasu tiofosforowego	76
4.1.7. Podsumowanie	81
4.2. Układ $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$	83
4.2.1. Synteza i analiza fazowa	84
4.2.2. Udoskonalenie struktury	84
4.2.3. Badania elektrochemiczne	85
4.2.4. Wyniki.....	86
4.2.5. Podsumowanie	100
4.3. Układ $Li_{12}Mg_3Si_3Al$	101
4.3.1. Synteza i krystalizacja.....	102
4.3.2. Nawodorowanie	103
4.3.3. Wyniki.....	104
4.3.4. Podsumowanie	105
4.4. Układ $Li_{12+x}Mg_{3-x}Si_{4-y}Sn_y$ ($x=y=0.48$ $Li_{63}Mg_{16}Si_{16}Sn_5$)	106
4.4.1. Synteza.....	107
4.4.2. Identyfikacja określenie struktury faz.....	108
4.4.3. Właściwości nawodorowania.....	108
4.4.4. Podsumowanie	113
4.5. Układ $Mg_{1.52}Li_{0.24}Al_{0.24}C_{0.86}$	114
4.5.1. Synteza i krystalizacja.....	114
4.5.2. Właściwości elektrochemiczne	115
4.5.3. Wyniki.....	115
4.5.4. Podsumowanie	119
4.6. Podsumowanie i wnioski końcowe	120
BIBLIOGRAFIA	125
SPIS TABEL.....	139
SPIS RYSUNKÓW.....	140
Dorobek naukowy	143
Publikacje.....	143
Projekty naukowe.....	147
Patenty:.....	148

Staże i wyjazdy studyjne:.....	149
Wystąpienia na konferencjach krajowych i zagranicznych:	149
Komunikaty ustne:	149
Postery:.....	151
Udział w komitetach naukowych konferencji krajowych lub międzynarodowych:	152
Członkostwo w międzynarodowych lub krajowych organizacjach i towarzystwach naukowych:	152
Członkostwo w komitetach redakcyjnych i radach naukowych czasopism:.....	152
Nagrody i wyróżnienia.....	153

Streszczenie

Wraz z postępowaniem cywilizacyjnym i znacznym wzrostem poziomu życia człowieka, połączonym z upowszechnieniem urządzeń elektrycznych zwiększa się zapotrzebowanie na energię. Uzasadnione jest zatem opracowanie nowych materiałów mogących być magazynami energii jako materiałami do magazynowania wodoru czy budowy nowych akumulatorów. Nowoczesne metody wytwarzania, takie jak synteza mechanochemiczna oraz zaawansowane techniki analizy struktury pozwalają uzyskać pożądane właściwości materiałów o ukierunkowanych właściwościach. Obiecującymi materiałami w dziedzinie magazynowania energii są m. in. magnez, lit i wielościennie nanorurki węglowe.

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej przedstawiono przegląd badań nad litem i magnezem oraz otrzymania stopów wieloskładnikowych z metalami przejściowymi ziem rzadkich oraz pierwiastkami p lub s elektronowymi a także tworzenie materiałów hybrydowych tzn. połączenie struktur magnezowych z wielościennymi nanorurkami węglowymi. W pracy opisano parametry procesu syntezy, którą wykorzystano do wytworzenia materiałów do magazynowania energii. Badania struktury przeprowadzono metodą dyfraktometrii proszkowej (XRD), a także przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM), rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), spektroskopii ramanowskiej, różnicowego kalorymetru skaningowego (DSC). Badania elektrochemiczne obejmowały wyznaczenie krzywych EPC (krzywe elektrochemicznej absorpcji/desorpcji wodoru), pojemności ładowania/rozładowania oraz charakterystykę prądową podczas ładowania i rozładowania elektrod. Dodatkowo zbadano odporność korozyjną wybranych próbek oraz izotermy PCT, które pozwoliły wyznaczyć zdolność materiałów do fizycznej absorpcji wodoru.

Metodami chemicznymi otrzymano bromowane wielościennie nanorurki węglowe. Brom związany kowalencyjnie może zapewnić aktywność chemiczną nanorurek do łączenia reszt organicznych poprzez reakcje podstawienia. Zbadano struktury powstających układów oraz zbadano właściwości chemiczne i elektrochemiczne wybranego układu nanorurek węglowych funkcjonalizowanych tiofosforanem O-metylo-O-2-naftylo L-N-metylofedryniowym.

Otrzymano także następujące układy stopów metali:

- $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ (M = Sn, Pb)
- Li-Mg-Si-Al
- $Li_{12+x}Mg_{3-x}Si_{4-y}Sn_y$ (x = y = 0,48) oraz zmodyfikowanie jej kompozytami Li_xZnO / La_2O_3-CNT
- $Mg_{1,52}Li_{0,24}Al_{0,24}C_{0,86}$

Wytworzono materiały do magazynowania energii poprzez modyfikacje stopów Li-Mg metalami przejściowymi ziem rzadkich oraz pierwiastkami p lub s elektronowymi oraz dodawanie wielościennych nanorurek węglowych. Każda z wymienionych modyfikacji wpływa na polepszenie zdolności magazynowania energii - kinetyki absorpcji/desorpcji wodoru oraz właściwości elektrochemicznych. Materiały hybrydowe (stopy metali połączone z MWCNT) pokazały, że mają większość odporność korozyjną w stosunku do niemodyfikowanego stopu.

Nowe materiały do magazynowania energii na bazie litu, magnezu czy układów magnezu z metalami ziem rzadkich lub wielościennymi nanorurkami węglowymi jako bezpieczne magazyny energii, przyczynią się do rozwoju alternatywnych źródeł energii, przeznaczonych dla transportu. Tego typu materiały mogą wpłynąć także na poprawę bezpieczeństwa i niezależności energetycznego. Pozwolą przy tym wyeliminować podstawowe problemy, stanowiące barierę do powszechnego wykorzystywania technologii tzn. magazynowania, transportowania i wytwarzania.

Abstract

Along with the progress of civilization and a significant increase in the standard of living, combined with the dissemination of electrical devices, the demand for energy increases. It is therefore justified to develop new materials for energy storages that can be used for building new batteries or for storing hydrogen. Modern manufacturing methods such as mechanochemical synthesis and advanced structure analysis techniques allow to obtain the desired material properties with directed properties. Promising materials in the field of energy storage are, among others magnet, lithium and multi-wall carbon nanotubes..

This doctoral dissertation presents an overview of the research on lithium and magnesium and, on its basis, the preparation of multicomponent alloys with rare earth transition metals and elements p or s electron and the creation of hybrid materials, i.e. a combination of magnesium structures with multi-walled carbon nanotubes. The paper describes the parameters of the synthesis process, which was used to produce energy storage materials. Structure studies were carried out using the powder diffraction (XRD) method, as well as using the scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy, differential scanning calorimeter (DSC). The electrochemical tests included the determination of EPC curves (electrochemical hydrogen absorption / desorption curves), discharge capacity and current characteristics during electrode charging and discharging. Additionally, the corrosion resistance of selected samples was tested. On the other hand, PCT isotherms made it possible to determine the ability of materials to physically absorb hydrogen.

Chemical methods were used to obtain brominated multi-wall carbon nanotubes. Covalently bonded bromine can provide the chemical activity of nanotubes to join organic residues through substitution reactions. The structures of the resulting systems were examined and the chemical and electrochemical properties of a selected system of carbon nanotubes functionalized with O-methyl-O-2-naphthyl L-N-methylephedrinium thiophosphate were examined.

The following metal phases were obtained:

- $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ (M = Sn, Pb)
- Li-Mg-Si-Al
- $Li_{12+x}Mg_{3-x}Si_{4-y}Sn_y$ (x = y = 0,48) and modifying it with Li_xZnO / La_2O_3 -CNT composites
- $Mg_{1,52}Li_{0,24}Al_{0,24}C_{0,86}$

As a result of the conducted research of the structural, sorption and electrochemical properties, it was found that the production of energy storage materials and their modification with rare earth transition metals and the elements p or s with electrons and the addition of multi-wall carbon nanotubes. Each of the above-mentioned modifications improves the energy storage capacity - hydrogen absorption / desorption kinetics and electrochemical properties. Hybrid materials (metal alloys combined with MWCNT) showed that they had most of the corrosion resistance to the unmodified alloy.

New energy storage materials based on lithium, magnesium or magnesium systems with rare earth metals or multi-wall carbon nanotubes as safe energy stores, will contribute to the development of alternative energy sources for transport, e.g. magnesium alloys are light and ultra-light metal alloys, as well as multi-walled carbon nanotubes are also characterized by low weight as well as interesting physicochemical properties. These types of materials can also improve the energetic safety and independence. At the same time, they will allow to eliminate the basic problems that constitute a barrier to the widespread use of technologies, i.e. storage, transport and production.

1. Źródła energii

1.1. Konwencjonalne źródła energii

O konwencjonalnych, czyli nieodwracalnych źródłach energii mówi się wówczas, gdy powstały one w wyniku zachodzenia naturalnych procesów w przeciągu milionów lat i ich ilość występująca w przyrodzie jest wyczerpywalna. Do najważniejszych i najczęściej stosowanych nieodwracalnych źródeł energii można zaliczyć [1]:

- Węgiel kamienny;
- Węgiel brunatny;
- Gaz ziemny;
- Ropa naftowa;
- Uran (wykorzystywany w elektrowniach jądrowych).

Konwencjonalne surowce, służące do produkcji energii możemy podzielić na: stałe, płynne oraz gazowe. Możliwe jest uzyskanie z nich zarówno energii elektrycznej, jak i energii cieplnej, a także energii mechanicznej. W Polsce węgiel nadal pozostaje głównym surowcem energetycznym, zaspokajającym około 65% energetycznego zapotrzebowania. Polska znajduje się w czołówce pod względem posiadanych zasobów tego minerału, razem z Chinami, USA, Indiami, RPA, jak również z Ukrainą i Australią [2, 3].

Węgiel kamienny jest to skała osadowa, w której zawartość węgla waha się w granicach 75-97%, powstała w erze paleozoicznej (przede wszystkim w karbonie) ze szczątków roślin, które nie mając dostępu do tlenu podległy procesowi uwęglenia. Węgiel brunatny, podobnie do węgla kamiennego jest skałą osadową, jednak charakteryzuje się niższą zawartością węgla, która wynosi 62-75%. Jego złoża powstały w trzeciorzędzie, w erze kenozoicznej ze szczątków roślin, które obumarły w wyniku braku dostępu powietrza [4].

Ropa naftowa inaczej zwana czarnym złotem bądź olejem skalnym, stanowi mieszaninę naturalnych węglowodorów we wszystkich trzech stanach skupienia. Ta ciekła kopalina uznawana jest za jeden w najważniejszych surowców energetycznych [5].

Gaz ziemny, znany również jako błękitne paliwo, to surowiec kopalniany organicznego pochodzenia, który gromadzi się w warstwie skorupy ziemskiej. Jest to mieszanina gazów, głównie metanu wraz z innymi gazami palnymi i związkami

niepalnymi. Skład gazu ma ścisły związek z miejscem jego wydobycia. Duży wpływ ma również technologia zgazowania [6].

Uran wykorzystywany jest zarówno w reaktorach jądrowych w postaci uranu naturalnego, jak i wzbogaconego. W reaktorach, w których chłodzenie odbywa się przy użyciu ciężkiej wody (CANDU, PHWR), jako paliwo wykorzystywany jest uran naturalny w postaci dwutlenku uranu UO_2 , natomiast w przypadku reaktorów typu Magnox (moderowany grafitem, chłodzony gazem) stosowany jest uran naturalny w postaci metalicznej. W pozostałych typach reaktorów, jako paliwo stosuje się wzbogacony uran, czyli uran który zawiera znacznie większą ilość izotopu ^{235}U . Uran w postaci naturalnej zawiera około 99,27% uranu 238 i tylko 0,71% uranu 235. Po procesie wzbogacenia, paliwo uranowe zawiera od 1,5 do 20% izotopu 235 [7].

1.2. Niekonwencjonalne źródła energii

Niekonwencjonalne czyli odnawialne źródła energii to źródła, które nie zmniejszają się lub ich przywrócenie następuje w szybkim czasie (podobnie jak w przypadku biomasy), a ich zasoby zagospodarowane są do wytworzenia energii cieplnej, mechanicznej lub elektrycznej. Prawo energetyczne definiuje odnawialne źródła energii jako: *„źródła wykorzystujące w procesie przetwarzania energię wiatru, promieniowania słonecznego, geotermalną, fal, prądów i pływów morskich, spadku rzek oraz energię pozyskiwaną z biomasy, biogazu wysypiskowego, a także z biogazu powstałego w procesach odprowadzania i oczyszczania ścieków albo rozkładu składowanych cząstek roślinnych i zwierzęcych”* [8].

W związku ze szkodliwym działaniem paliw kopalniach na środowisko naturalne oraz ich wyczerpującymi się zasobami, coraz powszechniej stosuje się odnawialne źródła energii. Ich powszechność oraz brak negatywnego oddziaływania na środowisko naturalne wraz z dostosowaniem ich do ograniczeń technicznych i ekonomicznych danego regionu, znacznie optymalizuje ich wydajność. Jednakże wysokie w porównaniu do paliw kopalnianych koszty uzyskania energii odnawialnej są głównym czynnikiem, przez który jedynie 16% światowej produkcji energii uzyskuje się przy użyciu surowców odnawialnych. Unia Europejska, która jest liderem, jeśli chodzi o wykorzystywanie niekonwencjonalnych źródeł energii, dąży do tego aby w 2020 roku stanowiła ona 20% całej pozyskiwanej energii [9].

1.2.1. Energetyka słoneczna

Energetyka słoneczna jest najpowszechniejszym i najlepiej znanym sposobem uzyskiwania energii odnawialnej, zwłaszcza energii cieplnej dzięki wykorzystaniu kolektorów słonecznych (Rys. 1). Na powierzchnię Ziemi dociera jedynie ta część promieniowania słonecznego, która posiada odpowiednią długość fal. Biorąc pod uwagę długość fal promieniowania słonecznego wyróżnia się [10]:

- Promieniowanie ultrafioletowe – promieniowanie wysokoenergetyczne, mieszczące się w paśmie 10 – 400 nm, stanowiące jedynie 0,4% promieniowania słonecznego. Jest ono bardzo szkodliwe zarówno dla ludzi, jak i zwierząt (powoduje oparzenia słoneczne), jednakże ze względu na swoje właściwości przeciwwirusowe i bakteriobójcze znalazło zastosowanie w medycynie.
- Promieniowanie widzialne lub innymi słowy światło widzialne – promieniowanie umożliwiające widzenie, wywołujące wrażenia świetlne, mieszczące się w paśmie 400 -750 nm, stanowiące 44% promieniowania słonecznego.
- Promieniowanie podczerwone – promieniowanie niewidzialne dla ludzi, mieszczące się w paśmie powyżej 1000 nm, które odpowiada za odczucie ciepła, stanowi ono 52% promieniowania słonecznego.

Wiązka promieniowania słonecznego, przedostając się przez atmosferę ulega odbiciu, załamaniu i pochłonięciu, w związku z czym, do powierzchni Ziemi dociera zaledwie 45% promieniowania pochodzącego od słońca. Zmiana charakteru promieniowania pozwala na wyodrębnienie [11]:

- Promieniowania bezpośredniego, czyli krótkofalowego promieniowania rozchodzącego się w linii prostej od słońca do powierzchni Ziemi. Promieniowanie to, waha się w granicach 35-55% całego promieniowania słonecznego, a jego największą koncentrację obserwuje się w okresie letnim.
- Promieniowanie rozproszone, inaczej zwane dyfuzyjnym, czyli długofalowe promieniowanie, powstające w wyniku załamania, odbicia i w pewnym procencie również pochłonięcia promieniowania bezpośredniego w atmosferze. Jego największa koncentracja obserwowana jest w miesiącach zimowych i dochodzi do nawet 70%, natomiast w okresie letnim zmniejsza się do około 55%. Promieniowanie to jest widzialne w kolorze niebieskim – kolor nieba.

- Promieniowanie odbite tzw. Albedo, przyjmuje się go jako stosunek odbitego od powierzchni Ziemi promieniowania do promieniowania całkowitego, pochodzącego od słońca. Wartość albedo waha się w zależności od pory roku w granicach 0,2 - 0,8 (powierzchnia Ziemi pokryta śniegiem). W przypadku Ziemi, średnie albedo ma wartość 0,3.



Rys. 1. Kolektor słoneczny [12]

Za zalety energetyki słonecznej uważa się [13]:

- Niewyczerpywalne zasoby energetyczne;
- Brak emisji zanieczyszczeń do atmosfery;
- Bezpłatny dostęp do źródła energii;
- Prosty i szybki montaż kolektorów słonecznych;
- Możliwość zamiany energii słonecznej w energię cieplną lub elektryczną.

Wady energetyki słonecznej to przede wszystkim [13]:

- Ilość pozyskanej energii uzależniona jest od nasłonecznienia – zimą mimo, iż zapotrzebowanie na energię cieplną jest większe uzyskuje się jej mniej;
- Ogniwa mogą zawierać związki toksyczne np. kadmu, arsenu, selenu, telluru;
- Produkcja energii odbywa się jedynie w dzień;
- Trudności w magazynowaniu wyprodukowanej energii;
- Instalacje słoneczne zajmują duże obszary;
- Wysokie ceny kolektorów słonecznych i paneli fotowoltaicznych.

1.2.2. Energetyka wiatrowa

Energia pozyskiwana dzięki sile wiatru jest wykorzystywana od czasów starożytnych. W XVIII w. p.n.e. skonstruowano pierwsze wiatraki, które wykorzystywano do mielenia zbóż oraz nawadniania pól, natomiast w XIX w. n.e. nastąpił rozwój turbin wiatrowych. Pierwsza skonstruowana turbina posiadała moc rzędu 12kW i średnicę 17m, wyposażona była w 144 łopaty. Największa obecnie turbina wiatrowa, ma wysokość 138 m i średnicę wirnika 126 m, a jej moc maksymalna uzyskuje wartość 6MW (6 000 000 W) [14].

Wiatr definiowany jest jako poziomy bądź prawie poziomy ruch powietrza względem ziemi, wywołany za pośrednictwem różnicy ciśnień albo ukształtowaniem terenu. Prędkość wiatru jest zależna od wysokości i wzrasta wraz z nią. Na niższych wysokościach prędkość wiatru zostaje spowolniona poprzez obecność budynków oraz drzew. W związku z czym, aby zwiększyć wydajność generatorów, umieszcza się je na wysokich masztach. Elektrownie wiatrowe budowane są w celu produkcji prądu elektrycznego. Siła wiatru wprawia łopaty w ruch, które dzięki połączeniu z wirnikiem, powodują jego obroty. Wirnik połączony jest natomiast z generatorem, który wprawiany w ruch produkuje energię elektryczną. Biorąc pod uwagę oś obrotu, turbiny wiatrowe dzieli się na [15]:

- Turbiny wiatrowe z poziomą osią obrotu (Rys. 2) – zazwyczaj są to duże turbiny wiatrowe, które cechuje wysoka sprawność, jednak efektywność ich pracy uzależniona jest od wyższych prędkości wiatru.



Rys. 2. Turbina wiatrowa z poziomą osią obrotu [zdjęcie własne]

- Turbiny wiatrowe z pionową osią obrotu (Rys. 3) – można zaobserwować je przy niektórych, małych turbinach wiatrowych. Charakteryzuje je mniejsza efektywność, jednakże są bardzo ciche i potrafią wytwarzać energię przy niższych prędkościach wiatru, co czyni je szczególnie pożądanymi wśród zabudowań.



Rys. 3. Turbina wiatrowa z pionową osią obrotu [zdjęcie własne]

Krajem, który w największym stopniu wykorzystuje energię pozyskiwaną z wiatru jest Dania. Państwo to, zaspokaja swoje potrzeby energetyczne za pośrednictwem ok. 4000 turbin wiatrowych na poziomie ok. 20%. Dla porównania, Polska czyni to na poziomie jedynie ok. 1% [15].

Za zalety elektrowni wiatrowych uważa się [16]:

- Brak emisji zanieczyszczeń do atmosfery;
- Niewyczerpalne zasoby wiatru;
- Powszechność i bezpłatny dostęp;
- Poprawa bezpieczeństwa kraju poprzez uniezależnienie od dostawców surowców energetycznych z innych krajów;
- Wykorzystywanie nieużytków, terenów niezagospodarowanych.

Wadami elektrowni wiatrowych są [16]:

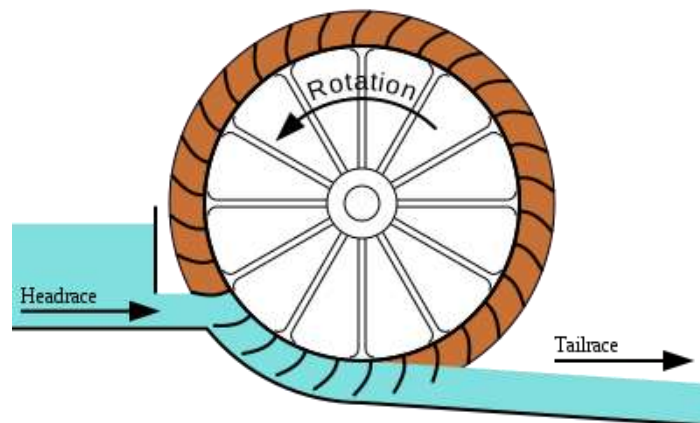
- Wysokie koszty budowy farm wiatrowych;
- Destabilizacja systemu elektroenergetycznego – niestabilność źródła energii, wiążąca się z utworzeniem systemów gromadzenia energii;

- Główna praca łopat i refleksy świetlne – ograniczone budownictwo przy siedliskach ludzkich;
- Lokalizacja musi być dostosowana do umiejscowienia siedlisk zwierząt.

1.2.3. Energetyka wodna

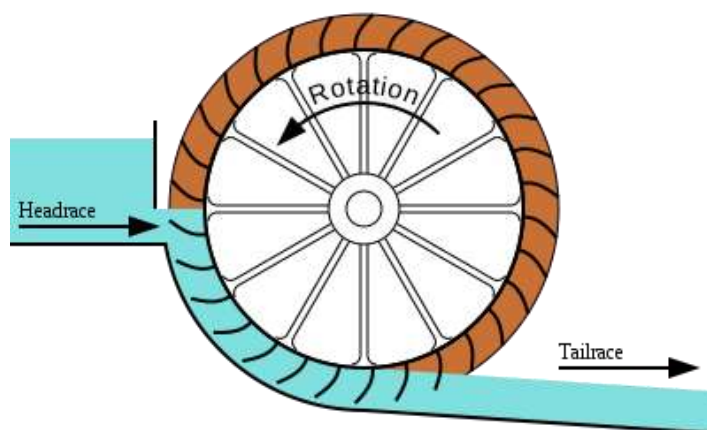
Koła wodne uważane są za najstarsze urządzenia, przetwarzające energię wodną w energię mechaniczną. Już w starożytności wykorzystywano energię nurtów rzek, a pierwsze koła powstałe ok. XX wieku p.n.e. stosowano do nawadniania pól uprawnych [17]. Kuźnie i tartaki wykorzystywały koła wodne do napędzania maszyn oraz do cięcia kamienia. Rodzaje kół wodnych stosowanych w elektrowniach to [18]:

- Koła wodne o osi pionowej – stosowane w starożytnych młynach, łopatki umieszczone były na kole w postaci czarek, umocowanym na pionowym wale. Mechanizm posiadał regulację pozwalającą na obniżanie i podnoszenie koła. System ten nosił nazwę młyna tureckiego bądź greckiego.
- Koła wodne o osi poziomej.
- Koła wodne podsiębierne (Rys. 4) – wprawiane w ruch przez nurt rzeki, odznaczały się prostą budową, jednakże były mało efektywne i uzależnione od stanu wody w zbiorniku; przy niskim poziomie wody w zbiorniku zanurzenie koła było mniejsze i w związku z tym, ilość produkowanego prądu również była niższa.



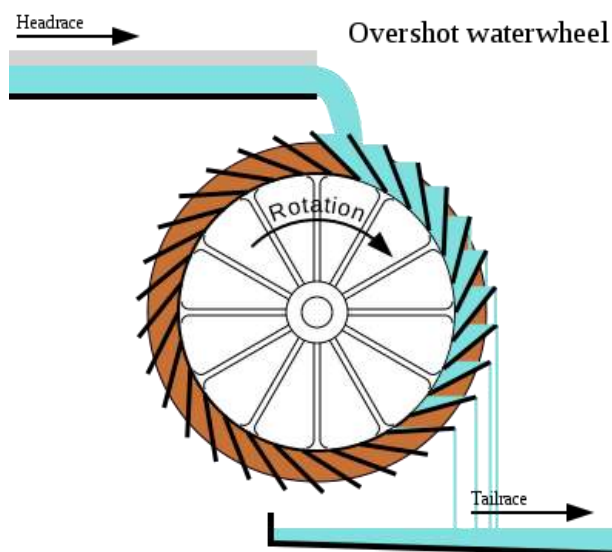
Rys. 4. Koło wodne podsiębierne [19]

- Koła wodne śródsiębierne (Rys. 5) – wprawiane w ruch przez wodę napływającą w połowie średnicy koła. W związku z niską efektywnością, są to najrzadziej wykorzystywane koła.



Rys. 5. Koło wodne śródsiebierne [19]

- Koła wodne nasiębierne (Rys. 6) – wprowadzane w ruch poprzez wodę wpadającą na zakrzywione od góry łopatki. Ten typ kół posiada wysoką sprawność energetyczną.

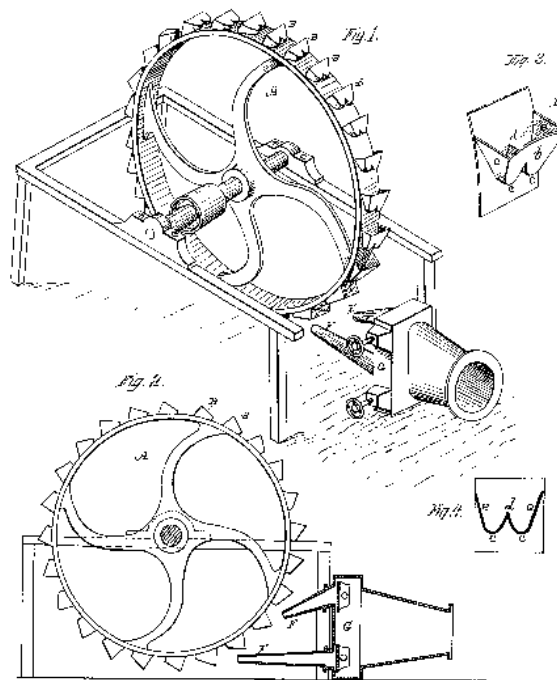


Rys. 6. Koło wodne nasiębierne [19]

Rozwój energetyki tego typu jest ściśle powiązany w wynalezieniu turbiny wodnej, która w połączeniu z generatorem, stanowi najważniejszy element w elektrowniach wodnych. Ich połączenie przemienia energię kinetyczną bądź mechaniczną w elektryczną. W związku z tym, turbiny mogą być dzielone na [20]:

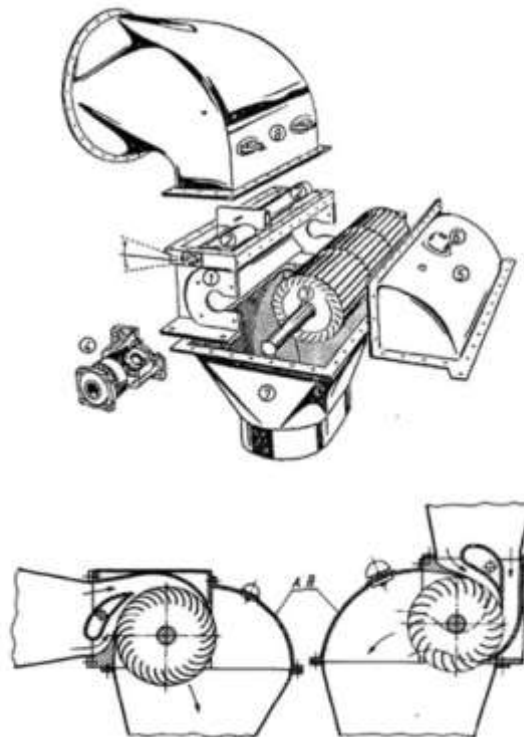
- Akcyjne:

- Turbina Peltona (Rys. 7)– stosowana na rzekach o dużych spadach;



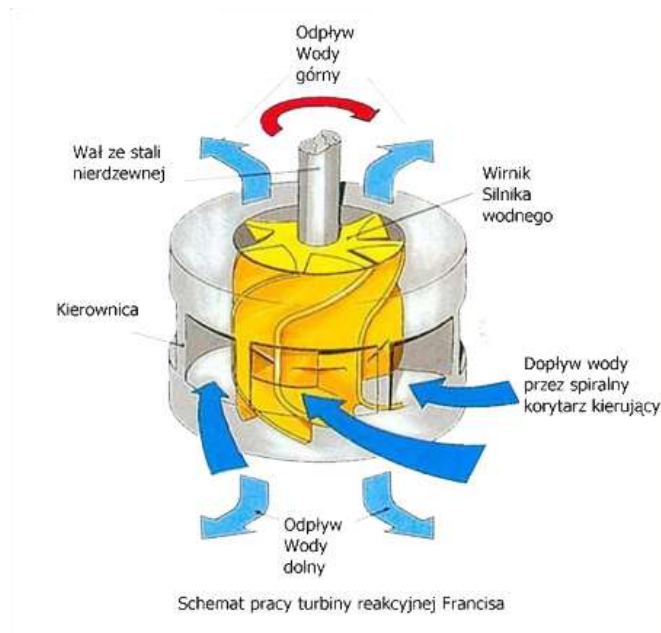
Rys. 7. Turbina Peltona [21]

- Turbina Banki-Michela (Rys. 8) – stosowana na rzekach o małych spadach;



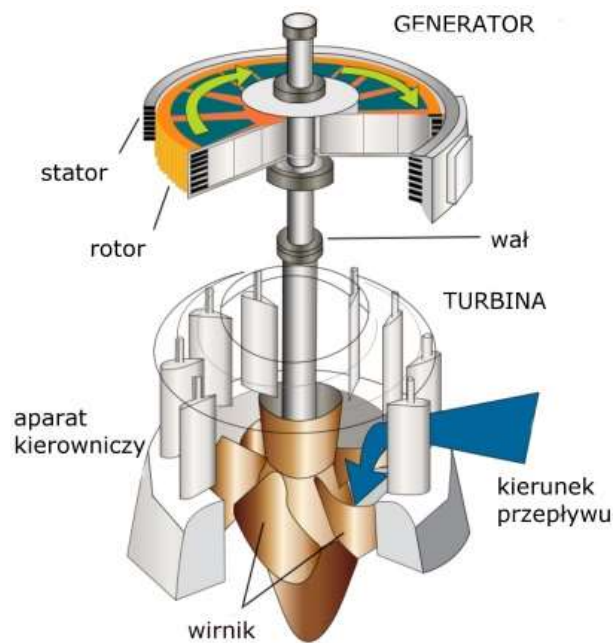
Rys. 8. Turbina Banki- Michella [22]

- Turbina Francisa (Rys. 9) – stosowana na rzekach o średnich spadach;



Rys. 9. Turbina Francisa [23]

- Turbina Kaplana (Rys. 10) – stosowana na rzekach o małych spadkach;



Rys. 10. Turbina Kaplana

Istnieje wiele rodzajów i klasyfikacji elektrowni wodnych. Biorąc pod uwagę ich typ, elektrownie wodne można podzielić na [18]:

- Elektrownie przepływowe – stosowane na rzekach o małym spadku, gdzie nie ma możliwości gromadzenia wody. Ilość produkowanej energii zależy w tym przypadku od prędkości płynącej rzeki.
- Elektrownie zbiornikowe (regulacyjne) – w tym przypadku możliwe jest gromadzenie wody, gdyż elektrownie te, posiadają zbiornik wodny, w związku z czym, mogą zamieniać energię wody na energię elektryczną w dowolnym czasie i w potrzebnej ilości.
- Elektrownie szczytowo-pompowe – elektrownie te posiadają dwa zbiorniki, usytuowane na różnych wysokościach, najczęściej jeden poniżej, a drugi powyżej elektrowni. Produkują energię, w momencie gdy zachodzi taka potrzeba. Nadmiar wyprodukowanej energii wykorzystywany jest nocą, w celu przepompowania wody z dolnego do górnego zbiornika
- Elektrownie przepływowe – ten typ elektrowni wykorzystuje energię odpływów i przyływów mórz oraz oceanów. Najbardziej efektywnym umiejscowieniem tych elektrowni są brzegi zbiorników wodnych, wówczas gdy różnica poziomu wody wynosi więcej niż 5m.
- Elektrownie falowo-ptywowe – w przypadku tych elektrowni, do produkcji energii elektrycznej wykorzystywana jest energia pochodząca od prądów morskich lub energia fal.

Za zalety energetyki wodnej uważa się [25]:

- Brak emisji szkodliwych pyłów i gazów;
- Elastyczność i stabilność pracy;
- Konkurencyjność cenowa w porównaniu z energią pozyskaną z paliw kopalnianych;
- Możliwość budowy lokalnych (małych) elektrowni;
- Możliwość wykorzystania zbiorników przy elektrowniach podczas powodzi lub jako źródła zaopatrzenia miasta w wodę;
- Możliwość wykorzystania zbiorników wodnych do celów rekreacyjnych.

Wadami energetyki wodnej są [25]:

- Zajmowanie terenów rolniczych lub leśnych pod budowę elektrowni wodnych;
- Przemieszczenie ludności wraz z zabudowami;
- Konieczność rozbudowy połączeń drogowych i kolejowych;
- Zmiana ekosystemu w pobliżu elektrowni
- Zagrożenie dla egzystencji siedlisk ryb i ssaków wodnych;
- Możliwość powstania tzw. cofki wody, powodującej zamulanie koryta, akumulację zanieczyszczeń, a co się z tym wiąże, pogorszenie stanu jakościowego wody;
- Zwiększenie erozji dennej powodującej obniżenie dna rzeki oraz poziomu wód gruntowych.

1.2.4. Energia geotermalna

Gońce wnątrze kuli ziemskiej to podstawowe Źródło energii geotermalnej. Energia ta, jest pozyskiwana za pośrednictwem gorącej magmy bądź podgrzanych dzięki niej gorących Źródeł lub gejzerów. Pokłady energii znajdującej się we wnątrzu ziemi są niewyczerpywalne. Przyjęto, iż na każdy kilometr w głąb ziemi, temperatura wzrasta średnio o 25°C [26].

Wyróżnia się kilka rodzajów zasobów geotermalnych, biorąc pod uwagę nośnik ciepła pochodzący z głąbi ziemi, można je podzielić na [27]:

- Hydrotermiczne – nośnik ciepła to gorąca woda lub woda z parą wodną. Temperatura wody wynosi od 20°C do 150°C, natomiast w przypadku mieszaniny wody z parą wodną, waha się od 200°C do 300°C.
- Petrotermiczne – nośnik ciepła to woda wprowadzona do górotworu, są to skały nieprzepuszczalne i nieporowate tzw. Hot Dry Rocks, stanowiące naturalne rezerwuary ciepła. Wykorzystuje się tu proces szczelinowania hydraulicznego, dzięki któremu tworzą się szczeliny, dzięki czemu przepływająca przez nie woda odbiera ciepło od skał.

Gońce wody, pochodzące z wnątrza Ziemi wykorzystywane są w różny sposób, zależnie od ich temperatury oraz zawartości rozpuszczonych w nich soli i gazów. W procesach technologicznych, ciepłą wodę wykorzystuje się podczas suszenia czy odparowania roztworu, z kolei w przypadku energetyki, woda oraz pary geotermalne

wykorzystywane są do dwóch celów: produkcji prądu oraz ogrzewania. W przypadku sposobów wykorzystywania wód geotermalnych do ogrzewania, wyróżnia się [18]:

- Bezpośrednie ogrzewanie – ten rodzaj ogrzewania jest bardzo rzadko stosowany, ze względu na wysoką zawartość minerałów obecnych w wodzie, powodującą korozję instalacji. Polega ono na bezpośrednim ogrzewaniu budynków wydobytą wodą geotermalną.
- Pośrednie ogrzewanie – polega na tym, że wydobywana z otworu woda geotermalna ogrzewa za pomocą wymiennika wodę, która w następstwie ogrzewa budynek. Zarówno woda geotermalna, jak i ta z centralnego ogrzewania, nie mieszają się ze sobą, dzięki czemu korozja instalacji u odbiorców ciepła jest ograniczona.
- Ogrzewanie za pomocą pompy ciepła – w przypadku gdy temperatura wody ma mniej niż 30-40°C, nie nadaje się do bezpośredniego ogrzewania. Mimo tego, woda ta posiada spore ilości energii, mogące zostać wykorzystane przy użyciu pompy ciepła. Pompa ciepła jest to urządzenie, za pomocą którego ciepło pochodzące z wody, gruntu lub powietrza – ośrodka o niższej temperaturze, transportowane jest do ośrodka o temperaturze wyższej. Możliwe jest to dzięki dostarczeniu pracy do napędu sprężarki w przypadku pomp sprężarkowych bądź ciepła w pompach absorpcyjnych.

Energia geotermalna o wysokiej temperaturze, wykorzystywana jest przy produkcji energii elektrycznej. Prąd produkowany jest za pośrednictwem pary wodnej, która wprowadzona do generatora napędza turbinę. Sposób ten, jest stosowny w ponad 20 krajach, m.in. w Stanach Zjednoczonych, w Meksyku, we Włoszech i Japonii. W Europie, największą produkcję energii elektrycznej ze źródeł geotermalnych posiadają Włochy i Islandia [26].

Już w starożytnym Egipcie, Grecji czy Rzymie wody geotermalne wykorzystywano do celów leczniczych, była to tzw. Balneologia. Obecnie zabiegi wykorzystujące wody geotermalne są bardzo popularne nie tylko wśród chorych. W Polsce, baseny posiadające gorącą wodę geotermalną, znajdują się m.in. w Zakopanem, Uniejowie, Mszczonowie czy Bukowinie. Temperatura wody w basenach waha się tam w granicach 25-36°C [28].

Na obszarze Polski znajdują się znaczne zasoby energii geotermalnej. Z przeprowadzonych badań geotermicznych wynika, że pod powierzchnią prawie 80%

obszaru Polski, znajdują się wody geotermalne, a ich temperatura waha się w granicach 30-130°C. Aktualnie w Polsce znajduje się osiem ciepłowni geotermalnych, a największa mieści się w Pyrzycach i posiada moc rzędu 15MW [26].

Wykorzystywanie energii geotermalnej niesie z sobą następujące zalety [29]:

- Stabilność źródła ciepła;
- Powszechność występowania zasobów geotermalnych;
- Brak negatywnych dla środowiska skutków eksploatacji;
- Stosunkowo niskie koszty eksploatacji.

Wady wykorzystywania energii geotermalnej to z kolei [29]:

- Konieczność wykonania odwiertów i związane z nimi wysokie nakłady inwestycyjne;
- Niewłaściwa eksploatacja, powodująca przemieszczenie się złoży nawet na kilka dziesięcioleci;
- Wody geotermalne mogą powodować korozję;
- Niewłaściwa gospodarka może przyczynić się do zanieczyszczenia wód powierzchniowych i głębinowych oraz atmosfery, na skutek szkodliwych gazów i minerałów.

1.2.5. Energia pozyskiwana z biomasy

Biomasa jest jednym z najstarszych rodzajów paliw, które wykorzystywane jest do celów energetycznych, a najczęściej do produkcji ciepła. Obecnie jest to najczęściej wykorzystywane źródło energii odnawialnej. Biorąc pod uwagę aspekt prawny, definicja biomasy mówi, że są to: „*podatne na rozkład biologiczny frakcje produktów, odpady i pozostałości przemysłu rolnego (łącznie z substancjami roślinnymi i zwierzęcymi), leśnictwa i związanych z nim gałęzi gospodarki, jak również podatne na rozkład biologiczny frakcje odpadów przemysłowych i miejskich*”. Ogólnie więc, biomasa to pozostałości i odpady organiczne, mogące być wykorzystywane energetycznie. Do biomasy należy również zaliczyć specjalnie do tego celu uprawiane rośliny, które charakteryzują się dużym przyrostem rocznym, przy niewielkich wymaganiach glebowych. Są to tzw. Rośliny energetyczne. Zalicza się do nich np. wierzbę wiciową, ślazuwca pensylwańskiego [30].

Biomasa jest to produkt procesu fotosyntezy, w wyniku której, energia świetlna gromadzi się w roślinach w postaci energii chemicznej. Dzięki promieniowaniu

słonecznemu CO₂, H₂O oraz sole mineralne wykorzystywane są przez rośliny, jako materiał budulcowy swoich komórek, prowadząc do wzrostu rośliny. Energię chemiczną z roślin można odzyskać spalając je i pozyskując tym samym ciepło, które można przekształcić na energię elektryczną. Ze względu na cele energetyczne, wykorzystuje się biomasę w stanie stałym, płynnym i gazowym [31].

Biopaliwa stałe to [32]:

- Drewno odpadowe z leśnictwa, przemysłu drzewnego oraz drewniane opakowanie odpadowe;
- Słoma z roślin oleistych, strączkowych oraz siano;
- Plony z plantacji roślin energetycznych np. Wierzba energetyczna, miskant olbrzymi;
- Brykiety i pelety.

Biopaliwa gazowe to:

- Biogaz z odpadów organicznych z gospodarstw rolnych;
- Biogaz z wysypisk komunalnych;
- Biogaz z bioupraw np. Burak cukrowy, pszenżyto, kukurydza, lucerna

Biopaliwa płynne to:

- Biodiesel;
- Metanol;
- Etanol;
- Oleje roślinne;
- Butanol.

Biomasa posiada tym większą wartość jako opał, im jest suchsza i bardziej zagęszczona. W związku z tym, brykiety i pelety są doskonałym paliwem, mogącym z powodzeniem zastępować gaz ziemny czy węgiel kamienny [31].

Pelety są to granulaty produkowane z odpadów drzewnych, najczęściej powstające z trocin i wiórów, pochodzących z tartaków lub innych zakładów przeróbki drewna. Do produkcji peletu stosuje się biomasę, którą poddaje się rozdrobnieniu i suszeniu, by następnie wytłoczyć z niej pod dużym ciśnieniem granulki o średnicy ok. 6-25mm i długości kilku centymetrów. Brykiety, podobnie jak pelety uzyskiwane są z rozdrobnionych odpadów drzewnych takich jak: trociny, zrębki czy wióry. W tym przypadku biomasa poddawana jest procesowi zagęszczenia, przy użyciu pras

ciśnieniowych. Brykiety przypominają kształtem walec o długości od kilku do kilkunastu cm i średnicy ok. 6-8cm, bądź też kostki o masie ok. 800g [33].

Biogaz, zwany inaczej gazem wysypiskowym, to gaz powstający w wyniku zachodzenia naturalnych procesów przetwarzania szczątków roślin i zwierząt. Materia organiczna występująca w odpadach ulega rozkładowi, co odbywa się bez dostępu tlenu, w wyniku czego dochodzi do uwalniania się gazów. Biogaz produkowany jest także w oczyszczalniach wody, jak również wewnątrz torfowisk oraz na zalanych i podmokłych łąkach. Skład biogazu uzależniony jest od rodzaju, jakości i ilości biomasy, z której powstaje. Typowy skład zawiera [34]:

- Metan CH_4 - 40-80%;
- Dwutlenek węgla CO_2 – 20-55%;
- Siarkowodór H_2S – 0,1-5,5%;
- W śladowych ilościach: wodór H_2 , tlenek węgla CO , azot N_2 , tlen O_2 .

Biodiesel jest to ester metylowy kwasów tłuszczowych (FAME), pozyskiwany z roślin oleistych np. rzepaku. Biodiesel ma lepsze właściwości smarne niż olej napędowy i dzięki temu, silniki samochodowe mogą działać dłużej. Ponadto, jest on przyjazny dla środowiska, ze względu na mniejszą ilość związków szkodliwych takich jak: CO_2 , CO , sadza, SO_2 , emitowanych do atmosfery podczas jego spalania w porównaniu z olejem napędowym. Wadą biodiesla jest natomiast duża higroskopijność oraz zwiększona ilość emitowanych do atmosfery aldehydów oraz tlenków azotu [35].

Bioetanol jest to odwodniony alkohol etylowy produkowany z biomasy np. z buraków cukrowych, ziemniaków czy trzciny cukrowej. Stanowi substytut benzyny. Podczas jego spalania, wydziela się mniej takich substancji jak: CO , CO_2 , HC , SO_2 . Posiada jednak działanie korozyjne, a niska smarność wpływa niekorzystnie na żywotność silnika [36].

Do technologii przetwarzania biomasy na energię zalicza się [37]:

- Bezpośrednie spalanie biomasy – przeprowadzane w paleniskach, zarówno otwartych (np. w ogniskach), jak i zamkniętych (np. w kotłach). Spalanie to, polega na przemianie energii paliwowej na energię cieplną przy użyciu tlenu. Biomasa może być spalana bezpośrednio, jako samodzielne paliwo lub jako dodatek np. do węgla. Dzięki spalaniu biomasy z węglem do atmosfery dostaje się mniej szkodliwych gazów i pyłów.

- Gazyfikacja, jest to proces, w którym zachodzi przemiana biomasy w gaz drzewny, przy zastosowaniu wysokiej temperatury i przy ograniczonym dostępie tlenu. Powstały gaz drzewny spala się, produkując dzięki temu energię cieplną.
- Piroliza, to proces rozkładu substancji organicznej, zachodzący bez udziału tlenu, dzięki czemu powstaje biopaliwo nazwane bioolejem, którego właściwości zależą od rodzaju biomasy z którego został pozyskany, jak również od sposobu przeprowadzenia procesu tzn. temperatury, czasu, obecności wody, tlenu itp.
- Zgazowanie, jest to proces, w wyniku którego biomasa, cechująca się dużą zawartością węgla, rozkłada się do paliwa gazowego. W procesie tym, z biomasy powstaje gaz syntezowy, który można spalić i wyprodukować energię elektryczną.
- Fermentacja beztlenowa (metanowa), jest to proces, w wyniku którego powstaje biogaz składający się z: metanu, dwutlenku węgla i azotu. Podczas procesu, ponad połowa odpadów przemieniana jest w biogaz. Podczas procesu spalania biogazu, można uzyskać energię cieplną bądź elektryczną.
- Fermentacja alkoholowa, to proces, w którym enzymy odpowiedzialne są za wytwarzanie alkoholu etylowego oraz dwutlenku węgla. Alkohol powstały w wyniku zajścia tego procesu, po pozbyciu się z niego wody, może zostać dodany do benzyny.

W Polsce, głównym źródłem biomasy jest słoma odpadowa. Według szacunków, ilość słomy powstałej po żniwach wynosi ok. 25 mln ton, co może zastąpić ok. 16 mln ton węgla kamiennego. Ponadto, należy wspomnieć o ogromnej ilości drewna z lasów, pochodzących z przemysłu drzewnego, jak i tego z plantacji roślin energetycznych. Biomasa, która pozyskiwana jest w Polsce, przeznaczona jest przede wszystkim do celów grzewczych, a jedynie niewielki jej procent stosowany jest w tzw. systemach skojarzonych, tj. do produkcji energii cieplnej i elektrycznej [38].

Zaletami biomasy są [39]:

- Zerowy bilans emisji CO₂ – rośliny podczas wzrostu pobierają dwutlenek węgla z atmosfery, powstały podczas procesu ich spalania;
- Niska wartość siarki w biomase – podczas procesu spalania, do atmosfery dostaje się niewielka ilość tlenków siarki;
- Podczas procesu spalania, powstaje mało popiołu;

- Stałe dostawy biomasy, sposobność jej składowania;
- Możliwość zastosowania surowców odpadowych;
- Rozwój lokalnego rynku pracy, zwiększenie zatrudnienia;
- Poprawa bezpieczeństwa energetycznego kraju.

Natomiast do wad stosowania biomasy zalicza się [39]:

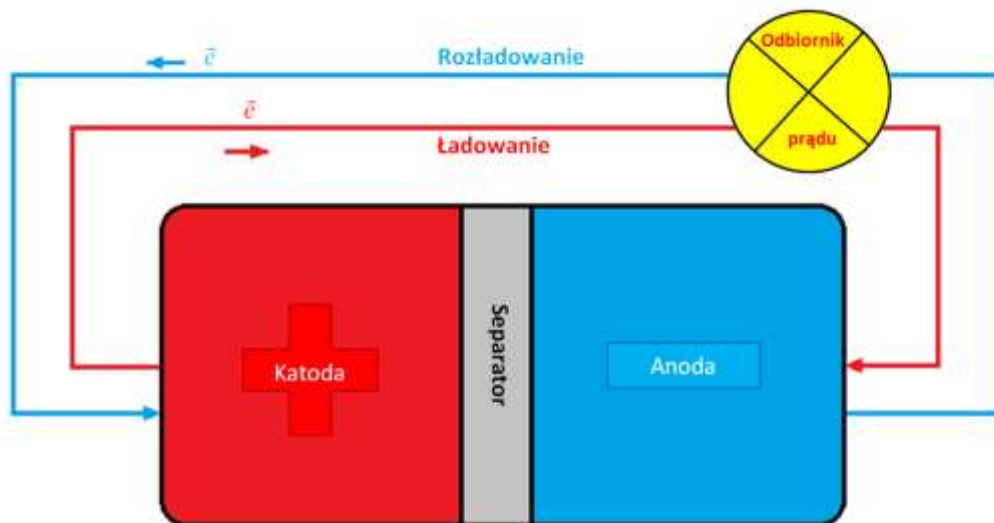
- Podczas procesu spalania powstają tlenki azotu oraz inne zanieczyszczenia i pyły;
- Podczas procesu spalania zanieczyszczonej biomasy pestycydami, związkami chloru itp., do atmosfery mogą dostać się substancje rakotwórcze;
- Zmniejszenie bioróżnorodności środowiska, wynikające z prowadzenia plantacji roślin energetycznych;
- Popiół niektórych biopaliw topi się w temp. Spalania, co może przyczyniać się do zaślepienia (zalepiania) rusztów paleniska;
- Duży procent zawilgocenia biomasy, wpływa negatywnie na efektywność procesu spalania oraz posiada niższą wartość opałową.

2. Chemiczne źródła prądu

Chemiczne źródła prądu wykorzystywane są w celu przechowywania i użytkowania energii elektrycznej, w dowolnym miejscu i czasie. W związku z tym, wyróżnia się [40]:

- Ogniwa I rodzaju (ogniwa pierwotne);
- Ogniwa II rodzaju (ogniwa odwracalne);
- Ogniwa paliwowe.

Tworzenie nowych materiałów oraz nowoczesnych rozwiązań technologicznych, wymaga konstruowania urządzeń elektrycznych o udoskonalonych parametrach, takich jak: zredukowanie negatywnego wpływu na środowisko, dłuższy czas pracy, niezawodność, mobilność, wysoka wydajność energetyczna, odporność mechaniczna oraz szeroki zakres temperatury użytkowania. Ogniwo elektrochemiczne wytwarza energię elektryczną w skutek przemieszczania się elektronów, pomiędzy materiałem czynnym anody i katody w obwodzie zamkniętym, zgodnie z przedstawionym poniżej schematem (Rys.11) [40, 41].



Rys. 11. Schemat działania ogniwa elektrochemicznego [Opracowanie własne]

Biorąc pod uwagę wybór ogniwa i optymalizację procesu dla danego urządzenia, szczególną uwagę przykłada się do jego parametrów takich jak [42]:

- Napięcia;
- Używanego natężenia;
- Pojemności ogniwa;
- Trwałości;
- Wskaźnika samowyładowania;

- Sprawności elektrycznej i energetycznej.

Biorąc pod uwagę materiał, z którego otrzymano elektrody, skład elektrolitu, budowę, kształt jak również przeznaczenie, można podzielić ogniwa na różne typy. Podział ze względu na zastosowanie, rodzaj i stan skupienia reagentów elektrodowych przedstawiono w tabeli 1 [40].

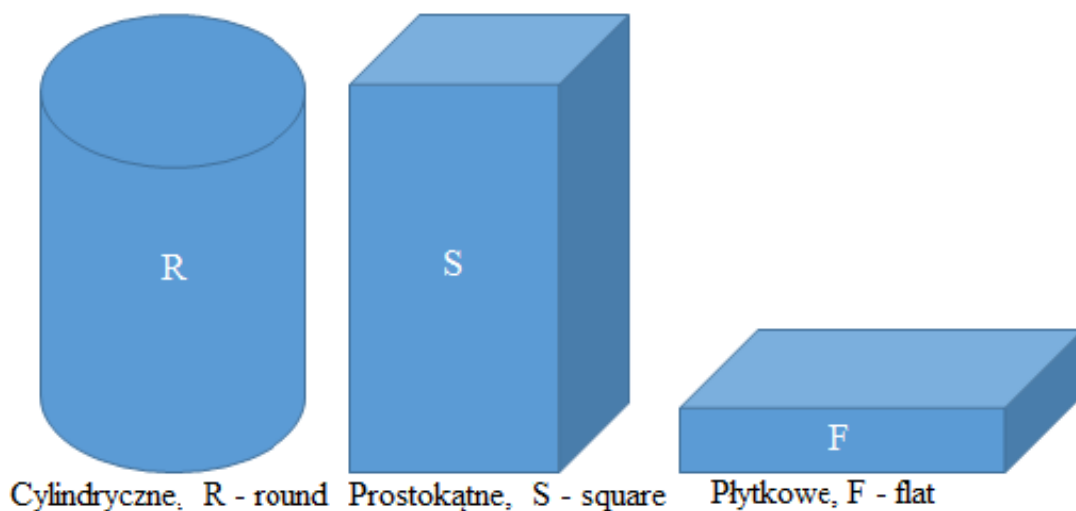
Tabela 1. Podział ogniw ze względu na zastosowany elektrolit, jego rodzaj oraz stan skupienia reagentów elektrodowych [40]

Ogniwa z wodnym elektrolitem	Ogniwa z elektrolitem niewodnym
1) Ogniwa cynkowe: a) Baterie z alkalicznym elektrolitem: cynk – tlenek niklu cynk – tlenek manganu b) Baterie cynkowo- chlorowe c) Baterie cynkowo- bromowe	1) Ogniwa z elektrolitem organicznym: a) ogniwa litowo – bromowe b) ogniwa typu: lit – tlenowiec metalu lit – dwusiarczek tytanu lit – dwuselenek niobu c) lit [matryca] – jon litowy [matryca] d) lit – polimer
2) Baterie z jednym reagentem gazowym: a) Baterie typu: metal – powietrze (tlen) cynk – powietrze (tlen) żelazo – powietrze (tlen) kadm – powietrze (tlen) b) Baterie typu: wodór – tlenek metalu wodór – tlenek niklu wodór – tlenek srebra	2) Baterie wysokotemperaturowe: a) Baterie sodowe: sód – siarka sód – chlorowcogliniany b) Baterie litowe: lit – dwusiarczan żelaza lit – chlor c) Baterie stopowe
3) Baterie z reagentami w przepływie: a) wodór – tlen b) metanol – tlen c) wodór – chlorowiec d) baterie redoks: tytan – żelazo chrom – żelazo	

Międzynarodowy system znakowania ogniw pierwotnych, jako główny parametr przyjął kształt i rozmiar ogniwa. Dzięki temu wyróżnia się 3 typy ogniw, widoczne na rys. 12 [40]:

- Cylindryczne (R – round);
- Pryzmatyczne inaczej prostokątne (S – square);
- Płytkowe inaczej płaskie (F- flat).

W nazewnictwie ogniw galwanicznych, po literze opisującej kształt, wpisuje się liczbę określającą rozmiar układu elektrochemicznego, np. R06, F15, S4.



Rys. 12. Typy ogniw [40]

W celu rozpoznania substancji elektrodowych (z wyłączeniem baterii cynkowo-węglowych), umieszczonych w bateriach, dodaje się oznaczenia definiujące rodzaj użytego materiału elektrodowego, jak również elektrolitu. Jest to system jednoliterowy, umieszczany przed oznaczeniem kształtu ogniwa. Oznaczenia te, zostały przedstawione w tabeli 2 [40].

Tabela 2. Oznaczenia różnego rodzaju materiałów elektrodowych i elektrolitów w ogniwach galwanicznych [40]

Litera	Anoda (elektroda ujemna)	Katoda (elektroda dodatnia)	Elektrolit
-	cynk	dwutlenek manganu/ węgiel	chlerek amonu, chlerek cynku
A	cynk	tlen/ węgiel	chlerek amonu, chlerek cynku
B	lit	fluorek węgla	organiczny
C	lit	dwutlenek manganu	organiczny
E	lit	chlerek tionylu	niewodny nieorganiczny
K	kadm	oksywodorotlenek niklu	wodorotlenek metalu zasadowego
L	cynk	dwutlenek manganu	wodorotlenek metalu zasadowego
M	cynk	Tlenek rtęci (II)	wodorotlenek metalu zasadowego
P	cynk	tlen/ węgiel	wodorotlenek metalu zasadowego
IM	lit/ węgiel	litowy tlenek manganu	rozpuszczalnik organiczny
PB	ołów	tlenek ołowiu (IV)	kwas siarkowy

2.1. Ogniwa pierwotne

Ogniwo pierwotne, definiuje się jako źródło prądu elektrycznego, w którym w czasie pobierania prądu, zachodzą nieodwracalne reakcje chemiczne, służące wykorzystywaniu skumulowanych w nich nośników energii. Ogniwa te, zbudowane są więc z reagentów, które w wyniku zachodzenia jednokierunkowych procesów przekształcają się w produkty. Ogniwo takie jest wyczerpywalne, czyli nie nadaje się do dalszego użytkowania [41].

2.1.1. Ogniwa cynkowo-manganowe

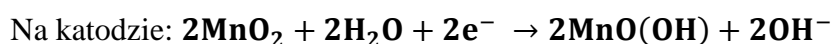
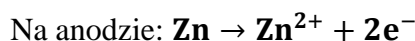
W 1866 roku, Leclanche skonstruował ogniwo cynkowo-manganowe, w którym jako katody użyto prętu przewodzącego węgiel, otoczonego warstwą mieszanki grafitu ze sproszkowanym dwutlenkiem manganu, który umieszczony był w glinianym naczyniu. Całość znajdowała się w naczyniu szklanym, wypełnionym roztworem chlorku amonu o wysokim stężeniu. Naukowcy dokonali ulepszenia tego ogniwa, stosując porowatą substancję silnie „chłonącą” wodę jaką jest np. skrobia, unieruchamiając tym samym elektrolit i tworząc tzw. ogniwo suche, które do dzisiaj znajduje szerokie zastosowanie zarówno w urządzeniach elektrycznych jak i oświetleniu [43]. W obecnych czasach, wytwarza się ogniwa cynkowo-manganowe różniące się zarówno wielkością, jak i masą. Stosowanie tych ogniw, jako źródeł prądu jest rozpowszechnione ze względu na [40]:

- Niskie koszty produkcji;
- Łatwy dostęp do reagentów;
- Szeroki zakres temperatury użytkowania;
- Uzyskania napięcia powyżej 100V.

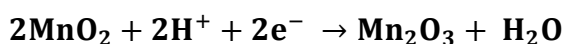
Schemat ogniwa:



W ogniwie zachodzą następujące procesy chemiczne:



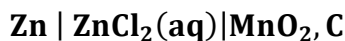
W sposób uproszczony reakcje katodową można zapisać:



2.1.2. Modyfikacje ogniwa cynkowo-węglowego

- Chlorkowe ogniwa cynkowo-węglowe

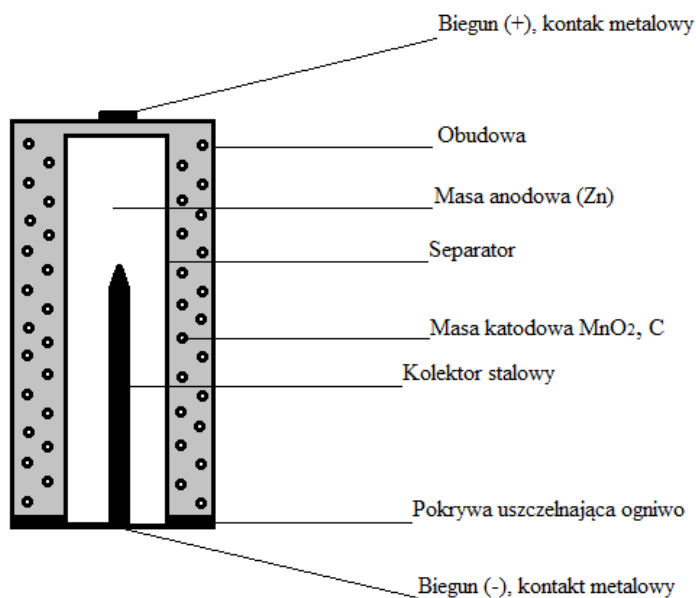
W tej modyfikacji ogniwa Leclanchego, zamiast chlorku amonu zastosowano w elektrolicie chlorek cynku. Schemat tego zmodyfikowanego ogniwa można przedstawić następująco [40]:



Wprowadzenie tego ulepszenia, spowodowało szybszą dyfuzję nośników ładunku oraz zmniejszenie blokowania strefy międzyelektrodowej, poprzez powstające osady, jak miało to miejsce w ogniwie Leclanchego. Ogniwo to, znane pod nazwą „Heavy Duty Batteries” może być używane w niskich temperaturach, a także wytrzymać wyższe natężenia prądu rozładowania, w porównaniu z ogniwem niezmodyfikowanym. Wadą tych ogniw są m.in. wyższe koszty produkcji [44].

- Alkaliczne baterie cynkowo-manganowe

Koncepcja tego typu ogniwa powstała w roku 1882, jednakże dopiero w II połowie XX wieku zaczęto produkować je na szeroką skalę. Jako elektrolit, zastosowano tutaj 30% wodny roztwór NaOH lub KOH, a aby ograniczyć rozpuszczanie się cynku w ługu, dodano niewielką ilość tlenku cynku (Rys. 13) [40, 45].



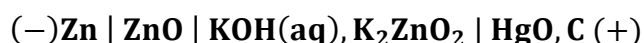
Rys. 13. Schemat baterii cynkowo-manganowej [40]

W wyniku reakcji wodorotlenku sodu z tlenkiem cynku, część wodorotlenku przekształca się w cynkan potasu. Podstawową zaletą tego typu baterii jest utrzymanie w szerokim zakresie natężeń prądów rozładowania stałej wartości pojemności elektrycznej. Schemat ogniwa alkalicznego przedstawia się następująco [40]:

Zn | ZnO, KOH(aq) | MnO₂, C

- Ogniwa cynk-tlenek rtęci

Ogniwo to nazywane potocznie rtęciowym posiada amalgamowaną cynkową anodę oraz katodę stanowiącą mieszaninę tlenku rtęci i sproszkowanego grafitu. Elektrolitem w tym ogniwie jest stężony roztwór KOH z dodatkiem jonów cynkowych. Główną zaletą ogniwa rtęciowego jest stałość potencjału chemicznego w czasie pracy, a także stałość rozkładu roztworu, jak i brak gazowych produktów w czasie rozładowania. Schemat ogniwa [40]:



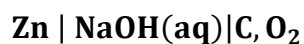
- Ogniwa cynk-tlenek srebra (I)

Ogniwo to zostało opracowane w 1961 roku w Union Carbide w USA i konstrukcyjnie jest analogiczne do ogniwa rtęciowego. Ogniwa te, znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle elektronicznym, jak również w technice wojskowej np. przy systemach naprowadzania rakiet oraz elektrycznego napędzania torped. Właściwości tej baterii są zbliżone do ogniwa rtęciowego, pomijając wyższą wartość napięcia. Głównym przeznaczeniem tych ogniw było zasilanie urządzeń elektrycznych posiadających ekran z ciekłych kryształów (LCD). Schemat ogniwa jest następujący [40, 46]:

Zn, ZnO | KOH(aq) | Ag₂O, C

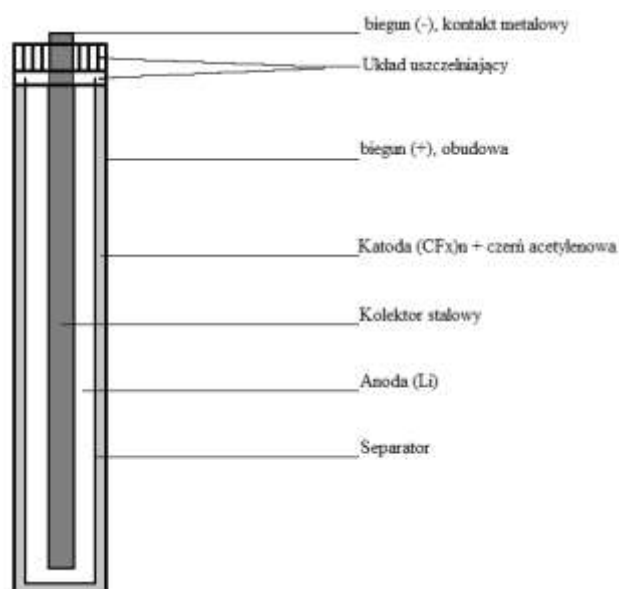
- Ogniwa metal-powietrze

Ogniwa tego typu wynalazł Maiche. Jest to kolejna modyfikacja ogniwa Leclanchego, przy zastąpieniu MnO₂ mieszaniną platyny i sproszkowanego grafitu. Istotą działania ogniw cynkowo-powietrznych jest redukcja tlenu z powietrza na materiałach węglowych, pochodzących z katody oraz utlenieniu cynkowej anody. Elektrolitem w tym wypadku jest wodny roztwór KOH lub NaOH. Główną zaletą takiego ogniwa jest tlenowa katoda, posiadająca niewielką masę oraz nieograniczoną pojemność elektryczną (tlen z powietrza). Pojemność tego typu ogniwa o wymiarach baterii R-20 jest kilkukrotnie większa niż w przypadku ogniwa Leclanchego oraz dwukrotnie większa niż przy baterii cynkowo-rtęciowej. Schemat ogniwa cynkowo-powietrznego [40,47]:



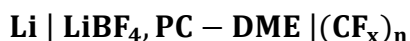
- Ogniwa litowo- fluorografitowe

W tym typie ogniw materiał katodowy stanowi fluorografit, który w zetknięciu z elektrolitem organicznym jest stabilny i wykazuje zadowalający czas przechowywania (Rys. 14).



Rys. 14. Cylindryczne ogniwo typu „inside-out”, Lit-(CF_x)_n [40]

W zestawieniu z innymi ogniwami litowymi, w przypadku baterii z fluorografitową katodą, nie zaobserwowano pasywacji anody litowej i związanym z nią początkowym spadkiem napięcia. Największą zaletą tego typu ogniw, jest stałe napięcie utrzymujące się podczas rozładowania ogniwa. Przykład schematu ogniwa [40]:



2.2. Ogniwa II rodzaju (odnawialne)

Zarówno elektroniczne urządzenia mobilne, jak i środki służące do transportu wodnego, powietrznego oraz lądowego, potrzebują stałego dostarczania energii elektrycznej. Ogniwa pierwotne stanowiące jednorazowy zasób prądu nie są w tym przypadku najkorzystniejszą opcją, z uwagi na swoje niekorzystne działanie na środowisko oraz nieopłacalność. Lepszym rozwiązaniem jest zastosowanie

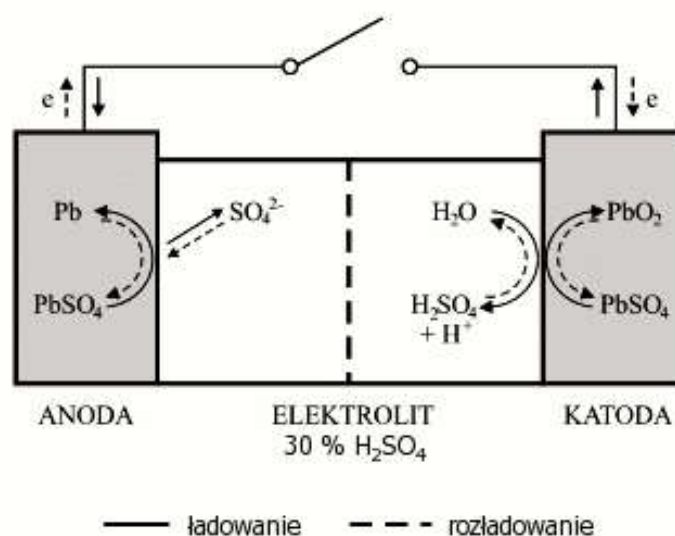
akumulatorów, dzięki którym pod wpływem energii elektrycznej uzyskanej z zewnętrznego źródła, możliwe jest odwrócenie reakcji elektrodowych [40].

2.2.1. Akumulator kwasowo-ołowiowy

W tego typu akumulatorach anodę stanowi ołów, katodą jest dwutlenek ołowiu, a elektrolitem 40% roztwór kwasu siarkowego, co widoczne jest na schemacie:



W czasie rozładowywania się akumulatora elektrolit, którym jest kwas siarkowy zużywa się produkując cząsteczki wody, przez co zmianie ulega zarówno gęstość, jak i skład kwasu, odpowiednio z 40% wagowych ($d = 1,30 \text{ kg/d}^3$) przy pełnym naładowaniu (2,15 V) do 16% ($1,10 \text{ kg/d}^3$) w przypadku rozładowanego akumulatora (1,98 V). Zmiana gęstości elektrolitu stanowi najdokładniejszy sposób określenia stanu rozładowania akumulatora, toteż właśnie w ten sposób działają wskaźniki obrazujące stan naładowania akumulatora ołowiowo-kwasowego. Podczas zachodzenia procesu rozładowania, na obu elektrodach tworzy się warstwa nierozpuszczalnych siarczanów ołowiu, skutkiem czego jest zmniejszenie pojemności ogniwa oraz wzrost jego oporu wewnętrznego. Natomiast ładowanie ogniwa to proces odwrotny, w którym ołów tworzy się na anodzie, a tlenek ołowiu na katodzie, co powoduje spadek ilości siarczanu ołowiu [48, 49].



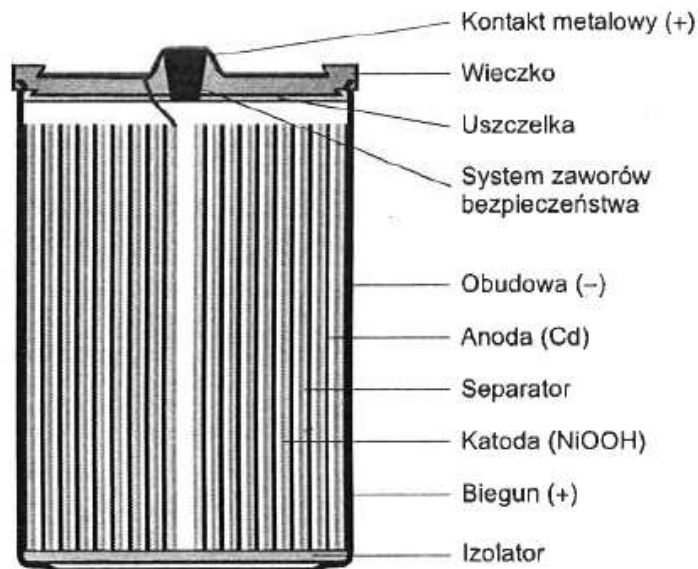
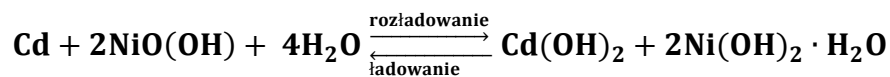
Rys. 15. Zasada konstrukcji akumulatora kwasowo-ołowiowego oraz przebieg charakterystyk E-t podczas ładowania i rozładowywania [50]

2.2.2. Akumulatory niklowo-kadmowe

W przypadku akumulatorów niklowo-kadmowych elektrodę dodatnią stanowi wodorotlenek niklu, a elektrodę ujemną – 20% mieszanina kadmu i żelaza. Elektrolitem w tego typu akumulatorach jest najczęściej sześciomolowy wodny roztwór wodorotlenku potas lub sodu [40]. Schemat opisujący całkowicie naładowane ogniwo wygląda następująco:



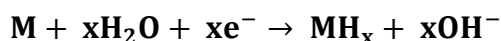
Podczas procesu ładowania, przy przekroczeniu 90% pojemności, można zaobserwować wyraźny wzrost potencjału ładowania. Jest to efekt procesu redukcji kationów kadmowych, uległych wyczerpaniu w roztworze, ściśle powiązany z wydzielaniem wodoru, będącego skutkiem elektrolizy wody. Na elektrodzie dodatniej natomiast równolegle zachodzą dwa procesy, gdyż podczas wydzielania tlenu następuje również utlenianie Ni(OH)_2 do NiO(OH) [40].



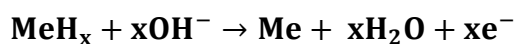
Rys. 16. Schemat szczelnego ogniwa Ni-Cd z elektrodami spiekanymi [40]

2.2.3. Akumulatory wodorkowe

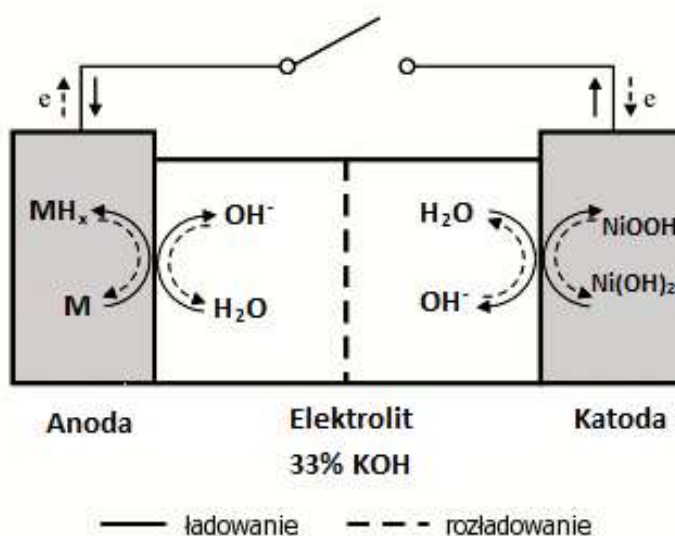
W przypadku ogniw tego typu, katodą, podobnie jak w przypadku akumulatorów Ni-Cd jest NiO(OH), jednakże sposób ich działania jest odmienny od działania akumulatorów opisanych wcześniej. Elektroda ujemną w tym przypadku jest metal lub stop metali, który podczas zachodzenia procesu elektrolizy wodnego roztworu KOH stanowiącego elektrolit, nasycany jest wodorem.



Podczas zachodzenia procesu rozładowania, wodór uwalniany jest wraz z utworzeniem jonów wodorowych, które reagując z grupami OH⁻ znajdującymi się w roztworze, tworząc cząsteczki wody, zgodnie ze schematem:



Materiał elektrodowy Me, który stanowi metal bądź stop metali, powinien charakteryzować się znaczącą pojemnością absorpcyjną względem wodoru, przy jednoczesnej niskiej tendencji do procesu samorozładowania w stanie beczynności. Obecnie zastosowanie znalazły trzy rodzaje stopów wieloskładnikowych, typ AB₅, AB₂ oraz AB. Przyjmuje się, że stopem wyjściowym typu AB₅ jest stop LaNi₅, zaś najpowszechniej stosowanym stopem typu AB jest stop tytanu z żelazem. Schemat budowy ogniwa typu Ni-MeH przedstawiony został na rys. 17 [40, 51].



Rys. 17. Schemat budowy ogniwa typu Ni-MeH [40]

Charakterystycznymi właściwościami ogniw wodorkowych są [51]:

- 80% większa pojemność ogniw niklowo-wodorkowych w porównaniu do ogniw niklowo-kadmowych;
- Mały opór wewnętrzny umożliwiający uzyskanie prądów rozładowania o dużej gęstości;
- Długa żywotność i odporność na 1000-krotne ładowanie i rozładowanie;
- Przyjazność dla środowiska w porównaniu do materiałów anodowych ogniw niklowo-kadmowych;
- Brak „pamięci” w anodzie przy niepełnym naładowaniu bądź rozładowaniu.

2.2.4. Akumulatory litowe

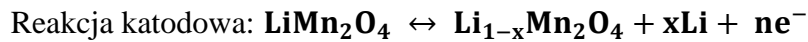
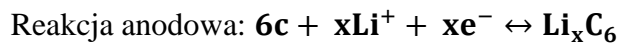
Ogniwa litowe charakteryzuje wysoka energia i moc właściwa, jak również wysokie napięcie znamionowe oraz duża trwałość cykliczna wraz z długim okresem przechowywania. Akumulatory z metalicznymi, litowymi anodami posiadają słabą odporność jeśli chodzi o większą liczbę cykli ładowanie-rozładowanie oraz niższą moc w porównaniu do ogniw z wodnymi elektrolitami. Ze względów bezpieczeństwa, ogniwa litowe przechowuje się w stanie rozładowania. Podstawowe parametry ogniw litowych przedstawiono w poniższej tabeli [40, 52].

Tabela 3. Właściwości fizyczne i chemiczne niektórych ogniw litowych [40]

Rodzaj ogniwa	Anoda	Katoda	Elektrolit	Sumaryczna reakcja prądotwórcza	Napięcie [OCV]	Pojemność właściwa (teoret.) [Ah/g]	Energia właściwa [Wh/kg]	Gęstość energii [Wh/dm ³]
Lit – dwusiarczek molibdenu	Li	MoS ₂	LiAsF ₆ , PC/EC	$xLi + MoS_2 \leftrightarrow Li_xMoS_2$	1,8	0,6/0,021	50	135
Lit – dwutlenek manganu	Li	MnO ₂	LiAsF ₆ , DN Bu ₃ N	$xLi + MnO_2 \leftrightarrow Li_xMnO_2$	3,0	0,8/ 0,017	140	270
Lit – dwusiarczek tytanu	Li	TiS ₂	LiAsF ₆ , 2-MeTHF, THF	$xLi + TiS_2 \leftrightarrow Li_xTiS_2$	2,1	0,9/0,02	95	235
Lit – selenek niobu	Li	NbSe ₃	LiAsF ₆ , PC/EC	$xLi + NbSe_3 \leftrightarrow Li_xNbSe_3$	2,0	1,1/0,021	100	270
Lit – litowany tlenek kobaltu	Li	Li _x CoO ₂	LiAsF ₆ , LiBF ₆ , MF/Ma	$xLi + Li_{1-x}CoO_2 \leftrightarrow LiCoO_2$	3,7	0,5/0,017	95	235
Lit – litowany tlenek niklu	Li	Li _x NiO ₂	LiAsF ₆ , MF/Ma	$xLi + Li_{1-x}NiO_2 \leftrightarrow LiNiO_2$	3,6	4,5/0,105	155	325
Lit – tlenek wanadu ogn. polimerowe	Li	VO _x	SPE	$yLi + VO_x \leftrightarrow Li_yVO_x$	-	-	97	110
Litowo - jonowe	Li _x C ₆	Li _{1-x} CoO ₂		$Li_xC_6 + Li_{1-x}CoO_2 \leftrightarrow LiCoO_2 + C_6$	4,1	100	410	150

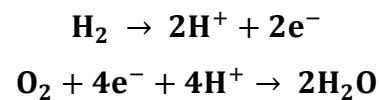
W tego typu akumulatorach elektrolitem jest rozpuszczona w rozpuszczalniku organicznym sól litu (LiPF_6 , LiBF_6 , LiCO_4).

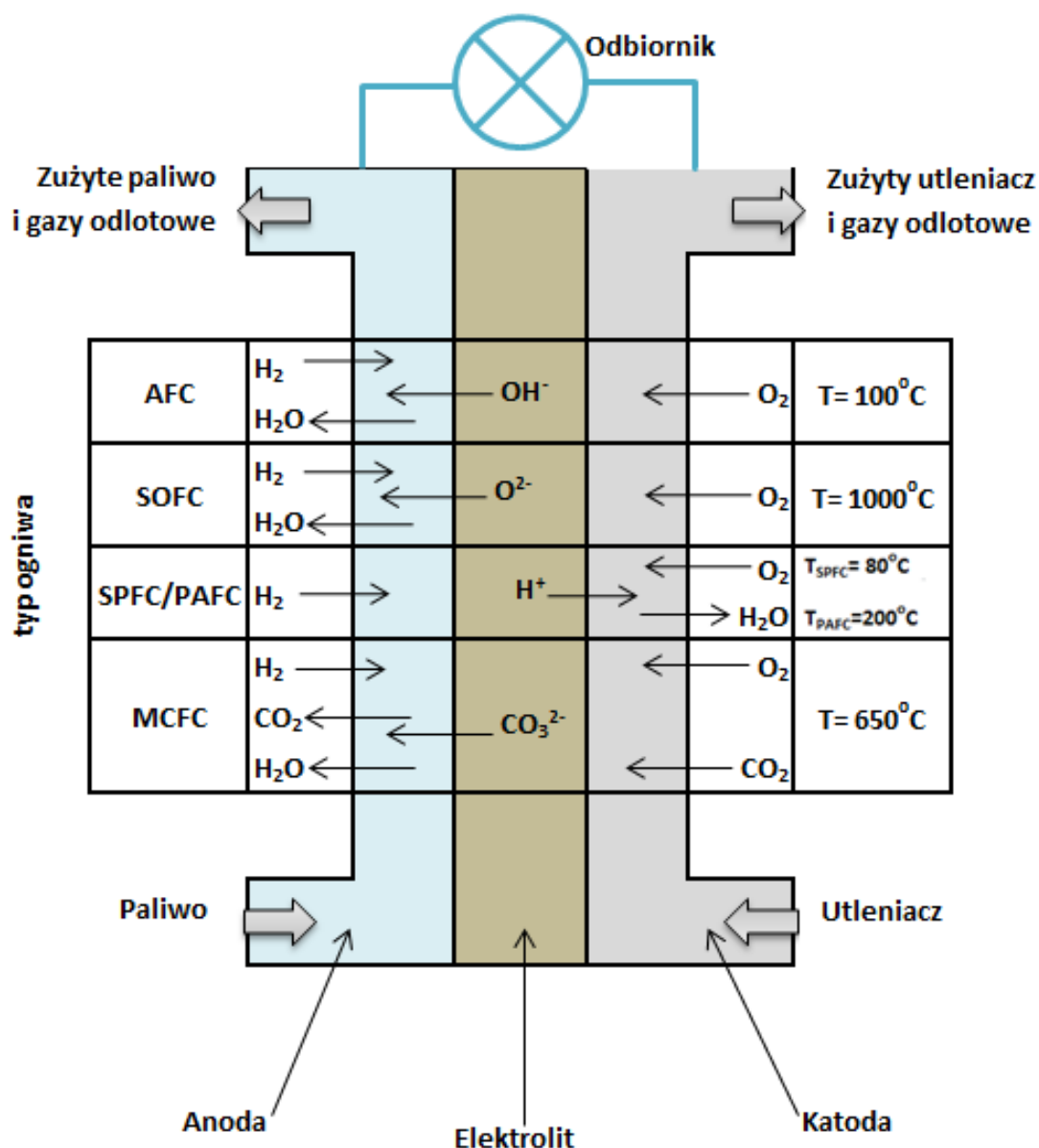
Schemat reakcji zachodzących na anodzie i katodzie:



2.3. Ogniwa paliwowe

Urządzenia, w których z energii chemicznej paliwa, czyli gazu energetycznego takiego jak: wodór, metan, lekkie węglowodory, uzyskuje się energię elektryczną, pomijając przy tym etap przemiany energii w energię cieplną, nazywamy ogniwami paliwowymi. W ogniwie paliwowym można zaobserwować reakcję odwrotną do elektrolizy wody i zachodzi ona w ten sposób, iż wodór w postaci H_2 jest dostarczany na elektrodę ujemną, gdzie ulega utlenieniu, a następnie łącząc się ze zredukowanym tlenem wytwarza cząsteczkę wody, co obrazuje poniższy schemat:





Rys. 18. Schemat reakcji zachodzących w ogniwach paliwowych [53]

Klasyfikacji ogniw paliwowych można dokonać, przyjmując jako główny parametr temperaturę jego pracy. Wyróżnia się dzięki temu: ogniwa niskotemperaturowe (do $100^\circ C$), ogniwa średniotemperaturowe ($100^\circ C - 600^\circ C$) oraz ogniwa wysokotemperaturowe (powyżej $600^\circ C$). Ogniwa paliwowe skategoryzować można również przyjmując za wytyczne rodzaj paliwa, elektrolitu bądź zastosowanych materiałów elektrodowych. Do najpowszechniej stosowanych ogniw paliwowych zaliczamy [54]:

- PEMFC – membranowe
- DMFC – bezpośrednie metanolowe
- DEFC – bezpośrednie etanolowe
- AFC – alkaliczne ogniwa paliwowe
- PAFC – ogniwa kwasu fosforowego
- MCFC – ogniwa stopionych węglanów
- SOFC – stałotlenkowe ogniwa paliwowe
- SPFC – polimerowe ogniwa paliwowe

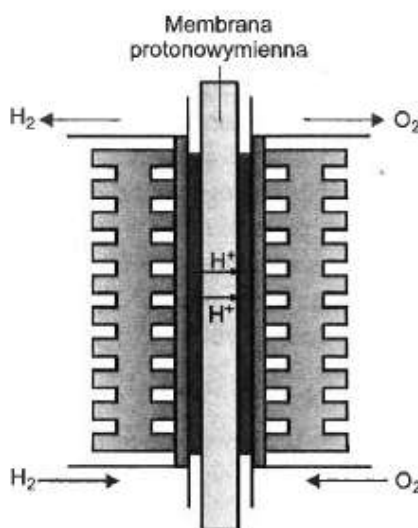
Charakterystykę wybranych ogniw paliwowych przedstawiono w tabeli nr 4.

Tabela 4. Charakterystyka niektórych ogniw paliwowych [54]

	PEMFC	DMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolit	Membrana polimerowa, przewodniki, protonowe	Membrana polimerowa, przewodniki, protonowe	Roztwór KOH w H ₂ O (30 – 50%)	Ciekły 100% kwas fosforowy (w matrycy SiC)	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ lub Li ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃ w matrycy ceramicznej z LiAlO ₂	ZrO ₂ stabilizowany Y ₂ O ₃
Nośnik ładunku w elektrolicie	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Rodzaj materiału ogniwa	Materiały węglowe	Materiały węglowe	Materiały węglowe	Materiały węglowe	Metale i ceramiki	Ceramika
Katalizator	Pt, Pt/Ru	Pt/Ru anoda Pt katoda	Pt	Pt	Ni	Ni perowskity
Paliwo	H ₂	CH ₃ OH	H ₂	H ₂	H ₂ , CO, CH ₄	H ₂ , CO, CH ₄
Sprawność	50 – 60%	20 – 30%	50 – 60%	55%	55 – 65%	60 – 65%
Czas uruchamiana	Sekundy/ minuty	Sekundy/ minuty	b.d.	Godziny	Godziny	godziny
Temp. pracy	50 - 100°C	20 - 90°C	50 - 200°C	150 - 220°C	600 - 700°C	600 - 700°C
Zastosowanie	Samochody, urządzenia przenośne, UPS	Samochody, urządzenia przenośne, elektronika	Statki kosmiczne, urządzenia przenośne	Duże pojazdy, elektrownie	Statki, elektrownie	Stacjonarne elektrownie

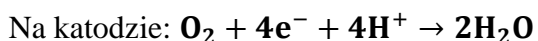
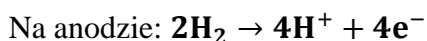
2.3.1. Niskotemperaturowe ogniwa paliwowe

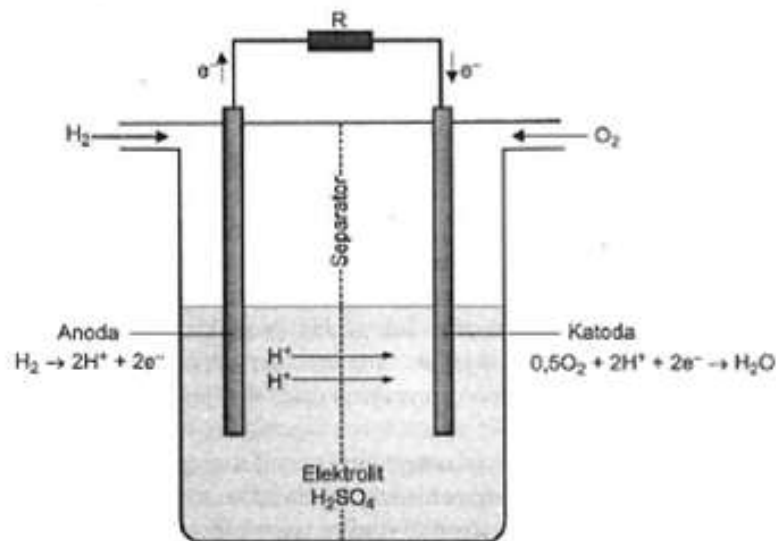
Do niskotemperaturowych ogniw paliwowych zwanych LTFC (z ang. *Low Temperature Fuel Cell*) zalicza się m.in. ogniwa zasilane alkoholami alifatycznymi, czyli metanolem i etanolem oraz ogniwa z membranami polimerowymi. LTFC znajdują zastosowanie w urządzeniach przenośnych ze względu na swą niską temperaturę pracy mieszczącą się w zakresie 25⁰C- 200⁰C przy sprawności 25 – 60%. Zasilane za pomocą niskotemperaturowych ogniw paliwowych mogą być m.in. laptopy, tablety, odtwarzacze mp3 i mp4 oraz telefony. Ponadto zastosowanie ogniw zasilanych alkoholem pozyskiwanym z biomasy, jako nośnik jonów wodorowych, ogranicza zużycie surowców kopalnianych oraz likwiduje problemy z przechowywaniem czystego wodoru [55]. Schemat działania i konstrukcji polimerowego ogniwa paliwowego PEMFC przedstawiony został na rys. 19, natomiast schemat działania ogniwa paliwowego niskonapięciowego do 1V przedstawia rys. 20.



Rys. 19. Schemat działania i konstrukcji polimerowego ogniwa paliwowego PEMFC [40]

W ogniwie tego typu, na elektrodzie dodatniej, zachodzi reakcja redukcji tlenu z powietrza poprzez działanie elektronów oddanych przez wodór w czasie utleniania na elektrodzie ujemnej:





Rys. 20. Schemat działania ogniw paliwowych niskonapięciowych do 1V [40]

W celu wygenerowania większej mocy z pojedynczego ogniwa, niezbędne są duże natężenia prądu, przy jednoczesnym zmniejszeniu obecnego efektu polaryzacji elektrod, który powoduje straty napięcia wyjściowego w skutek wystąpienia oporu układu. Opór elektrolitu może ulec zmniejszeniu poprzez zwiększenie jego stężenia oraz zmniejszając odległość pomiędzy elektrodami. Zmniejszenie odległości można uzyskać poprzez zastosowanie jako elektrolitu jonowymiennych membran. Zastosowanie stałego elektrolitu do ogniw paliwowych pozwoliło na postęp w ich rozwoju. Ogniwa takie określa się mianem ogniw z elektrolitem polimerowym – PEM, a elektrolitem w ich wypadku są organiczne polimery fluorowęglowe modyfikowane jonami kwasu sulfonowego. Membrana tego typu posiada zdolność absorpcji wody, co umożliwia ruch jonów wodoru w warunkach normalnych przy temperaturze pracy 0 – 100⁰C [40].

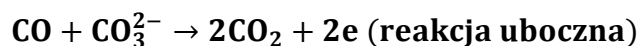
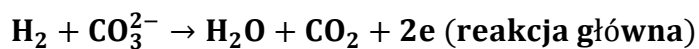
2.3.2. Wysokotemperaturowe ogniwa paliwowe

W ogniwie MCFC (z ang. *Molten Carbonate Fuel Cell*) jako elektrolit znalazła zastosowanie mieszanina stopionych K_2CO_3 oraz Na_2CO_3 , z uwagi na zbyt wysoką prężność pary wodnych roztworów. W przypadku tego typu ogniw zwiększenie ciśnienia spowoduje przyspieszenie zajścia reakcji, co jednocześnie pobudzi transport reagentów przez elektrolity. W związku z tym, ogniwa tego typu w wyższych temperaturach osiągają lepsze efekty pracy. W ogniwach MCFC jako paliwo stosuje się

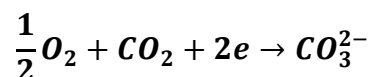
wodór i tlenek węgla, uzyskane w wyniku reakcji zgazyfikowania węgla ($\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{H}_2 + \text{CO}$), bądź też wewnętrznego reformingu metanu ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}$) [56].

Schemat reakcji przedstawiono poniżej:

Anoda:



Katoda:

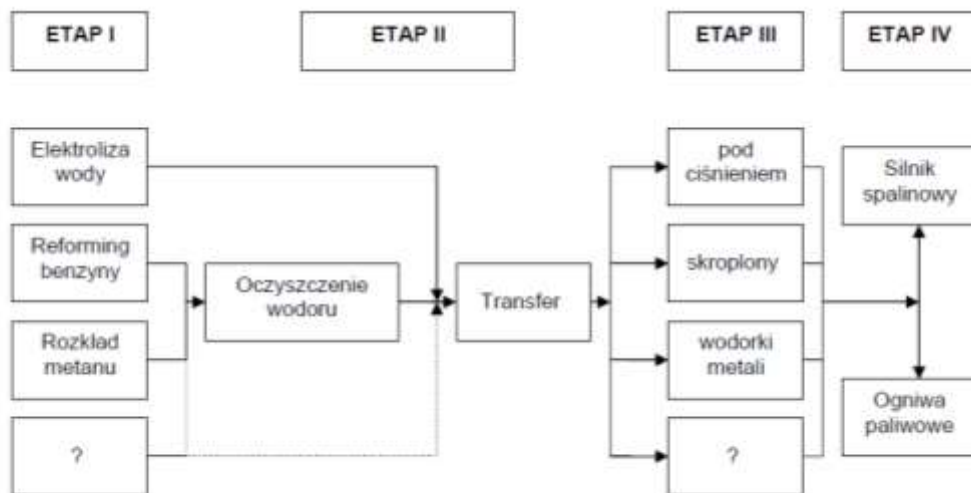


Ogniwa paliwowe mogą znaleźć zastosowanie również jako źródło energii stosowane m.in. do ogrzewania domów. Obok ogniw węglanowych wymienić tutaj należy również ogniwa ze stałymi tlenkami cyrkonu i itru.. Tego typu ogniwa nazywane są ogniwami stałotlenkowymi w skrócie SOFC (z ang. *Solid Oxide Fuel Cell*), a paliwem jest wodór i CO uzyskane z reformingu gazu ziemnego. W przypadku zastosowania tego typu ogniw, tlenki należy podgrzać do odpowiedniej temperatury, która w pierwszych konstrukcjach wahała się w granicach 1000-1100⁰C, ale współcześnie dzięki nowym rozwiązaniom technologicznym wynieść może ok. 400⁰C. Jednak z uwagi na niską trwałość stosowanych materiałów w tej temperaturze, nadal trwają intensywne prace nad udoskonaleniem SOFC, a obecnie optymalną temperaturą przy stosowaniu SOFC jest ok. 600⁰C [57, 58].

3. Wodór jako nośnik energii

3.1. Właściwości wodoru

Wodór postrzegany jest jako najbardziej ekologiczny nośnik energii. W wyniku spalania płomieniowego wodoru otrzymywane są tlenki azotu i para wodna, natomiast podczas gdy proces utleniania zachodzi w ogniwach paliwowych, produktem ubocznym jest w tym przypadku jedynie para wodna. W związku z tym, wodór i ogniwa paliwowe postrzegane są jako szansa na zmniejszenie emisji związków takich jak tlenki azotu, tlenki węgla, węglowodory, stanowiące m. in. przyczynę itp. kwaśnych deszczów oraz efektu cieplarnianego. Jednak jeżeli wodór będzie pozyskiwany w wyniku procesu reformingu albo elektrolizy przeprowadzanej przy użyciu prądu elektrycznego pochodzącego z nieczystych źródeł, wówczas emisja dwutlenku węgla zmniejszy się tylko w niewielkim stopniu. Wodór i ogniwa paliwowe mogą wyeliminować wytwarzanie się smogu w wysoko zurbanizowanych miastach. Ekonomię wodoru należy rozpatrywać czteroetapowo, z uwagi na ścisłą zależność od siebie procesu produkcji, oczyszczania, transportu oraz magazynowania i zastosowania wodoru, co zostało przedstawione na poniższym schemacie [59, 60].



Rys. 21. Obieg wodoru w gospodarce [61]

Wodór postrzegany jest jako związek mniej bezpieczny od metanu czy benzyny, z uwagi na jego niską gęstość, która sprawia że związek ten jest lotny. Poza tym niewielki rozmiar cząsteczki wodoru sprawia, iż może ona dyfundować przez większość

materiałów. Zestawiając te właściwości z niezwykle wysoką temperaturą zapłonu wydaje się niemożliwym, aby wodór w trakcie wycieku zebrał się w przestrzeni samochodu i zapalił się. Wodór pali się w zupełnie inny sposób niż ciężkie węglowodory, w przypadku których następuje ich skumulowanie pod samochodem, fotelem itp. i wytworzenie tzw. poduszki ogniowej. Wodór ma wąski i pionowy płomień, wobec czego w razie zapłonu, podpaleniu nie ulega cały samochód. Podczas testu zobrazowanego poniżej, temperatura mierzona na tylnej szybie samochodu ze zbiornikiem wodorowym osiągnęła tylko 47,2°C, zaś temperatura w kabinie osiągnęła 19,5°C. Samochód z lewej części zdjęcia posiadał zbiornik wodorowy, zaś samochód z prawej części zdjęcia zbiornik z benzyną [61, 62].



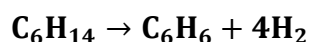
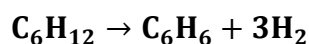
Rys. 22. Porównanie zapłonu benzyny z wodorem [63]

3.2. Metody otrzymywania wodoru

Wodór, aby mógł być rozpatrywany jako alternatywne źródło do pozyskiwania energii, musi zostać uzyskany przy zastosowaniu taniej, wydajnej i szybkiej metody produkcyjnej. Obecnie prawie 50% wytwarzanego wodoru pozyskuje się w wyniku reformingu metanu z użyciem pary wodnej, a ok. 30% z ropy naftowej w rafineriach. Wodór można również otrzymywać z węgla oraz w procesie elektrolizy wody [18]. Proces elektrolizy jest w chwili obecnej procesem drogim, jednakże powstają rozwiązania 9m. in. wykorzystanie ogniw fotowoltaicznych), dzięki którym ten proces staje się znacznie tańszy.

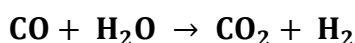
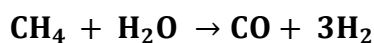
3.2.1. Proces reformingu benzyny

Podczas zachodzenia procesu reformingu benzyny, otrzymuje się węglowodory aromatyczne w skutek zwiększenia liczby oktanowej w czasie procesu odwodornienia węglowodorów nasyconych, co przedstawia schemat [64]:



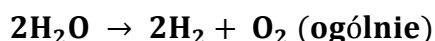
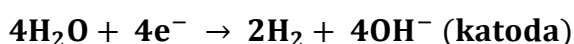
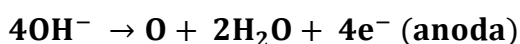
3.2.2. Reforming metanu parą wodną

Reforming metanu bądź też innego węglowodoru odbywa się w rurkach ceramicznych, które zostały wzbogacone niklem pełniącym rolę katalizatora. Konwersja metanu parą wodną współcześnie najpowszechniejszą metodą otrzymywania wodoru na skalę przemysłową, co widoczne jest na poniższym schemacie. Przy zastosowaniu najnowocześniejszych reformatorów sprawność reformingu węglowodorów w wodór osiąga nawet 90% [18].



3.2.3. Elektroliza wody

Elektroliza wody jest to proces pozwalający na uzyskanie wodoru o najwyższej czystości, na poziomie nawet 99,9%. Metoda ta znalazła zastosowanie w ogniwach paliwowych z uwagi na krótki czas rozruchu aparatury oraz łatwość jej obsługi. Procesy zachodzące podczas elektrolizy wody obrazują poniższe reakcje [18]:



3.2.4. Inne metody wytwarzania wodoru

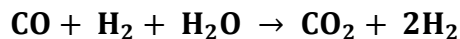
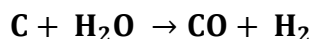
3.2.4.1. Metody biologiczne

Wodór może być wytwarzany jako produkt uboczy procesu fotosyntezy, zachodzącego u najróżniejszych mikroorganizmów. Przykładem takiego mikroorganizmu jest glon *Chlamydomonas reinhardtii*, który usuwając siarczany z pożywki rozpoczyna wytwarzanie wodoru poprzez działanie enzymu hydrogenazy. Wodór w postaci gazowej generowany jest w ilości 4ml/h z litra kultury tych alg [65].

3.2.4.2. Metoda Haber-Boscha

Metoda ta polega na rozkładzie pary wodnej przy zastosowaniu koksu rozgrzanego do temperatury 1200⁰C, co widoczne jest na poniższym schemacie.

Uzyskany w ten sposób wodór jest mocno zanieczyszczony tlenkiem węgla, który usuwa się w wyniku reakcji katalitycznej w obecności Fe_2O_3 i Cr_2O_3 [66].



3.3. Metody magazynowania wodoru

3.3.1. Sprężony w postaci gazowej

Do uzyskania sprężonego wodoru potrzeba dużych nakładów energii. Ze względu na małą gęstość wodoru, pomimo wysokiego ciśnienia, zgromadzana jest niewielka ilość energii użytecznej. To prowadzi do konieczności użycia zbiorników o dużych pojemnościach, co z kolei wiąże się z zastosowaniem wysokich kosztów materiałów. Wodór przechowywany jest w temperaturze odpowiadającej ok. 298 K i ciśnieniu mieszczącym się w zakresie 150-800 bar. Wartość ciśnienia jest ściśle związana z zastosowaniem. Dla przykładu wykorzystując wodór w systemach mobilnych o małej mocy stosuje się najniższe ciśnienia, a stosując go w samochodach lub autobusach montuje się zbiorniki o ciśnieniu 350 bar, natomiast w przypadku zastosowań stacjonarnych ciśnienie osiąga 800 barów. Zastosowanie najnowszych technologii, w celu uzyskania lekkich zbiorników ciśnieniowych, które zostały wyposażone w specjalne przepony, umożliwia magazynowanie wodoru przy ciśnieniu 700 bar, natomiast ilość przechowywanego gazu wynosi 12% masy zbiornika [67, 68].

3.3.2. W postaci ciekłej

Uzyskanie wodoru w postaci ciekłej wymaga o wiele większych nakładów energii niż została ona użyta w przypadku wodoru sprężonego. Ponadto musi on być przechowywany w temperaturze 20 K, co wiąże się z wysokimi kosztami materiałów. Magazynowanie wodoru w tej postaci znajduje zastosowanie jedynie w przypadku, gdy wodór jest pobierany w sposób ciągły. Ma to związek z ubytkiem wodoru w wyniku zachodzenia procesu odparowania [68-70]. W poniższej tabeli porównano podstawowe parametry zbiorników ciśnieniowych, w przypadku zastosowania sprężonego oraz ciekłego wodoru.

Tabela 5. Podstawowe parametry zbiorników ciśnieniowych [61]

Parametry	Sprężony wodór (GH ₂)	Ciekły wodór (LH ₂)
Zasięg 100 GH ₂ 200 bar/100 LH ₂	22%	100%
Objętość zbiornika 6,4kg GH ₂ 200 bar/6,4kg LH ₂	495 litrów	110 litrów
Waga zbiornika 100 GH ₂ 200 bar/100 LH ₂	>> 610 kg	86 kg

Hybrydowe zbiorniki, będące obecnie w fazie testów, łączą ze sobą cechy zbiorników ciśnieniowych i kriogenicznych, dzięki czemu są lżejsze niż fizyczne wodorki metali oraz mniejsze od zwykłych zbiorników ciśnieniowych. Ponadto można zastosować przy ich użyciu mniejsze nakłady energetyczne w celu skroplenia wodoru oraz wykazują mniejsze straty przy odparowaniu wodoru, w porównaniu do zastosowania obecnie stosowanych, tradycyjnych zbiorników ciekłego wodoru [71-72].

3.3.3. Fizyczne wodorki metali

Stopy niklu (np. LaNi₅) i chromu (np. ZrCr₂) mogą zaadsorbować wodór na swojej powierzchni. W wyniku napełniania zbiorników wodorem zostaje wydzielana energia

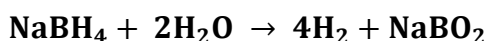
w postaci ciepła, która przeważnie jest tracona i przez to nie może być wykorzystana w procesie odzyskania wodoru. Aby ten proces się dokonał, potrzeba dostarczenia ciepła do zbiornika, a co więcej prędkość wydzielania się wodoru uzależniona jest ściśle od ilości dostarczanej energii. Biorąc pod uwagę małe, dobrze zaprojektowane zbiorniki, dostarczenie ciepła z zewnątrz może nie być konieczne. Jednak w przypadku dużych zbiorników, odzysk wodoru może sprawić większe trudności z uwagi na prędkość wydzielania się wodoru, która jest ściśle uzależniona od temperatury otoczenia [73].

W chwili obecnej zastosowane technologie magazynowania fizycznych wodorków metali, pozwalają na przechowywanie ilości wodoru nie większej niż 5% masy zbiornika. Reasumując, zbiornik ważący 200 kg będzie mógł zmagazynować jedynie 10 kg wodoru co w przeliczeniu odpowiada ok. 40 litrom benzyny. Jednak jeśli w pojeździe zostałyby zainstalowane ogniwo paliwowe, o sprawności prawie

dwukrotnie wyższej niż w przypadku silnika spalinowego, pozwoliłoby to na pokonanie odległości dwukrotnie większej niż w przypadku samochodu z silnikiem spalinowym [74].

3.3.4. Chemiczne wodorki metali

Magazynowanie wodoru może się także odbywać w postaci związków chemicznych. Przykładowo mogą to być wodorki takie jak: CaH₂, KH, NaH, LiBH₄ czy NaBH₄. Przebieg reakcji uwalniania wodoru z wodorków nie jest zbyt skomplikowany, potrzeba do tego jedynie dostarczenia wody jako substratu oraz jakiegokolwiek katalizator.



Z uwagi na fakt, iż w tej metodzie uzyskuje się dwa razy więcej wodoru niż było zmagazynowane, co ma miejsce dzięki rozbiciu cząsteczki wody, wydaje się iż ten sposób przechowywania wodoru jest najbardziej skuteczny, a zastosowanie borowodorku sodu jest najpowszechniej stosowaną technologią chemicznych wodorków metali [75].

3.3.5. Inne metody magazynowania wodoru

Metody magazynowania wodoru stosowanego jako źródło energii stają się tematem pracy wielu grup naukowców. Wśród najnowszych sposobów przechowywania tego pierwiastka na uwagę zasługuje jego adsorbcja na rurowatych strukturach węgla aktywnego. Materiał do tego wykorzystywany o nazwie nanorurki węglowe (ang. carbon nanotubes), zbudowany jest z cylindrów węglowych, których średnica sięga około 1,5 nm. Dodanie domieszki potasu, która umożliwi zwiększenie ilości magazynowanego wodoru, pozwala na przechowywanie wodoru w ilości 14% własnej masy związku. Ponadto z doniesień wynika, iż zawartość wodoru przechowywanego tą metodą może oscylować w granicach nawet 65% masy zbiornika [76-77].

Magazynowanie wodoru może odbywać się również poprzez adsorbowanie na powierzchni zeolitów jak również w szklanych mikrosferach. Przechowywanie wodoru w tej metodzie polega na tym, iż materiał zostaje poddany działaniu wysokiej temperatury, co skutkuje zwiększoną przenikalnością wodoru przez ściany sfer. W następnym etapie materiał poddaje się schłodzeniu, dzięki czemu udaje się „uwięzić” wodór w postaci gazu silnie skompresowanego [78-79].

4. Część Badawcza

Cel i teza pracy

Głównym celem rozprawy doktorskiej jest synteza wybranych związków heteroorganicznych z nanorurkami węglowymi oraz synteza super lekkich stopu litu jako materiałów hybrydowych służących do magazynowania energii i wodoru.

Przy tak postanowionym celu sformułowano następującą tezę pracy:

Modyfikowanie nanorurek węglowych podstawnikami zawierającymi atomy siarki i fosforu oraz stopów litu i magnezu poprzez ich łączenie z metalami przejściowymi, ziem rzadkich oraz pierwiastkami p lub s elektronowymi i nanorurkami węglowymi ma duży potencjał jako materiały do magazynowania energii oraz budowie akumulatorów o zwiększonej stabilności i odporności na czynniki fizykochemiczne w stosunku do komercyjnych odpowiedników.

4.1. Układy wielościennych nanorurek węglowych zmodyfikowanych atomem halogenu i podstawnikiem zawierającym siarkę i fosfor.

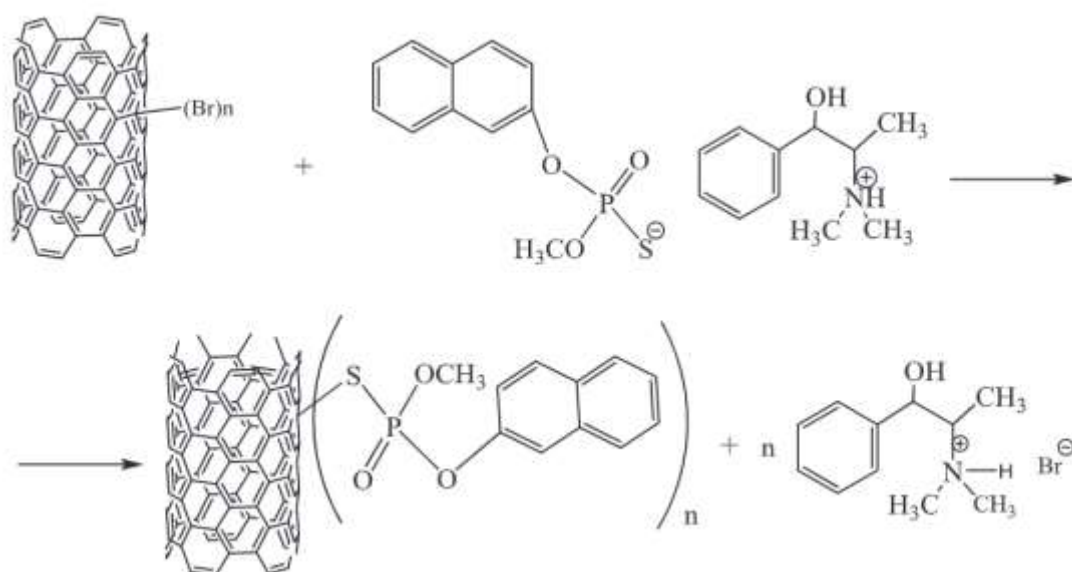
MWCNT zbudowane są z wielu zwiniętych warstw grafitu, które oddziałują na siebie w różnoraki sposób. Ze względu na swoją budowę strukturalną posiadają szereg właściwości fizykochemicznych, które czynią z nich włókna węglowe o najlepszych parametrach sztywności i wytrzymałości. Zsyntezowanie tych struktur z innymi materiałami takimi jak polimery: polistyren, żywica epoksydowa, polialkohol winylowy, poli (metakrylan metylu) wzmacnia ich właściwości mechaniczne. W stosunku do innych odmian alotropowych węgla przewodnictwo cieplne i elektryczne CNT jest znacząco lepsze. W tym rozdziale omówiono chemiczną modyfikację powierzchni MWCNT przy użyciu oparów Br_2 z zastosowaniem mieszadła magnetycznego w temperaturze 30°C w różnych okresach czasowych. Dzięki zastosowaniu tej metody potwierdzono, iż brom z oparów połączył się kowalencyjnie z wielościennymi nanorurkami węglowymi, co zwiększyło reaktywność natywnych MWCNT umożliwiając ich dalszą modyfikację i znacząco poprawiło ich właściwości aplikacyjne. Bromowane MWCNT modyfikowano solą kwasu tiofosforowego w suchym THF w kolbie okrągłodennej i mieszano 3 dni przy użyciu mieszadła magnetycznego. Celem opisywanych badań było zwiększenie przewodnictwa elektrycznego nanorurek węglowych przez wprowadzenie do struktury MWCNT podstawników zawierających atomy fosforu i siarki (sól kwasu tiofosforowego) i perspektywiczne wykorzystanie tego materiału w ogniwach nowej generacji przyjaznych środowisku [80].

4.1.1. Proces bromowania MWCNT

Bromowanie MWCNT przeprowadzono według metody opatentowanej przez Drabowicza, Ciesielskiego i Kulawika (Pat. EP3002253) [81]. Umieszczone na szklanej szalce Petriego natywne MWCNT zamknięto w naczyniu z ciekłym bromem. Próbkę umieszczono w łaźni olejowej, w której utrzymywano stałą temperaturę 300°C , a zwiększenie prężności par bromu uzyskano dzięki zastosowaniu intensywnego mieszania mieszadłem magnetycznym przez okres 7, 10 i 14 dni. Następnie otrzymane surowe produkty poddano procesowi oczyszczania posługując się metodami opisanymi w patencie EP3002253 [81].

4.1.2. Proces modyfikowania bromowanych MWCNT solą kwasu tiofosforowego.

Zmodyfikowane bromowane MWCNT podano reakcji podstawienia z solą *L-N*-metylofedryniową kwasu *O*-metylo-*O*-2-naftylotiofosforowego (rys. 23) w stosunku masowym 1:3 w suchym THF w kolbie okrągłodennej, której zawartość mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego i mieszano przez 3 dni [82]. Produkt poddano trzyetapowemu oczyszczaniu, składającego się z przemywania wodą dejonizowaną, następnie metanolem i dalej benzenem. Po każdym etapie próbki wirowano i suszono przez 12 h w 80°C [82].



Rys. 23. Reakcja bromowanych MWCNT z *O*-metylo-*O*-naftylotiofosforonianem *L-N*-metylofedryniowym

4.1.3. Analiza chemiczna MWCNT-Br

Morfologię struktury natywnych MWCNT i bromowanych MWCNT zbadano przy użyciu mikroskopu elektronowego Nova Nano SEM 200 o rozdzielczości do 2nm i powiększeniu 70 – 500 000× wyposażonego w polowy emiter FEG Schotky (FEI Europe Company, Eindhoven, Holandia). Analizowane próbki miały postać proszku i poddawano je działaniu energii wiązki 18 kV. W celu analizy otrzymanego produktu w mikroobszarach zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy Tescan Vega 3 SBU (SEM) (Tescan, Brno, Czechy) z analizatorem WDS/EDS posiłkując się metodą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS). Charakterystyki próbek

dokonano także przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), mikroskopu Titan3 G2 60-300 (FEI, Hillsboro, Stany Zjednoczone) z napięciem przyspieszającym 80 kV.

Skład powierzchniowy omawianych próbek określono przy wykorzystaniu rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Konfiguracja systemu PREVAC 426, z którego korzystano wyposażona została w półkulisty fotoelektronowy spektrometr SCIENTA R3000 (Scienta Omicron, Uppsala, Szwecja) oraz monochromatyczne źródło Al K α o mocy 450 W. Rozdzielczość spektrometru w czasie trwania pomiarów wynosiła 0,7 eV jako pełna szerokość połowy maksimum (FWHM) linii Ag3d5/2. Ciśnienie bazowe w komorze analitycznej przekraczało 3×10^{-10} mbar. Określono parametr D-Augera dla wszystkich badanych próbek, a wszystkie uzyskane widma skalibrowano do wiązania sp2 przy 284eV. Po odjęciu tła typu Shirleya, widma na poziomie rdzenia zostały rozłożone na główne składowe z mieszanymi liniami Gaussa – Lorentza (70% G + 30% L dla większości fotopików) za pomocą nieliniowej krzywej najmniejszych kwadratów przy użyciu oprogramowania CasaXPS.

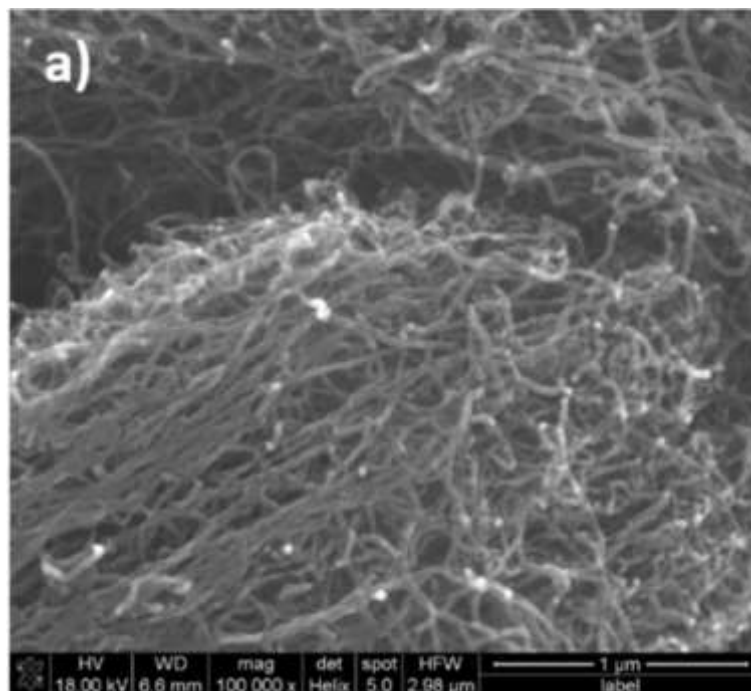
Pomiar przy użyciu metody dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) przeprowadzono w temperaturze pokojowej z wykorzystaniem dyfraktometru (Xcalibur Oxford Diffraction, Abingdon, Wielka Brytania) z detektorem CCD (grafitowo monochromatyzowane promieniowanie Mo-K α). Optymalizację absorpcji wykonano przy użyciu programu CrysalisRed [83]. Struktury zostały rozwiązane przy użyciu metod bezpośrednich i dopracowane przy pomocy pełnomacierzowych procedur najmniejszych kwadratów przy użyciu pakietu oprogramowania SHELX-97 [84]. Pierwotny zestaw parametrów otrzymano z automatycznej interpretacji metod bezpośrednich przy użyciu SHELXS-97, następnie ten model struktury był dalej udoskonalany, aż do osiągnięcia zbieżności przy użyciu SHELXL-97. Próbki sproszkowane zostały poddane analizie dyfrakcji rentgenowskiej przy użyciu dyfraktometru URD-6 z liniowym detektorem PSD, promieniowanie Cu-K α . Model struktury uzyskany metodami monokryształów został także udoskonalony dzięki danym uzyskanym z dyfrakcji proszkowej za pomocą programu FullProf z oprogramowania WinPLOTR przy użyciu funkcji profilu pseudo-Voigta [85, 86].

Widma Ramana zapisywano w konfiguracji rozpraszania wstecznego na spektrometrze Renishaw InVia (Renishaw plc, Wotton-under-Edge, Wielka Brytania za pośrednictwem lasera diodowego 532nm (pompowany diodą, Nd: YAG ze zdwojoną częstotliwością). Widma zebrano przy 10% mocy lasera (2,9 mW).

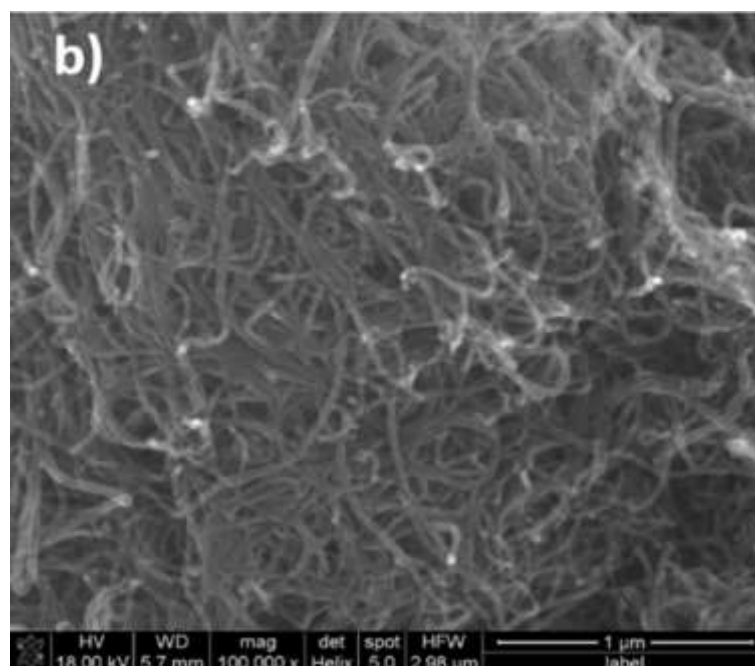
Etapy utraty wagi (termograwimetria, TG) i efekty termiczne (różnicowa kalorymetria skaningowa, DSC) badano przy użyciu aparatu DSC–TG – Mettler Toledo Star3 . Rozkład termiczny odbywał się w zakresie temperatur 20 – 900°C przy szybkości ogrzewania 5°C min⁻¹ w statycznych warunkach powietrza. Wszystkie próbki (około 20 mg) ogrzewano w tyglach korundowych z niehermetycznymi pokrywkami. Dodatkowo zarejestrowane termogramy analizowano za pomocą Star.

4.1.4. Wyniki MWCNT-Br

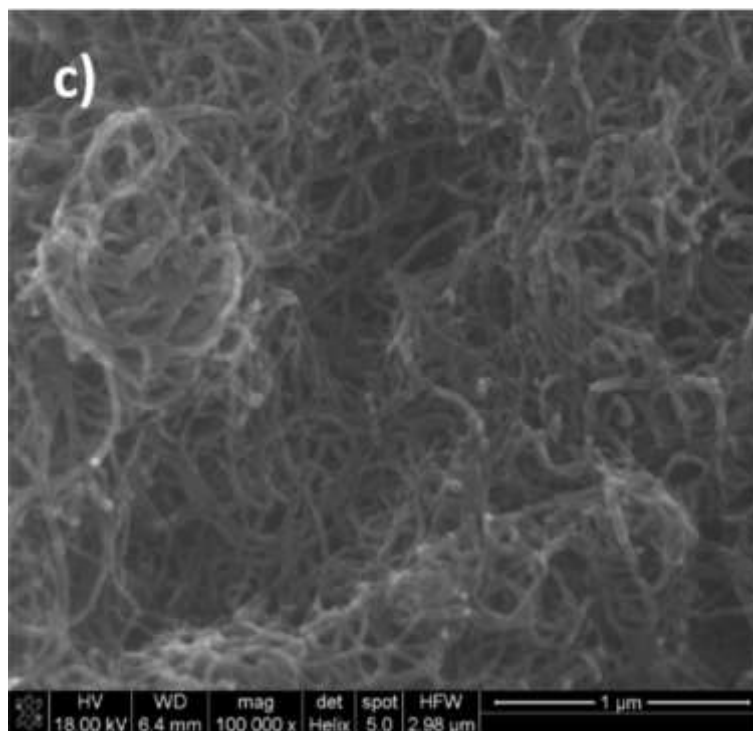
Zdjęcia SEM próbek natywnych i bromowanych MWCNT zostały przedstawione poniżej. Jak widać na załączonych obrazach, proces bromowania zmodyfikował strukturę nanorurek powodując niewielki wzrost średnic nanorurek oraz zwiększył przestrzenie między nimi. Obrazy SEM (rys. 24 – 27) ukazują zmiany w morfologii MWCNT z bromowaniem i dostrzegalny wzrost przestrzeni międzywarstwowej, z uwagi na cząsteczki Br₂, które interkalowały w przestrzeniach pomiędzy rurkami MWCNT.



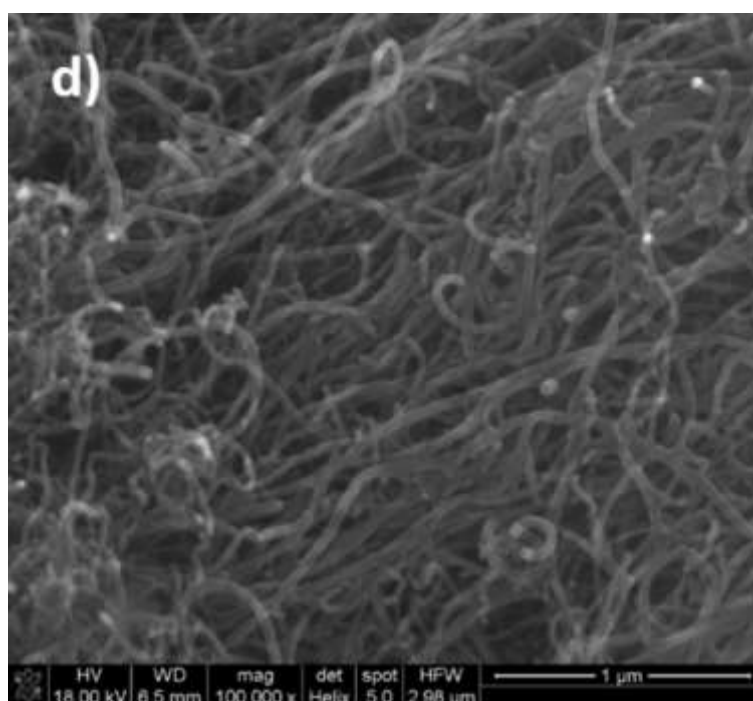
Rys. 24. Zdjęcie SEM natywnych MWCNT (a)



Rys. 25. Zdjęcia SEM bromowanych MWCNT przez 7 dni (b)



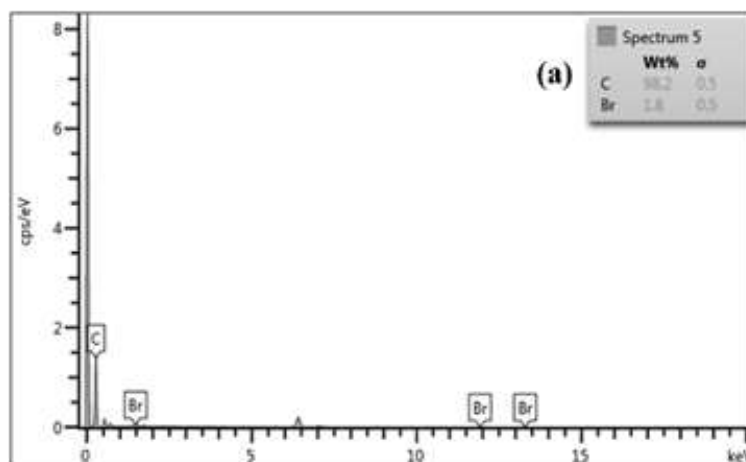
Rys. 26. Zdjęcia SEM bromowanych MWCNT przez 10 dni (c)



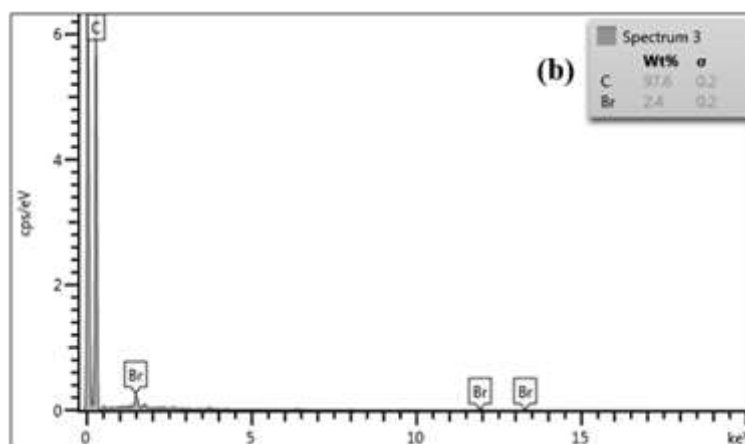
Rys. 27. Zdjęcia SEM bromowanych MWCNT przez 14 dni (c)

Analiza chemiczna w mikroobszarach całkowicie oczyszczonego surowego produktu przeprowadzona metodą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii wykazała, iż produkt po 10 dniach bromowania zawierał 2,4% wag. bromu związanego

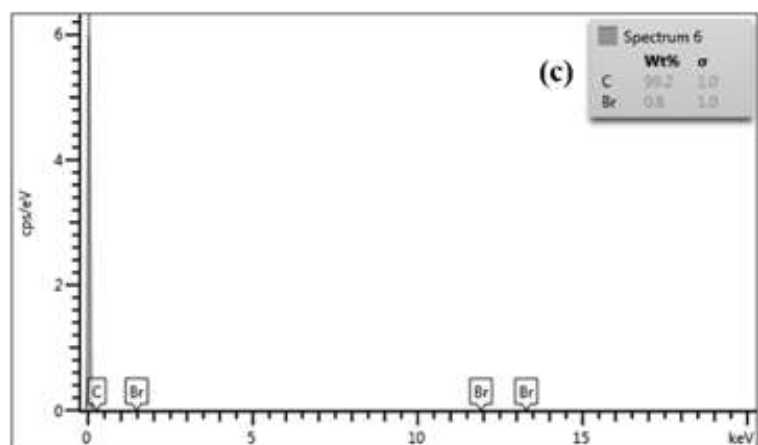
chemicznie (Rys. 29). Była to najwyższa zawartość bromu w przygotowanych produktach bromowania.



Rys. 28. Analiza chemiczna w mikroobszarach metodą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) po 7 dniach (zawartość pierwiastka [% wag] C 98,2; Br 1,8)

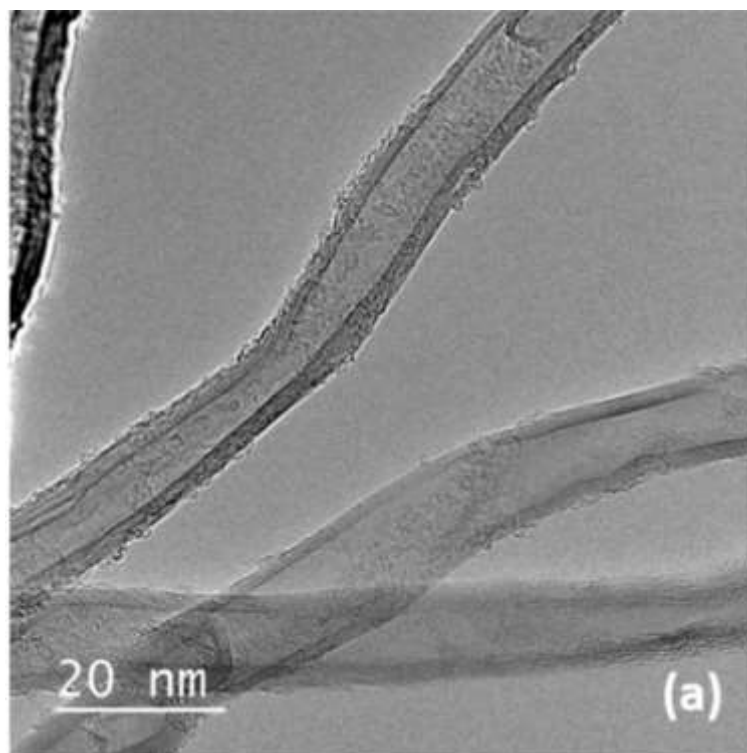


Rys. 29. Analiza chemiczna w mikroobszarach metodą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) po 10 dniach (zawartość pierwiastka [% wag] C 97,6; Br 2,4)

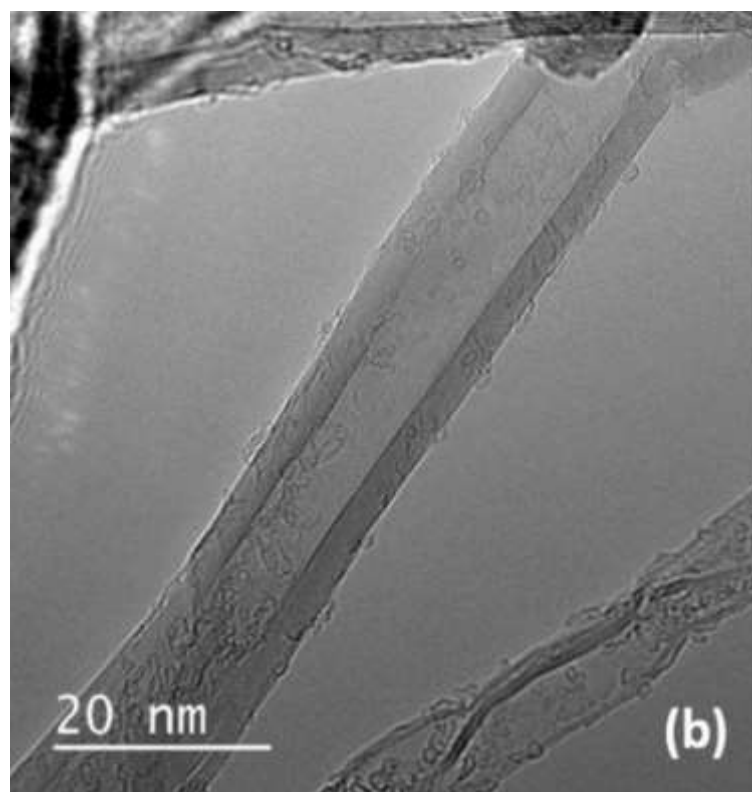


Rys. 30. Analiza chemiczna w mikroobszarach metodą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) po 14 dniach (zawartość pierwiastka [% wag] C 99,2; Br 0,8)

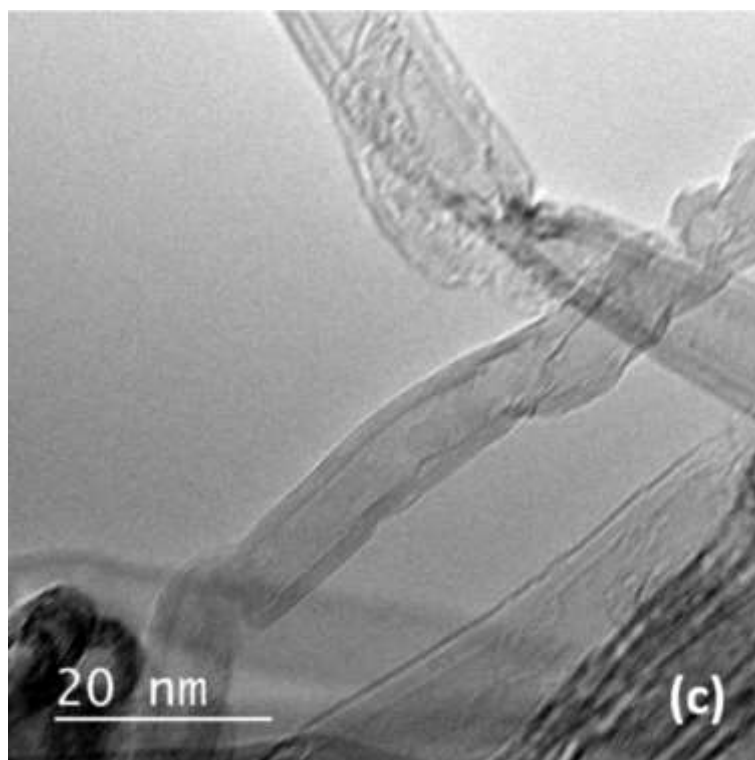
Strukturę i morfologię natywnych i bromowanych MWCNT zbadano również za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (Rys. 31 - 34). Nie zaobserwowano żadnych znaczących zmian dla próbki bromowanej, co wskazuje, że dodatek bromu w umiarkowanych temperaturach powoduje niewielkie uszkodzenia struktury nanorurek po bromowaniu przez 7 (Rys. 32), 10 (Rys. 33) i 14 dni (Rys. 34). Analizę przeprowadzono dla aglomeratów nanorurek zawierających 0,8–2,4% wag. bromu.



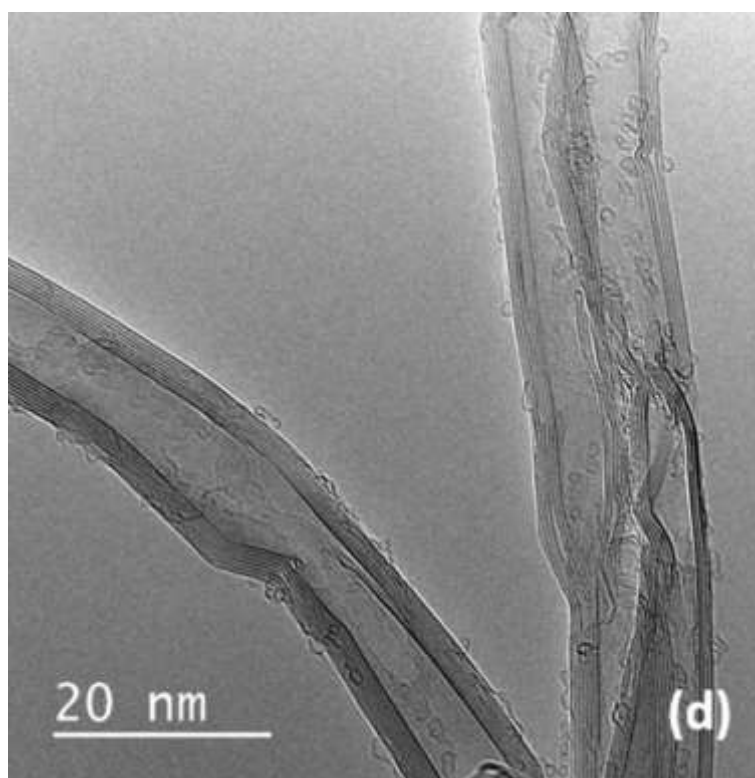
Rys. 31. Zdjęcie TEM natywnych MWCNT



Rys. 32. Zdjęcie TEM bromowanych MWCNT przez 7 dni

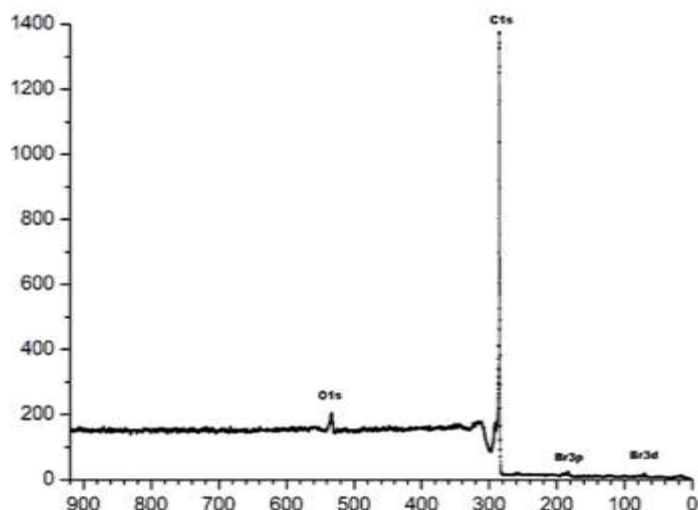


Rys. 33. Zdjęcie TEM bromowanych MWCNT przez 10 dni



Rys. 34. Zdjęcie TEM bromowanych MWCNT przez 14 dni

Skład powierzchni wybranych próbek zbadano za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów. Całkowite stężenie atomów w próbkach określono na podstawie widm pomiarowych (Rys. 35), biorąc pod uwagę obecność następujących pierwiastków: C, O, Br.



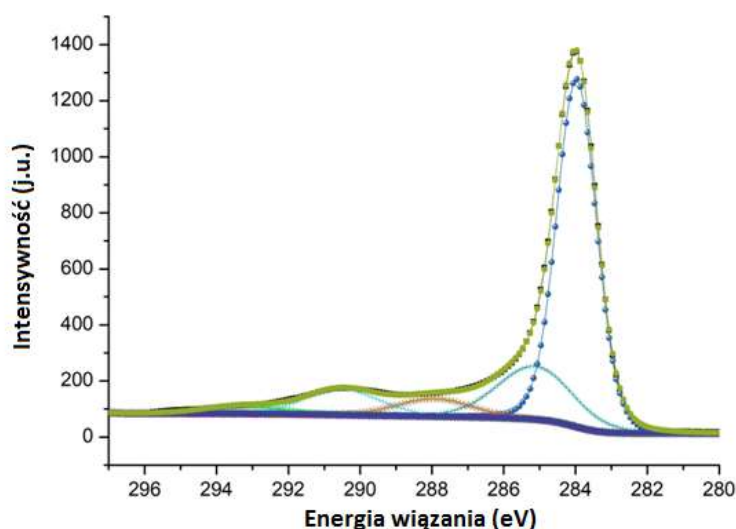
Rys. 35. Widmo XPS próbki MWCNT – Br 10

Parametry wszystkich próbek przedstawiono w tabeli 6. Dla wszystkich próbek parametr D-Auger'a został określony na podstawie zróżnicowanego piku C KLL Auger, który wskazuje na obecność wiązań sp². Otrzymane wartości są zgodne z danymi literaturowymi, np. Grafit (21 eV) i dla diamentu 13 eV [87].

Tabela 6 Stężenie atomu (w%) i parametr D (eV) z badania widm XPS

Próbki	Br	O	C	parametr D-Auger'a
MWCNT natywne	0	1.32	98.58	21.8
MWCNT-Br 7	0.74	2.18	97.07	21.8
MWCNT-Br 10	0.68	3.95	95.36	20.0
MWCNT-Br 14	0.62	1.94	97.44	20.6

Analizę XPS o wysokiej rozdzielczości obszaru C1s z próbki MWCNT – Br10 przedstawiono na rysunku 36. Składa się ona z następujących składowych: sp² (284,0 eV), sp³ (285,0 eV), C-O / C-Br (286,4 eV), C = O (288 eV), O-C=O (289-290 eV), wzbudzenie do wyżej leżących stanów związanych (~292 eV) (z ang. shake- up). Obszar C1s z innych próbek wygląda podobnie, dlatego stężenie procentowe różnych odmian węgla usystematyzowano w tabeli 7.

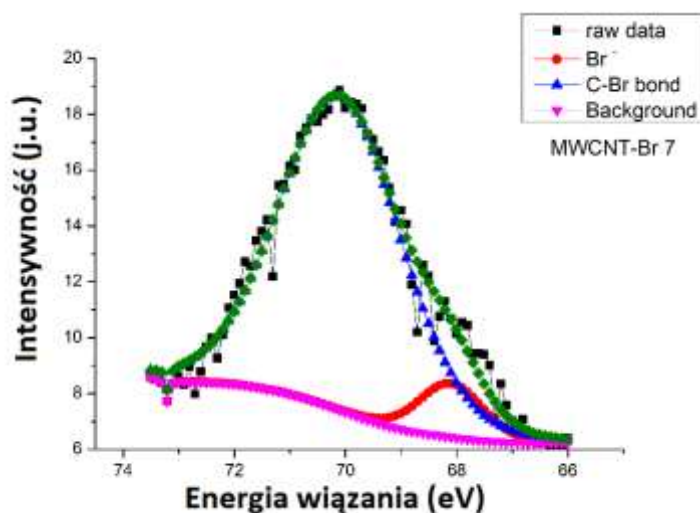


Rys. 36. XPS obszaru C1s o wysokiej rozdzielczość próbki MWCNT – Br 10

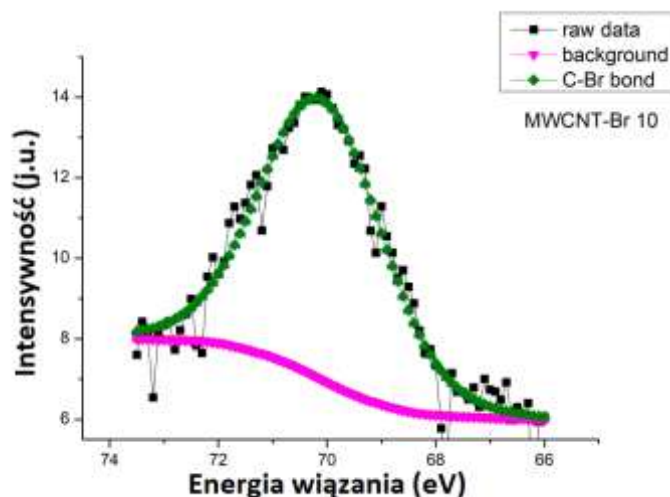
Tabela 7 Porównanie danych dotyczących stężenia związków węgla (w%) w obszarze C1s

Odmiany węgla	MWCNT natywne	MWCNT-Br 7	MWCNT-Br 10	MWCNT-Br 14
sp ² (284,0 eV)	64,2	62,6	60,2	63,8
sp ³ (285,0 eV)	15,5	15,0	17,4	14,0
C-O/C-Br (286,4 eV)	4,4	4,9	1,1	4,0
C=O (288 eV)	4,8	4,7	5,8	5,1
O-C=O (289-290 eV)	7,8	6,4	8,3	7,1
stany shake-up satellites	2,4	2,3	2,5	1,9

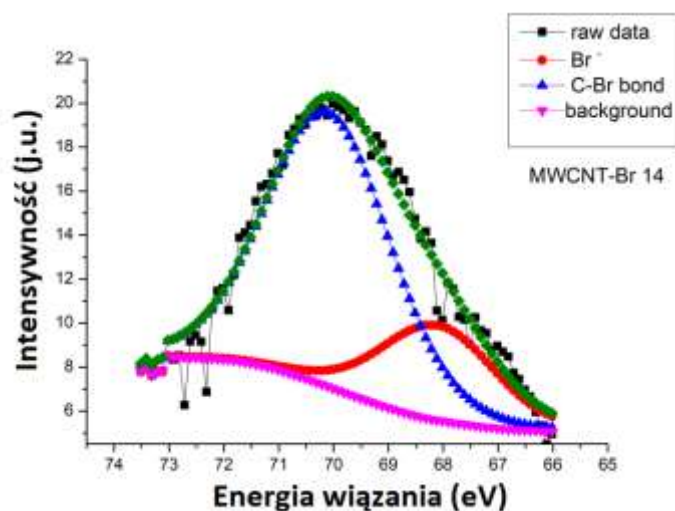
Proces bromowania wielościennych nanorurek węglowych prowadzi do utworzenia wiązań C-Br. Analiza próbek pozwala na wyróżnienie 2 rodzajów energii: energię pochodzącą z kowalencyjnie związanych atomów Br-C-Br (70 eV) i ujemnie naładowowanych form Br (67,9 eV) (Rys.37 - 39) [88, 89]. W próbce po 10 dniach bromowania obserwuje się tylko wiązanie C-Br co potwierdzają wynik XPS.



Rys. 37. Obszar Br3d dla próbki po procesie bromowania przez 7 dni

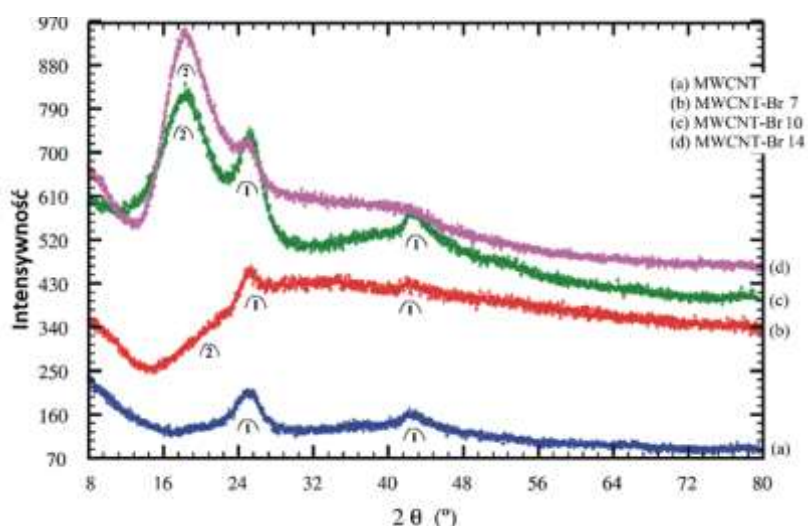


Rys. 38. Obszar Br3d dla próbki po procesie bromowania przez 10 dni



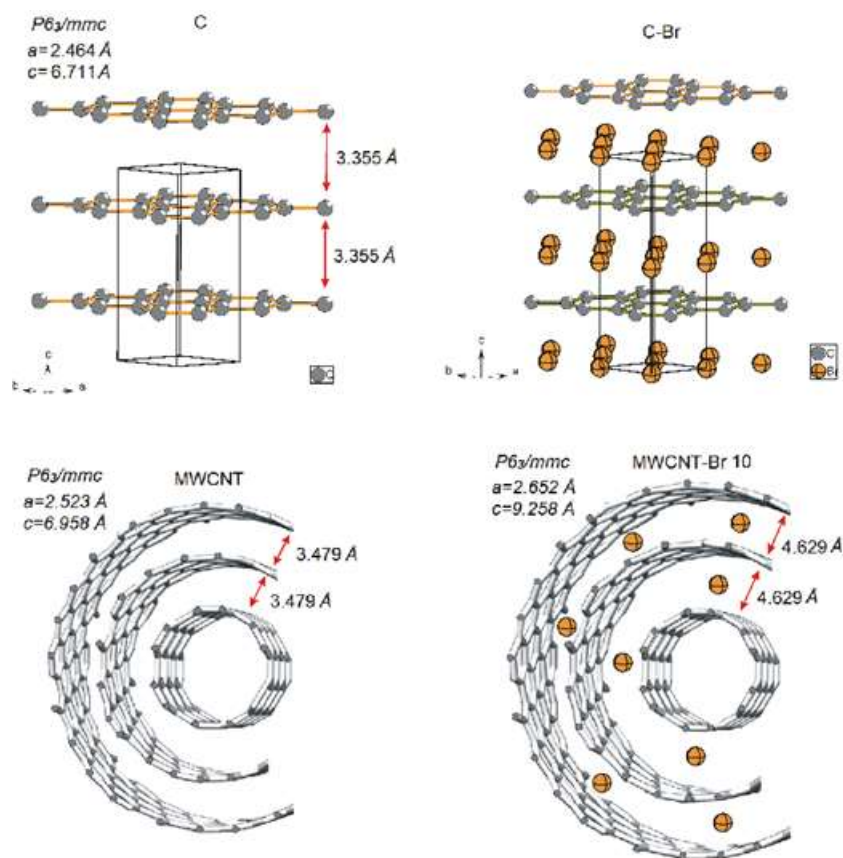
Rys. 39. Obszar Br3d dla próbki po procesie bromowania przez 14 dni

Odległość między warstwami w natywnych MWCNT oszacowana została na podstawie danych rentgenowskich (Rysunek 40a) i wynosiła 3,479 Å. Widma dyfrakcyjne próbek bromowanego MWCNT (Rysunek 40 b – d) wskazywały na obecność dwóch faz, tzn. około 40% natywnych MWCNT (piki dyfrakcyjne oznaczone 1) i około 60% bromowanych MWCNT (piki dyfrakcyjne oznaczone 2). Przesunięcie pików dyfrakcyjnych w kierunku niższych kątów 2θ dla fazy modyfikowanej bromem wskazywało na wzrost odległości między warstwami.



Rys. 40. Widma XRD natywnych i bromowanych MWCNT. Pozycje pików dyfrakcyjnych oznaczono jako 1 i 2 odpowiednio dla natywnych i bromowanych MWCNT

Widma dyfrakcji rentgenowskiej dla próbek bromowanych MWCNT przez 7, 10 i 14 dni pokazały, że odległości między warstwami wzrosły odpowiednio do 4,310, 4,629 i 4,710 Å (Rys. 41, Tabela 8). Ponadto wzrost odległości międzywarstwowej, który jest spowodowany wtrąceniami atomów bromu między warstwy MWCNT, co skutkuje przesunięciem refleksów dyfrakcyjnych, wyraźnie wskazuje na możliwość modyfikowania MWCNT. Można zauważyć, że wraz z przedłużającym się czasem bromowania nanorurki węglowe zwiększały swoje średnice w wyniku rozszerzenia wiązań C-C i odległości międzywarstwowych. Najwyższą wartość obserwuje się podczas procesu bromowania przez 10 dni oraz następnie spadek po 14 dniach bromowania. Ze względu na wzrost parametru a , molekularne orbitale π poszczególnych nanorurek dyfundowały, nakładając się na orbitale molekularne cząsteczek bromu w kompleksie przejściowym, co prowadziło do osłabienia kowalencyjnie związanych atomów bromu. Dodatkowo zwiększone odległości międzywarstwowe przyczyniły się do słabszego wiązania cząsteczek bromu w stanie przejściowym. Ponadto oba czynniki przyczyniły się do usuwania cząsteczki bromu z surowego produktu podczas jego oczyszczania przez dodatkowe przemywanie.

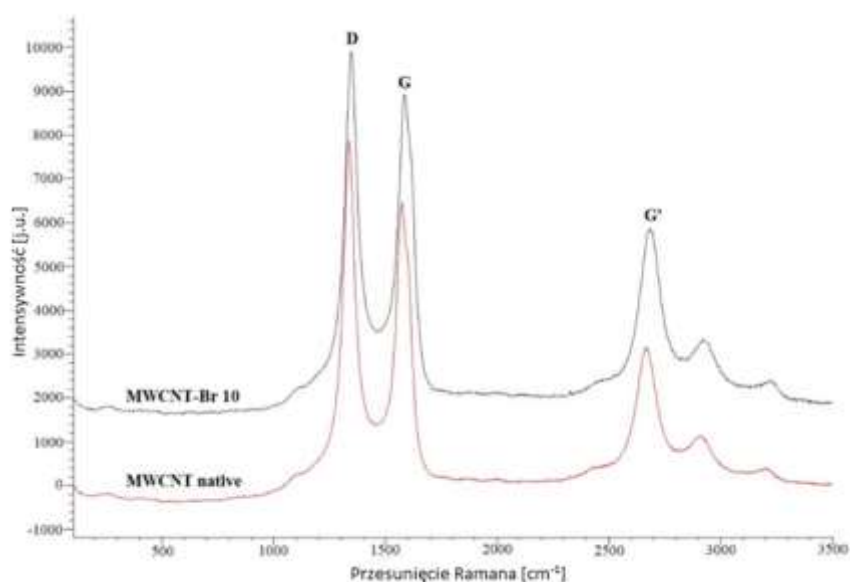


Rys. 41. Modelowa struktura natywnych i bromowanych MWCNT przez 10 dni

Tabela 8 Parametry XRD dla wybranych próbek MWCNT-Br_n

Czas bromowania [Dni]	parametry sieci [Å]	Odległość międzywarstwowa [Å]	Grupa przestrzenna
0	a = 2.523 c = 6.958	3.479	P6 ₃ /mmc
7	a = 2.625 c = 8.620	4.310	P6 ₃ /mmc
10	a = 2.652 c = 9.258	4.629	P6 ₃ /mmc
14	a = 2.675 c = 9.420	4.710	P6 ₃ /mmc

W widmach Ramana (Rys. 42) MWCNT można rozróżnić trzy pasma D, G i G'. Dwa pierwsze pasma są szczególnie ważne dla oceny konsekwencji modyfikacji MWCNT. Odzwierciedlają drgania atomów węgla wzdłuż osi MWCNT. Położenie pasma D jest związane z ułożeniem struktury, a tym samym z możliwymi defektami w sieci węglowej, natomiast pasmo G charakteryzuje się strukturą grafitu. Pasmo G' informuje o symetrii zaburzenia, a tym samym o hybrydyzacji sp². Pasmo D', które pochodzi z drgań prostopadłych do ścianek nanorurek, nie zawsze jest obserwowane, ponieważ zachodzi na pasmo G. Przesunięcia pasm widoczne na widmach Ramana dla MWCNT przed i po procesie bromowania (Tabela 9) pozwalają sformułować wniosek, że MWCNT utworzyły wiązania kowalencyjne z Br, co zostało również potwierdzone przez widma dyfrakcji rentgenowskiej.

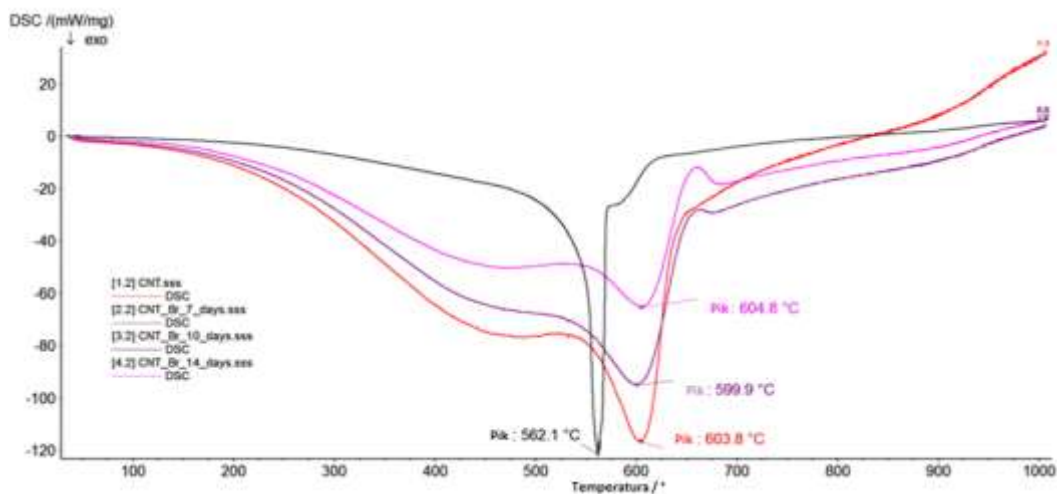


Rys. 42. Widma Ramana dla natywnych MWCNT i MWCNT – Br 10

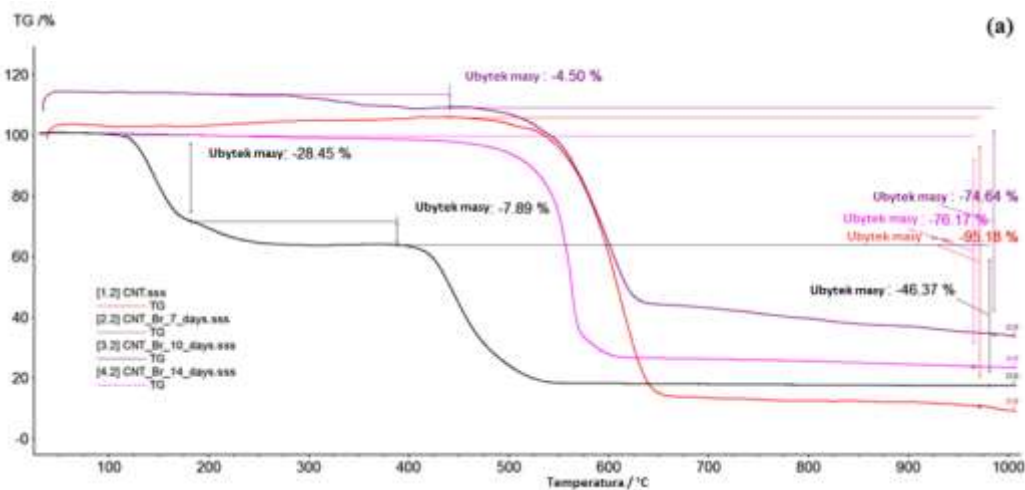
Tabela 9 Przesunięcie Ramana dla MWCNT przed i bromowaniu przez po 10 dni

Rodzaj wibracji	Przesunięcie Ramanowskie [cm ⁻¹]		
	Wartość literaturowe	Natywne MWCNT	MWCNT-Br 10
D	~ 1350 ^{49,50}	1336	1345
G	~1580 ^{49,50}	1580	1592
G'	~ 2700 ^{49,50} (pasmo wibracji D.)	2670	2687

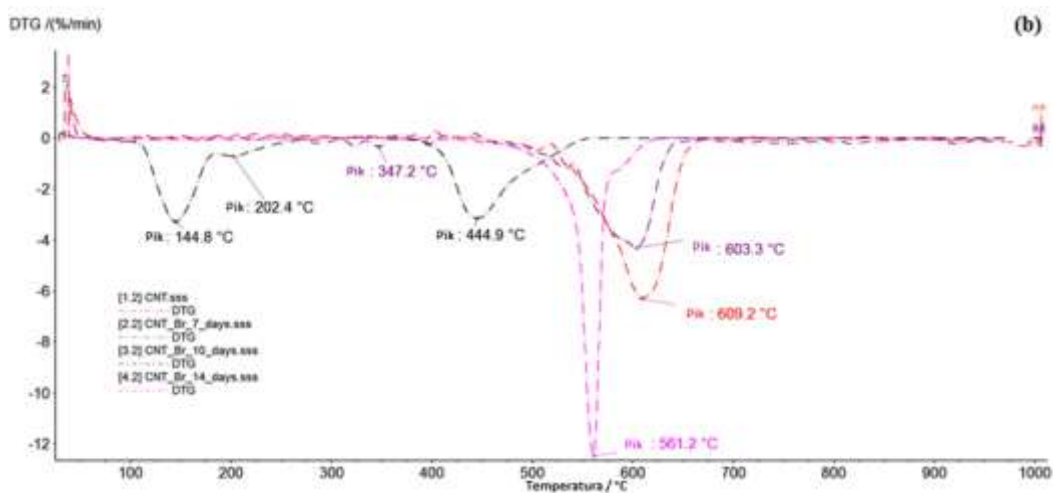
W celu określenia stabilności termicznej MWCNT-Br oraz ilości bromu związanego z nanorurkami wykonano pomiary DSC, TG i DTG. Analizy DSC i TG wykazały zmiany stabilności termicznej nanorurek węglowych po ich bromowaniu w zależności od czasu bromowania (Rys. 43 - 45). Obserwacja krzywych DSC/TG wskazała, że utrata masy natywnych nanorurek węglowych zaczyna się przy około 450°C. Wraz ze wzrostem temperatury niezmodyfikowane nanorurki węglowe traciły masę w sposób ciągły, z maksymalnym pikiem rozkładu przy 603,8°C. Dodatkowo rozkład termiczny bromowanych próbek przez 7 i 14 dni był podobny do natywnych nanorurek z maksymalnymi pikami rozkładu przy 604,8°C i 599,9°C (Rysunek 43). Rozkład termiczny nanorurek bromowanych przez 10 dni znacząco różnił się od rozkładu wcześniej omówionych materiałów. Maksimum efektu termicznego zostało przesunięte w kierunku niższych temperatur - pik przy 562,1°C, który składał się z dwóch efektów termicznych - szerszy z maksimum przy 562,1°C i węższy przy 564,0°C, co może wskazywać na różne sposoby wiązania bromu z nanorurki, co potwierdzone zostało także przez inne omówione wcześniej badania. Ubytek masy natywnego MWCNT obserwowano między 450 a 675°C i wyniósł 95,18% wag. Dodatek bromu do nanorurek spowodował ich stabilizację i wzrost odporności na rozkład termiczny. Utrata masy układu MWCNT-Br waha się od 76 do 83% wag. Dla próbki bromowanej przez 7 dni pierwszy ubytek masy zaobserwowano w 277°C i wyniósł 4,5% wagowego. Pierwszy pik utraty masy bromowanych MWCNT przez 10 dni obserwowano po ok. 145°C, co można przypisać procesom utleniania defektów nanorurek (około 28% wag.). Drugi pik utraty wagi rozpoczął się w 202°C i wynosił około 8% wag., co odpowiadało usunięciu cząsteczek Br₂ związanych z nanorurkami. Analiza obrazów SEM wskazała na zwiększenie przestrzeni między poszczególnymi nanorurkami, co potwierdziło interkalację bromu w strukturach nanorurek. Szerokie piki na krzywych DSC sugerują, że wiązania utworzone w różnych miejscach na powierzchni MWCNT mogą mieć różne energie, co wyjaśnia odrywanie bromu w szerokim zakresie temperatur (Rysunek 43). Odpowiada to oderwaniu się cząsteczek bromu osadzonych w przestrzeni nanorurek i związanych kowalencyjnie z nanorurkami. Dodatkowo wyniki analizy XPS potwierdziły istnienie różnego rodzaju wiązań bromowych z nanorurkami.



Rys. 43. Krzywe DSC dla natywnych i bromowanych MWCNT



Rys. 44. Krzywe termogravimetryczne (TG) dla natywnych i bromowanych MWCNT w przedziale temp. od 50 do 1000°C.



Rys. 45. Krzywe różnicowe TG (DTG) dla natywnych i bromowanych MWCNT w przedziale temp. od 50 do 1000°C.

4.1.5. Analiza MWCNT modyfikowanych solą kwasu tiofosforowego.

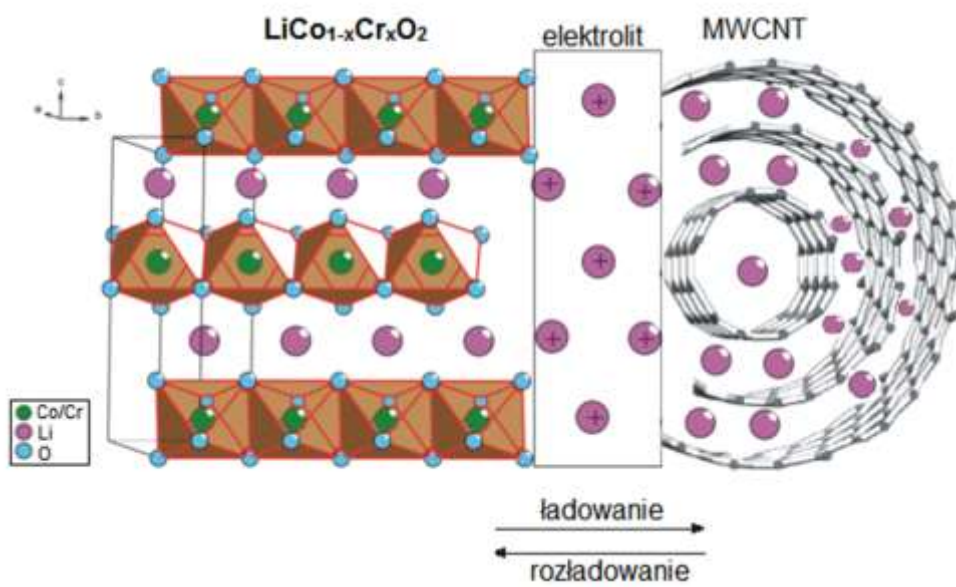
W celu potencjalnego wykorzystania nanorurek i ich zmodyfikowanych układów jako elektrod w bateriach zastosowano próbę ich modyfikacji przy użyciu soli fosforoorganicznych. Sole te mogą przyłączać/odłączać jony pierwszej grupy układu okresowego (np. Li^+ , Na^+) co pozwala wysnuć tezę, że będą dobrymi składnikami elektrod w bateriach. Struktura chemiczna pochodnych nanorurek węglowych była analizowana przy użyciu spektroskopii ramanowskiej na spektrometrze Ramana, firmy Renishaw, przy użyciu lasera diodowego o długości fali 532 nm (częstotliwość podwojona Nd:YAG), a widma były generowane przy użyciu 10% mocy lasera (2,9 mW).

Ocenę skali modyfikacji bromowanych wielościennych nanorurek węglowych z solą fosforoorganiczną zawierającą jon efedryniowy przeprowadzono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich za pomocą dyfraktometru proszkowego URD-6 firmy VEB Carl Zeiss Jena. Źródłem promieniowania była lampa z anodą miedzianą. Struktury udokładniono metodą Rietvelda z wykorzystaniem procedur pakietu oprogramowania FullProf [85].

Analiza elektrochemiczna otrzymanego materiału obejmowała woltamperometrię cykliczną oraz chronopotencjometrię, które wykonano przy użyciu stacji roboczej CH Instruments Model 600E potencjostat/galwanostat. Próbki zawierająca nanorurki były testowane w ogniwie trójelektrodowym typu Swagelok (rys. 46). Działanie ogniwa przedstawiono na rys. 47. 10 mg modyfikowanych MWCNT zmieszano w 0.1 ml 1 M roztworze heksafluorofosforanu litu (LiPF_6) w węglanie propylenu ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$). Próbki do badań elektrochemicznych homogenizowano przy użyciu moździerza agatowego, ucierano przez 2 min. wyniku czego próbka miała konsystencję pasty, którą nałożono na anodę - elektrodę roboczą ogniwa i szczelnie zamknięto. Dla katody wykonano analogicznie homogenizowanie stopu $\text{LiNi}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$ w moździerzu agatowym z 0.1 ml 1 M roztworem LiPF_6 w węglanie propylenu. Trzecią elektrodą była elektroda odniesienia, w której był metaliczny lit. Pomiar przeprowadzono w temperaturze 25°C.



Rys. 46. Ogniwo typu Swagelok

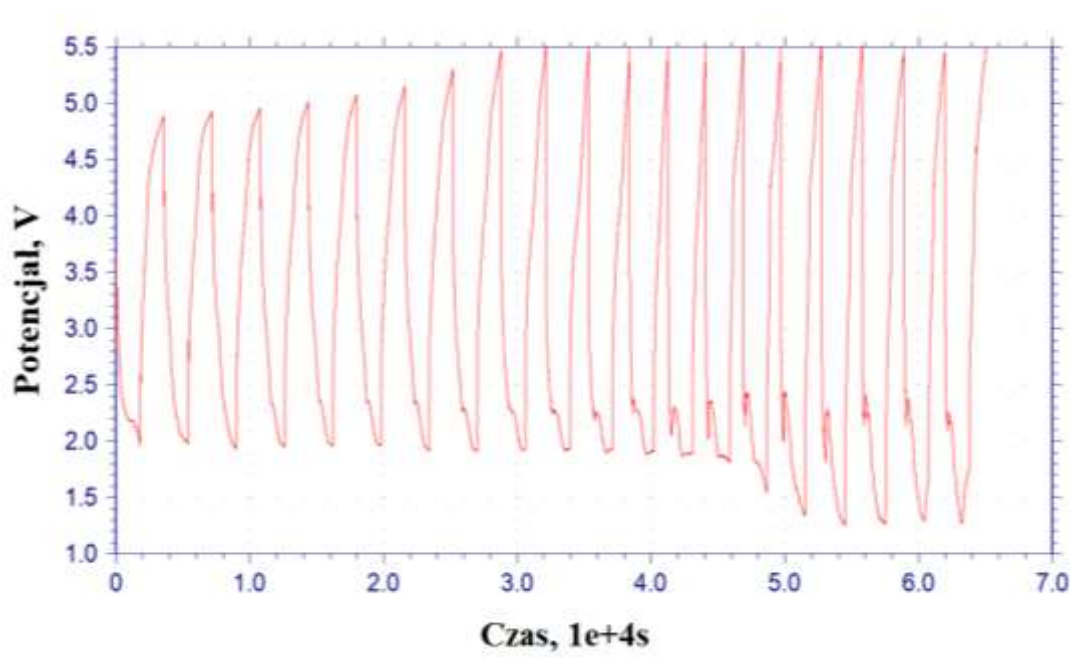


Rys. 47. Działanie ogniwa elektrochemicznego

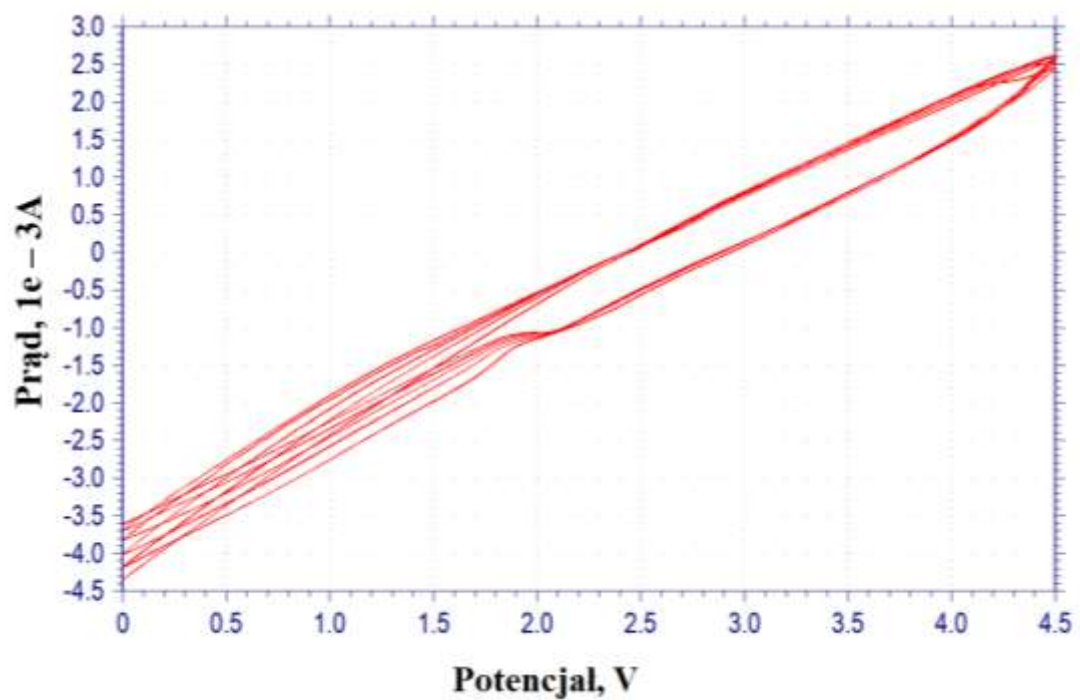
4.1.6. Wyniki MWCNT- sól kwasu tiofosforowego

Analiza elektrochemiczna

Pojemności badanych ogniw przeprowadzono w 20 cyklach. Pomiędzy pierwszym a dwudziestym cyklem pojemności wynosiły 190 mAh/g (n=1) i 145 mAh/g (n=20). Badania wykazały, że wartość pojemności ogniwa zawierającego funkcjonalizowane nanorurki węglowe były znacznie wyższe niż bromowanych nanorurek (około 160 mAh/g). Pomiar chronopotencjometryczny wykazały, że dwadzieścia cykli wskazuje na bardzo dobrą stabilność elektrody w zakresie 1.5 - 4,8V (rys. 48) a obserwowane cykle ładowania i rozładowania występowały bez znacznej utraty wydajności ogniwa. Tak stworzone ogniwo charakteryzowało się wysoką stabilnością i dużą liczbą cykli ładowania-rozładowania. Badania te wykazały, że w ten sposób można przedłużyć żywotność akumulatora. Nakładające się na siebie pasma nie wskazywały na potencjalną utratę wartości potencjału, co zostało potwierdzone pomiarem woltamperometrii cyklicznej (rys. 49) [80].

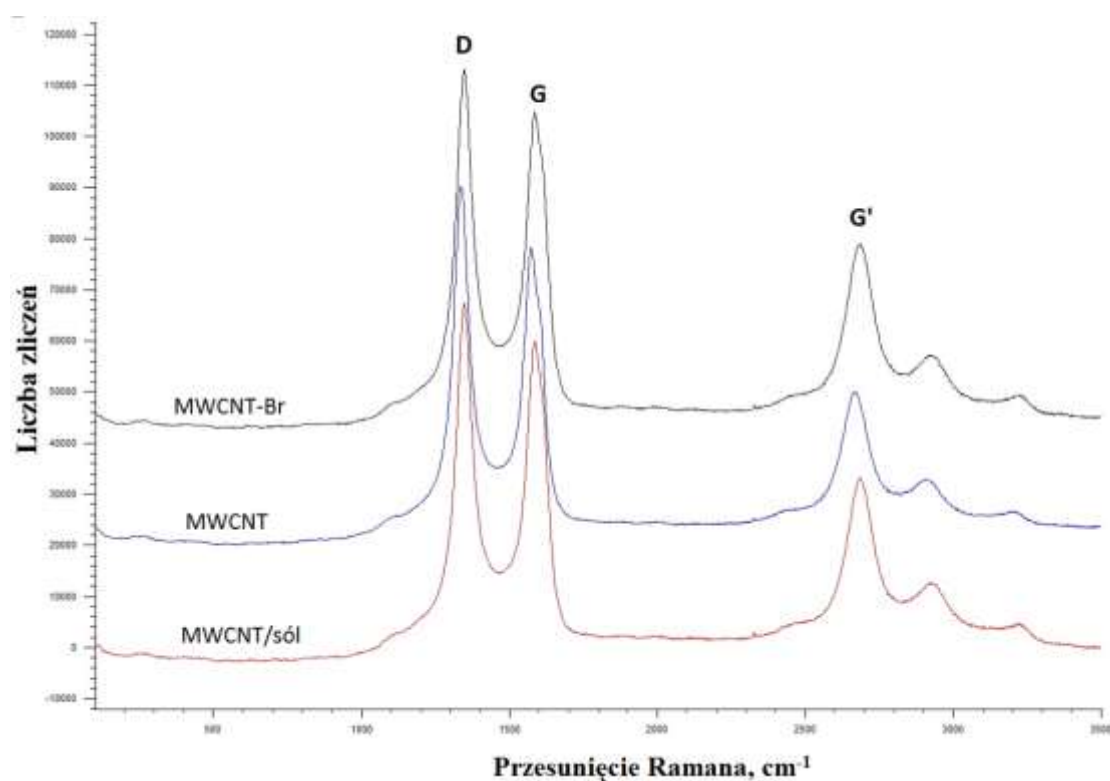


Rys. 48. Wykres chronopotencjometrii dla produktu MWCNT/S-P(O)OMeONf



Rys. 49. Wykres woltamperometrii cyklicznej dla MWCNT/S-P(O)(OMe)O-2-Nph

Spektroskopia ramanowska MWCNT modyfikowanych solą fosforoorganiczną wykazała na widmach trzy pasma D, G i G' (rys. 50). W badaniach nad modyfikacją MWCNT szczególne znaczenie mają pasma D i G. Odpowiedzialne one są za drgania atomów węgla wzdłuż osi MWCNT. Pasma D jest związane z uporządkowaniem struktury oraz z możliwymi defektami struktury w sieci węglowej. Pasma G jest charakterystyczne dla struktury grafitu. Ponadto pasmo G' sygnalizuje o możliwości zaburzenia symetrii, a co za tym idzie hybrydyzacji sp^2 . Pasma D', które pochodzi od drgań prostopadłych do ścian nanorurek nie było zawsze obserwowane, ponieważ nakładało się na pasmo G.



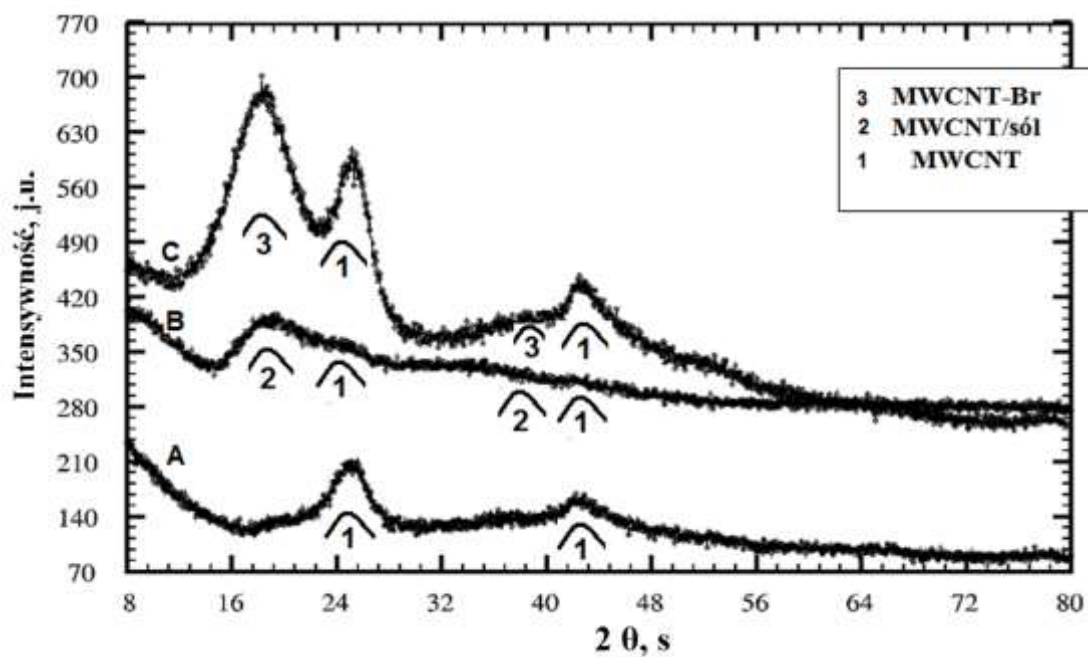
Rys. 50. Widma Ramana dla natywnych MWCNT, bromowanych MWCNT oraz MWCNT modyfikowanych solą fosforoorganiczną

Tabela 10. Wyniki analizy ramanowskiej [cm^{-1}]

Typ drgania	MWCNT	MWCNT-Br	MWCNT/sól	Literatura
D	1336	1345	1346	ok. 1350 ^{23, 24)}
G	1580	1592	1591	ok. 1580 ^{23, 24)}
G'	2670	2687	2687	ok. 2700 ^{23, 24)} (nadton modu D)

W tabeli 10 zestawiono położenia przesunięć ramanowskich dla natywnych i modyfikowanych MWCNT. Minimalne zmiany położenia pasm D i G oraz brak zmiany położenia dla sygnału G' (MWCNT-Br / MWCNT/sól) wskazały na to że reakcja syntezy nie zaszła lub, że jej efekt nie wpływał na postać widma ramanowskiego. Liczba grup przyłączonych do struktury MWCNT była na tyle mała, że zmiany w widmie ramanowskim były praktycznie nie do zaobserwowania, co skutkowało koniecznością przeprowadzenia dodatkowych badań np. XRD analiza dyfrakcji rentgenowskiej(XRD).

Dyfraktogramy natywnych oraz modyfikowanych MWCNT przedstawiono na rys. 51. Badania rentgenowskie wykazały, że dla niemodyfikowanych MWCNT (rys. 51A) wyliczone wartości odległości pomiędzy warstwami atomów węgla wynosiły 3,479 Å, a dla bromowanych MWCNT (rys. 51B) oraz MWCNT/sól (rys. 51C). Analiza wykazała, że są to układy dwufazowe i zawierają około 40% fazy niemodyfikowanych MWCNT (piki dyfrakcyjne 1) i około 60% fazy bromowanych MWCNT (piki dyfrakcyjne 2) lub fazy MWCNT/sól (piki dyfrakcyjne 3). Przesunięcie pików dyfrakcyjnych w stronę mniejszych wartości kątów 2θ dla zmodyfikowanych faz świadczyło o zwiększeniu odległości pomiędzy warstwami atomów węgla. Analiza wykazała także, że dla truktura MWCNT/sól odległość pomiędzy kolejnymi warstwami grafitu wynosiła 4,935 Å (rys. 51), co jest zbliżone do odległości dla bromowanych MWCNT. Zwiększenie odległości pomiędzy warstwami, jest spowodowane przez inkluzje atomów bromu lub cząsteczki soli fosforoorganicznej w strukturę MWCNT. Przesunięcia refleksów na dyfraktogramach to dowody na modyfikację struktury MWCNT.



Rys. 51. Dyfraktoqramy XRD natywnych MWCNT (A), bromowanych MWCNT (B) oraz MWCNT modyfikowanych solą fosforoorganiczną (C). Pozycja pików dyfrakcyjnych oznaczonych jako 1 - dla MWCNT, 2 - dla bromowanych MWCNT oraz 3 - dla MWCNT modyfikowanych solą fosforoorganiczną

4.1.7. Podsumowanie

Oddziaływanie MWCNT z parami bromu w temperaturze pośredniej badano za pomocą mikroskopii SEM/EDS, TEM, dyfrakcji rentgenowskiej i spektroskopii TGA, Ramana, XPS. Wyniki XPS potwierdziły obecność kowalencyjnie związanych atomów Br₂ i ujemnie naładowanych form Br₂ po procesie bromowania. Widma Ramana pokazują, że chociaż metaliczne nanorurki są bardziej reaktywne w stosunku do Br₂ (nawet jeśli stanowią wewnętrzne nanorurki), zewnętrzne nanorurki półprzewodnikowe również łatwo oddziałują z bromem. Ponadto analiza SEM wskazuje, że interakcja z Br₂ powoduje częściowe rozerwanie nanorurek i tę procedurę można by zastosować do dyspersji MWCNT. Potwierdzono, że cząsteczki Br₂ adsorbują się na powierzchni doskonałych nanorurek, podczas gdy mogą dysocjować w pobliżu wiązań w miejscach defektów, tworząc kowalencyjne wiązania C-Br. Zatem jakiegokolwiek kowalencyjne wiązanie bromu do powierzchni grafitowej osiągnięte w pobliżu temperatury pokojowej jest prawdopodobnie związane z defektami struktury grafitu w MWCNT lub CNT. Co więcej, brom związany kowalencyjnie może zapewnić aktywność chemiczną nanorurek do łączenia reszt organicznych poprzez reakcje podstawienia [90].

Skuteczność metody modyfikacji bromowanych MWCNT układami chemicznymi zawierającymi podstawnik fosforoorganiczny została potwierdzona przez spektroskopię Ramana i analizę rentgenostrukturalną XRD. Proces modyfikacji prowadzi do otrzymania funkcjonalizowanych nanorurek zdolnych do magazynowania energii, co potwierdziły opisane wcześniej badania elektrochemiczne. Proces ładowania/rozładowania elektrody zbudowanej ze zmodyfikowanych MWCNT zachodzi z dużą sprawnością i szybkością. Baterie na bazie funkcjonalizowanych MWCNT układami fosforoorganicznymi mają wyższą żywotność, co potwierdziły przeprowadzone badania[80].

Efektom tych badań były prace, których jestem współautorem, a przeprowadzone badania wykazały potencjał takich metod modyfikacji nanorurek węglowych.

1. Zdanowska, Sandra; Pyzalska, Magdalena; Kulawik, Damian; Pavlyuk, Volodymyr; Drabowicz, Józef; Ciesielski, Wojciech, Właściwości fizykochemiczne bromowanych wielościennych nanorurek węglowych funkcjonalizowanych tiofosforanem O-metylo-O-2-naftylo-L-N-metyloefedryniowym, Przemysł Chemiczny, 2015, T. 94, nr 12, 2189-2194

2. Drabowicz Jozef, Krasowska Dorota, Ciesielski Wojciech, Kulawik Damian, Pyzalska Magdalena, Zdanowska Sandra, Dudzinski Bogdan, Pokora-Sobczak Patrycja, Chrzanowski Jacek, Makowski Tomasz, Carbon nanotubes functionalized with sulfur, selenium, or phosphorus or substituents containing these elements, Phosphorus, Sulfur & Silicon & the Related Elements, 2016, Vol. 191 Issue 3, p 541-547
3. Sandra Zdanowska, Magdalena Pyzalska, Tomasz Girek, Wojciech Ciesielski, Jozef Drabowicz, Damian Kulawik, Volodymyr Pavlyuk, Carbon nanotubes functionalized by salts containing stereogenic heteroatoms as electrodes in their battery cells, Polish Journal of Chemical Technology, Volume: 18 Issue: 4 Pages: 22-2 (2016)

W roku 2017 otrzymałem finansowanie projektu Preludium nr UMO 2015/19/N/ST8/03922 finansowanego z Narodowego Centrum Nauki (NCN) pt. „*Materiały hybrydowe służące do magazynowania wodoru na bazie nanorurek węglowych i nowych super lekkich stopów litu*”, co skłoniło mnie do skierowania głównej uwagi na zagadnienie związane z tworzeniem układów hybrydowych nanorurek węglowych ze stopami zawierającymi m. in. atomy litu. Dlatego też poniżej w kolejnych podrozdziałach części badawczej przedstawione zostały wyniki tychże badań.

4.2. Układ $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$

Związki międzymetaliczne z dostatecznie dużymi przestrzeniami międzyatomowymi sprzyjają wprowadzaniu jonów litu lub sodu. Układy takie np. $LaSn_3$ (typu $AuCu_3$) jako potencjalnej elektrody ujemnej dla akumulatorów litowo-jonowych, co zostało opisane przez Vaughney [91]. Także interkalacja atomów litu w oktaedryczne puste przestrzenie heksagonalnych faz dwuskładnikowych Zr_5Sn_3 i RE_5M_3 ($RE = Y, La$ i Gd ; $M = Ge$ i Sn) zostało zbadane i opisane [92-94]. Struktura krystaliczna związków międzymetalicznych RE_5M_3 należy do typu Mn_5Si_3 . Atomy ziem rzadkich zlokalizowane odpowiednio w pozycjach 4d i 6g. Składniki M (atomy metalu Ge, Sn lub Pb) znajdują się w dodatkowej pozycji 6g. Dla tej struktury dwuskładnikowej typowa jest obecność ośmiościennej luki w miejscu 2b. Włączenie trzeciego pierwiastka (metali alkalicznych lub przejściowych, oznaczonych jako T) w pozycje 2b prowadzi do powstania fazy trójskładnikowej RE_5TM_3 o strukturze typu Hf_5CuSn_3 [95]. Nową trójskładnikową fazę Tb_5LiSn_3 z całkowicie zapełnioną pozycją 2b (struktura typu Hf_5CuSn_3) odkryto podczas systematycznych badań stopów układu $Tb-Li-Sn$ [96]. Fazę $La_5Li_xGe_3$, która powstała w wyniku częściowego przyłączenia (do $x = 0,4$) atomów litu do oktaedrycznych luk układu podwójnego La_5Ge_3 , zaobserwowano w układzie $La-Li-Ge$ [93].

Według znanych danych literaturowych [97-101] nanorurki węglowe (CNT) są dobrym materiałem do zastosowania w akumulatorach litowo-jonowych ze względu na ich doskonałe właściwości elektrochemiczne. Wprowadzenie niewielkiej ilości nanorurek do stopu metalu jako dodatku przewodzącego zamiast konwencjonalnego węgla lub innych form grafitu do matryc elektrod daje możliwość stworzenia elektrod wyższej jakości.

Chawla i inni [102] opisali włączenie katalizatora Pd do materiałów katodowych CNT w bateriach $Li-O_2$ i otrzymali dane elektrochemiczne wskazujące na znaczną poprawę zdolności rozładowania. Akumulatory z CNT i Pd jako katalizatorem charakteryzują się zwiększeniem liczby cykli ładowania/rozładowania o ok 35%.. Zbadano aktywność katalizatora germanowego w celu poprawy właściwości elektrochemicznych materiału anodowego SnO_2 / nanokompozytowy grafen dla LIB [103]. Oprócz samego dodawania katalizatorów i nanorurek węglowych do elektrod ważnym zagadnieniem jest analiza strukturalna wyników modyfikacji głównej fazy elektrody. Proces substytucji składników w stopach elektrod może poprawić aktywność

elektrochemiczną, zwłaszcza jeśli podstawienie prowadzi do powstania w większości nieuporządkowanych i o wysokiej entropii stopów [91-101].

W tym rozdziale opisano wpływ domieszkowania CNT na pojemność i stabilność cykli elektrod $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ ($M = Sn, Pb$) i wykorzystanie ich produkcji elektrod do akumulatorów litowych i sodowo-jonowych.

4.2.1. Synteza i analiza fazowa

Stopy $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ ($M = Sn, Pb; 0 \leq x, y \leq 0,5$) przygotowano z metali o wysokiej czystości: itru (pręty 99,9%, Aldrich), prazeodymu (pręty, 99,9 %, Aldrich), antymon (pręt, 99,99 at.%, Aldrich), cyna (99,8%, śrut, 3 mm, Aldrich) i ołów (śrut, <2 mm, 99,9%, Aldrich). Stopy $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ (Li / Na) zsyntetyzowano zarówno metodami termicznymi, jak i elektrochemicznymi. Do termicznego przyłączenia litu i sodu do $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ dwie oddzielne części tego stopu zmieszano odpowiednio z Li lub Na, zgodnie z docelową stechiometrią, stopy te zostały zsyntetyzowane przez topienie łukowe czystych metali w atmosferze argonu w tyglach tantalowych. W metodzie elektrochemicznej zastosowano litowanie i sodowanie stopu $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$. Próbki zsyntetyzowane metodą termiczną wygrzewano w temperaturze 670 K przez 240 godz. Produkty reakcji analizowano metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) przy użyciu dyfraktometru proszkowego Rigaku (promieniowanie Cu, skanowanie etapowe). Skład fazowy stopów oznaczono za pomocą mikroskopu elektronowego TESCAN wyposażonego w detektory WDS / EDXS. Do wykrywania litu stosowano fotometrię płomieniową (fotometr płomieniowy Flapho-4).

4.2.2. Udoskonalenie struktury

Do badania struktur krystalicznych faz $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ i $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ (Li / Na)z zastosowano zarówno metody dyfrakcji pojedynczych kryształów, jak i proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. Udokładnienia Rietvelda względem danych z proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej przeprowadzono przy użyciu programu FULLPROF [82]. Dane dotyczące pojedynczych kryształów zebrano za pomocą automatycznego czterokołowego dyfraktometru Xcalibur Oxford Diffraction z detektorem CCD (grafitowe monochromatyzowane promieniowanie Mo, tryb skanowania ω). Analityczne poprawki absorpcji zostały wykonane przy użyciu

oprogramowania CrysAlisRed [104]. Strukturę krystaliczną rozwiązano metodami bezpośrednimi i dopracowano przy użyciu pakietu programu SHELX-97 [105, 106].

4.2.3. Badania elektrochemiczne

Do badań elektrochemicznych przygotowano dwie serie składające się z pięciu elektrod o odpowiednich składach Y_5Sb_3 , $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_y$, $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Pb_y$, $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_y$ -CNT i $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Pb_y$ -CNT. Elektrody z Y_5Sb_3 , $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_y$ i $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Pb_y$ zostały wycięte ze stopów lub przygotowane przez zmielenie stopów na proszki, a następnie wymieszano w moździerzu agatowej w stosunku : 90% wag. stopów(pełnią rolę materiału aktywnego) z 10% wag. polifluorek winylidenu (spoiwo PVDF) i na koniec te mieszaniny sprasowano w tabletkarce w tabletki o średnicy 11mm i wadze około 5mg. Elektrody zawierające nanorurki węglowe ($Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_y$ -CNT i $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Pb_y$ -CNT) zostały przygotowane przez zmieszanie sproszkowanych stopów z nanorurkami węglowymi w stosunku odpowiednio 95:5, 90:10 i 85:15, a następnie spiekanie w temperaturze 670K przez 48 godzin. Następnie próbki ponownie sproszkowano i zmieszano z 10% wag. PVDF i wytłoczono tabletkę. Ogniwa litowo-jonowe zawierają przygotowany stop jako elektrodę roboczą z elektrodami: odniesienia Li i pomocniczą (przeciwelektroda) $LiCoO_2$. Ogniwa z jonami sodu zawierają odpowiednio Na jako elektrodę odniesienia i Na_xCoO_2 jako elektrodę pomocniczą. Zastosowano bezwodny elektrolit etylenowęgla / dimetylowęgla zawierający jony Li^+ lub Na^+ . Anodę i katodę oddzielał separator Celgard 2320, który był impregnowany elektrolitem.

Wielocyklową chronopotencjometrię (CP), woltamperometrię (CVA) i elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS) wykonano w trójelektrodowych ogniwach typu Swagelok. Wszystkie pomiary elektrochemiczne przeprowadzono za pomocą stacji elektrochemicznej firmy CH Instruments (Austin, TX, USA) i 8 kanałowego analizatora akumulatorów BST8-MA (MTI Corporation, USA).

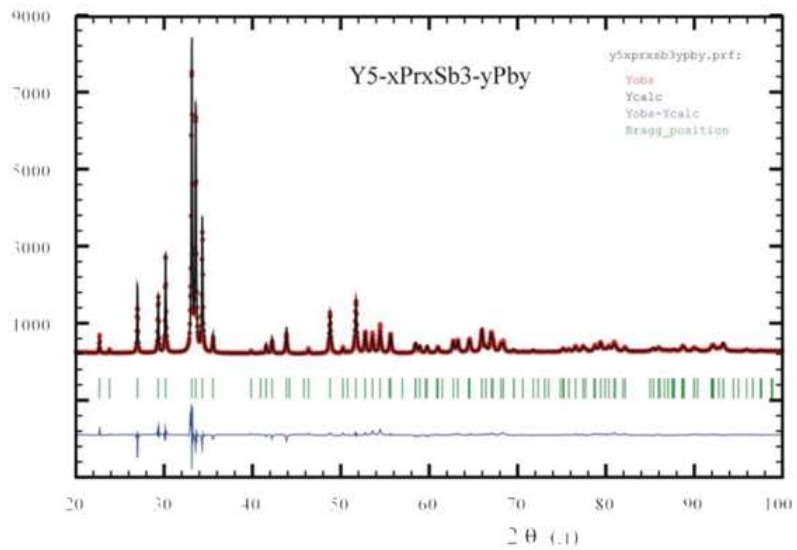
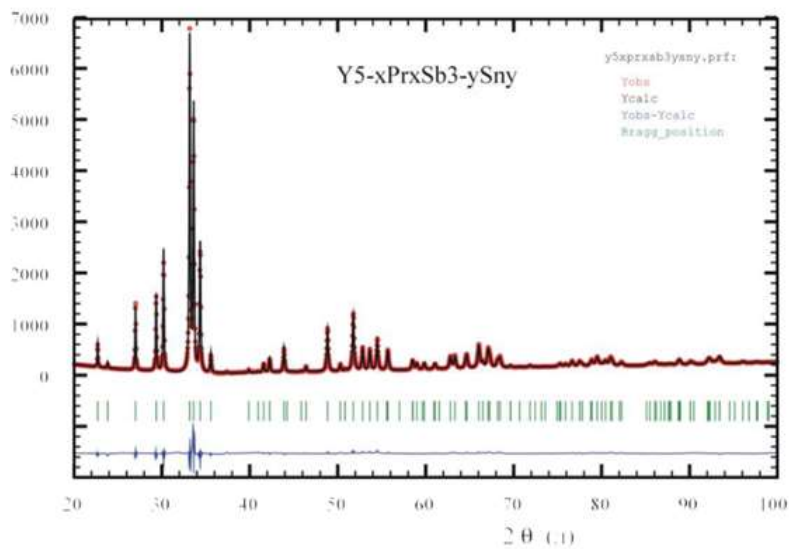
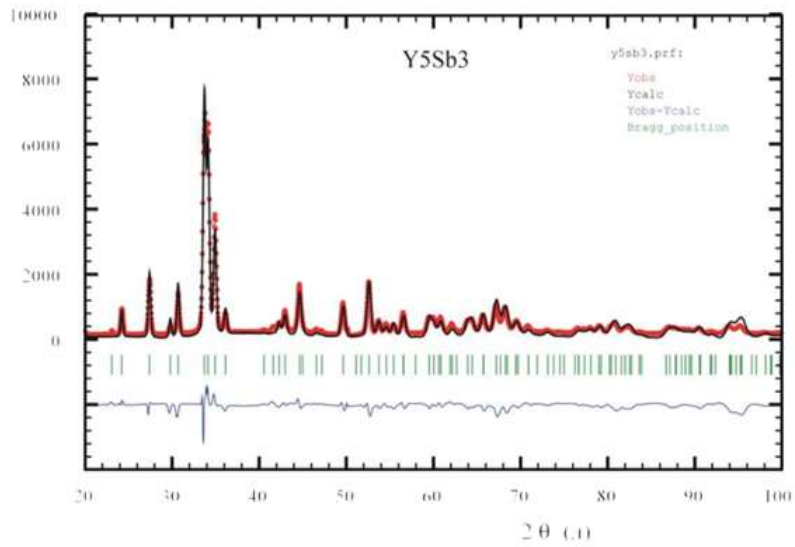
4.2.4. Wyniki

Stopy o nieuporządkowanej fazie i o wysokiej entropii nadają się do tworzenia zaawansowanych materiałów o wyjątkowych właściwościach, których nie można osiągnąć za pomocą konwencjonalnych materiałów opartych tylko na uporządkowanych fazach. Stopy o wysokiej entropii mogą być używane do tworzenia materiałów o wysokiej odporności na ciepło i utlenianie wraz z ulepszonymi właściwościami mechanicznymi, magnetycznymi i elektrochemicznymi. Maksymalnie nieuporządkowane (MD) i maksymalnie nieuporządkowane - międzymetaliczne fazy o wysokiej entropii (MD-HEIP) otrzymano z Y_5Sb_3 według dwóch mechanizmów opartych na: substytucji i insercji. Do częściowego podstawienia atomów Y w pozycjach krystalograficznych 4d i 6g zastosowano atomy Pr, a atomów Sn lub Pb do częściowego podstawienia Sn. W wyniku tego podstawienia powstaje maksymalna nieuporządkowana faza (MD) $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$. Struktura dwuskładnikowa fazy Y_5Sb_3 to typowe puste oktaedryczne luki, w które można interkalować lit lub sód. Ponadto atomy mogą być wstawiane w lukę oktaedryczną termicznie lub elektrochemicznie.

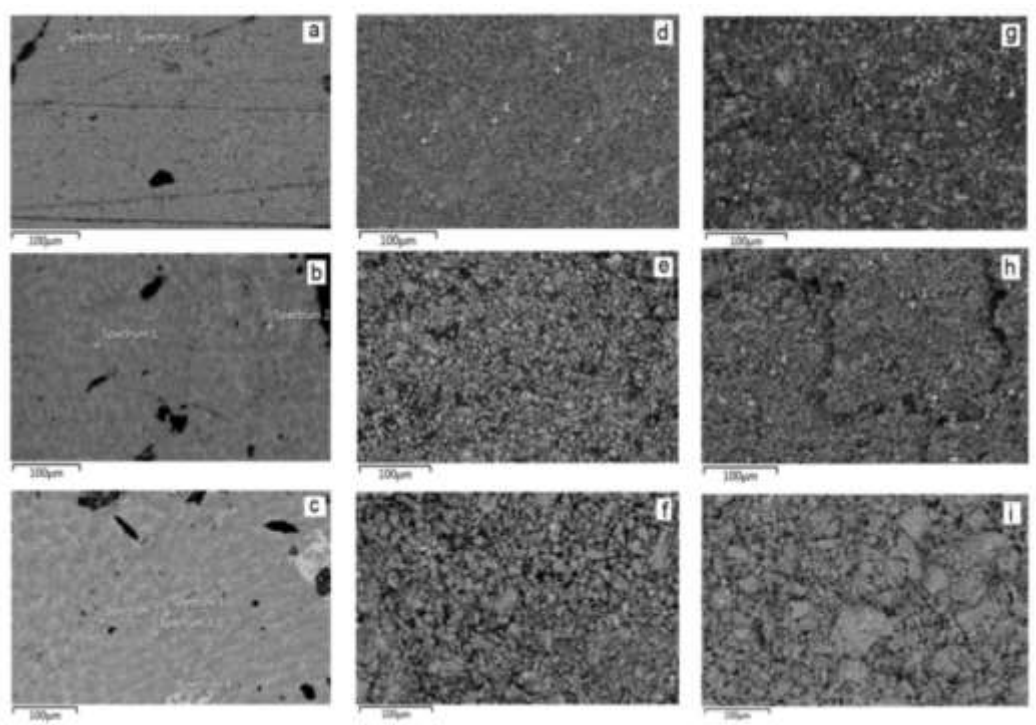
Tabela 11 Dane krystalograficzne dla Y_5Sb_3 i $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ ($M = Sn, Pb$) oraz szczegóły doświadczalne określania struktury

Faza krystalograficzna:	Y_5Sb_3	$Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_y$	$Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Pb_y$
Skład % według XRD	$Y_{62,5}Sb_{37,5}$	$Y_{57,1}Pr_{5,4}Sb_{32,2}Sn_{5,3}$	$Y_{57,0}Pr_{5,5}Sb_{32,4}Pb_{5,1}$
Skład (%) według EPMA	$Y_{62,3}Sb_{37,7}$	$Y_{56,8}Pr_{5,7}Sb_{31,9}Sn_{5,6}$	$Y_{57,2}Pr_{5,3}Sb_{32,5}Pb_{5,0}$
Dyfraktometr; promieniowanie	HZG-4a, Cu $K\alpha$	HZG-4a, Cu $K\alpha$	HZG-4a, Cu $K\alpha$
zakres kąta 2θ	20÷100	20÷100	20÷100
Długość kroku, czas[s]	0,03; 20	0,03; 20	0,03; 20
Typ struktury	$Mn_5Si_{3,5}$	Mn_5Si_3	Mn_5Si_3
Grupa przestrzenna	$P63/mcm$	$P63/mcm$	$P63/mcm$
Symbol Pearsona	$hP16$	$hP16$	$hP16$
Wymiary komórki elementarnej:			
$a, \text{Å}$	8,8892(2)	9,0325(1)	9,0418(2)
$c, \text{Å}$	6,3256(1)	6,5958(1)	6,6023(1)
$V, \text{Å}^3$	432,87(2)	466,03(1)	467,45(2)
Czynniki niezawodności:			
R_F (%); R_B (%)	6,02; 7,83	5,17; 6,06	5,33; 7,28
R_P (%)	4,92	3,17	3,23
R_{wp} (%)	8,19	4,65	5,30
χ^2	2,13	1,07	0,97
Parametry atomowe (xyz):			
4d	Y1 1/3 2/3 0	(Y/Pr)1 1/3 2/3 0	(Y/Pr)1 1/3 2/3 0
6g	Y2 0,2363(1) 0 1/4	(Y/Pr)2 0,2406(1) 0 1/4	(Y/Pr)2 0,2438(1) 0 1/4
6g	Sb 0,5997(2) 0 1/4	(Sb/Sn) 0,6036(2) 0 1/4	(Sb/Pb) 0,6062(2) 0 1/4

Wyniki rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej i analizy EDS wskazują, że przygotowane stopy zawierają fazę heksagonalną o strukturze typu Mn_5Si_3 [107]. W tym typie struktury krystalizuje dwuskładnikowa faza Y_5Sb_3 [108]. Rentgenogram proszkowy po udokładnieniach Rietvelda i mikrografiach SEM próbek Y_5Sb_3 , $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_y$ i $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Pb_y$ przedstawiono odpowiednio na rys. 52 i rys. 53 (a-c). Udoskonalenia Rietvelda zostały przeprowadzone w grupie przestrzennej $P63/mcm$ z modelem struktury odpowiadającej strukturze Mn_5Si_3 . Dane strukturalne dla uporządkowanego Y_5Sb_3 i nieuporządkowanego $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ ($M = Sn, Pb$) oraz dane doświadczalne struktury przedstawiono w tabeli 11. Udokładnienia wymiarów komórki elementarnej nieuporządkowanej fazy $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ są zwiększone w porównaniu z fazą dwuskładnikową uporządkowaną Y_5Sb_3 , i wskazują na dobrą korelację z promieniami atomów podstawionych atomów.



Rys. 52. Obserwowane (kółka), obliczone (linia) i różnica (linia dolna) proszkowych dyfrakcji rentgenowskich dla stopów Y_5Sb_3 (a), $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_y$ (b) i $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Pb_y$ (c).



Rys. 53. Obrazy SEM stopów Y_5Sb_3 (a), $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_y$ (b) i $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Bi_y$ (c) oraz zdjęcia tych stopów po litowaniu (d, e, f) i sodowaniu (g, h, i)

W celu szczegółowej analizy strukturalnej i potwierdzenia, że uzyskane fazy są maksymalnie nieuporządkowane i charakteryzują się wysoką entropią (MD-HEIP), przeprowadzono dokładne, precyzyjne badanie strukturalne przy użyciu metod rentgenowskich monokryształów. Wybrano dwa monokryształy ze stopów syntetyzowanych termicznie i homogenizowanych $Y_{4,5}Pr_{0,5}Sb_{2,5}Sn_{0,5}Li$ i $Y_{4,5}Pr_{0,5}Sb_{2,5}Sn_{0,5}Na$ i wykorzystano je do pełnego określenia struktury kryształu. Wstępne badania rentgenowskie wykazały, że wszystkie monokryształy mają tę samą strukturę heksagonalną z typem Hf_5CuSn_3 , która jest wariantem typu Mn_5Si_3 , w którym krystalizuje dwuskładnikowa faza Y_5Sb_3 . Ponieważ fazy te są wieloskładnikowe, ważne było dokładniejsze określenie rozkładu atomów w pozycjach krystalograficznych. Informacje o uzyskanych wynikach strukturalnych podsumowano w tabeli 12. Współrzędne ułamkowe atomowe i parametry przemieszczenia dla $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_yLi$ i $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_yNa$ przedstawiono w tabeli 13. Szczegółowe udokładnienia strukturalne pokazują, że lit i sód można wprowadzać do luk oktaedrycznych.

Tabela 12 Dane krystalograficzne dla monokryształów $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_yLi$ i $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_yNa$ oraz szczegóły doświadczalne określania struktury

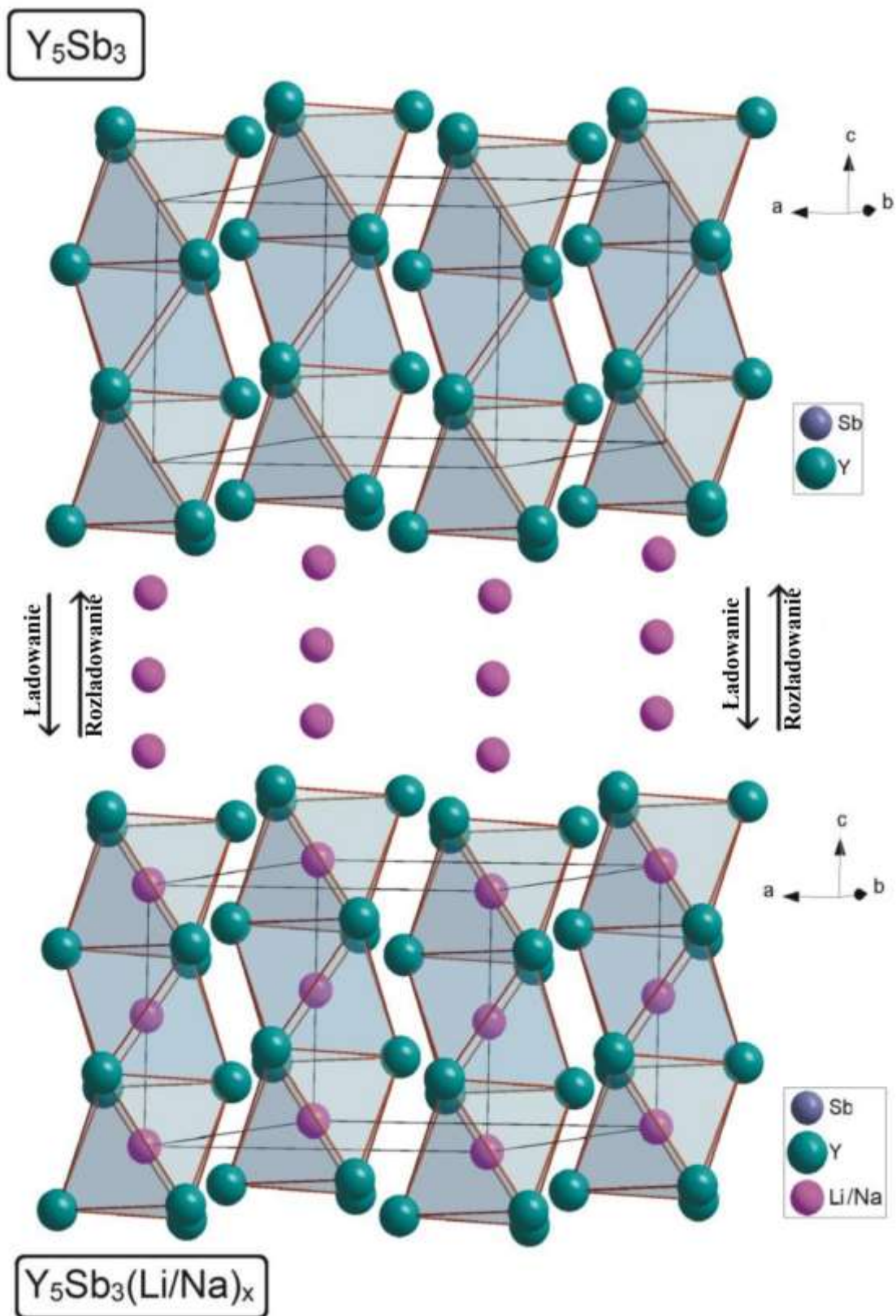
Faza krystalograficzna:	$Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_yLi$	$Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_yNa$
Wzór	$Y_{4,5}Pr_{0,5}Sb_{2,5}Sn_{0,5}Li$	$Y_{4,5}Pr_{0,5}Sb_{2,5}Sn_{0,5}Na$
Typ struktury	Hf_5CuSn_3	Hf_5CuSn_3
Masa molowa (g/mol)	841,22	857,27
Grupa przestrzenna	$P63/mcm$	$P63/mcm$
Symbol Pearsona	hP18	hP18
Wymiary kryształu (mm ³)	0,04x0,05x0,09	0,03x0,04x0,08
Wymiary komórki elementarnej:		
$a, \text{Å}$	9,0614(1)	9,0978(1)
$c, \text{Å}$	6,6192(1)	6,6599(1)
$V, \text{Å}^3$	470,68(1)	477,39(1)
Obliczona gęstość ($D_{\text{oblicz.}}$, $g \cdot \text{cm}^{-3}$)	5,935	5,964
Współczynnik absorpcji (μ , mm^{-1})	38,203	37,714
Tryb skanowania	ω	ω
Zakres Theta zbierania danych	2,60 – 26,69	2,59 – 26,31
$F(000)$	721	737
Zakres $h k l$	$-11 \leq h \leq 11,$ $-11 \leq k \leq 11,$ $-7 \leq l \leq 7$	$-11 \leq h \leq 11,$ $-11 \leq k \leq 11,$ $-7 \leq l \leq 7$
Całkowita liczba refleksów	1544	1522
Refleksy $I > 2\sigma(I)$	190 ($R_{\text{sigma}} = 0,0114$)	189 ($R_{\text{sigma}} = 0,0180$)
Dane / parametry	190/12	189/13
Wartość dopasowania F2	1,144	1,169
Końcowy indeks R. [$I >$ $2\sigma(I)$]	R1 = 0,0341	R1 = 0,0476
	wR2 = 0,0936	wR2 = 0,1296
Największa różnica refleks / luka ($e/\text{Å}^3$)	2.204 / -1,901	2,622 / -1,981

Tabela 13 Uławkowe współrzędne atomowe i parametry przemieszczenia dla $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_yLi$ i $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_yNa$ (\AA^2)

Atom	Site	x/a	y/b	z/c	U_{iso}/U_{eq}	Occ. (<1)
$Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_yLi$						
Y1	6g	0,2696(2)	0,2696(2)	1/4	0,0233(6)	0,80
Pr1	6g	0,2696(2)	0,2696(2)	1/4	0,0233(6)	0,20
Y2	4d	2/3	1/3	0	0,0180(6)	0,88
Pr2	4d	2/3	1/3	0	0,0180(6)	0,12
Sb1	6g	0,63128(12)	0,63128(12)	1/4	0,0084(5)	0,80
Sn1	6g	0,63128(12)	0,63128(12)	1/4	0,0084(5)	0,20
Li1	2b	0	0	0	0,002	1,00
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Y1	0,0224(7)	0,0224(7)	0,0256(11)	0,0116(8)	0	0
Pr1	0,0224(7)	0,0224(7)	0,0256(11)	0,0116(8)	0	0
Y2	0,0171(7)	0,0171(7)	0,0196(13)	0,0086(3)	0	0
Pr2	0,0171(7)	0,0171(7)	0,0196(13)	0,0086(3)	0	0
Sb1	0,0078(5)	0,0078(5)	0,0110(7)	0,0049(5)	0	0
Sn1	0,0078(5)	0,0078(5)	0,0110(7)	0,0049(5)	0	0
$Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_yNa$						
Y1	6g	0,2704(3)	0,2704(3)	1/4	0,0261(9)	0,80
Pr1	6g	0,2704(3)	0,2704(3)	1/4	0,0261(9)	0,20
Y2	4d	2/3	1/3	0	0,0261(10)	0,76
Pr2	4d	2/3	1/3	0	0,0261(10)	0,24
Sb1	6g	0,63151(18)	0,63151(18)	1/4	0,0113(8)	0,80
Sn1	6g	0,63151(18)	0,63151(18)	1/4	0,0113(8)	0,20
Na1	2b	0	0	0	0,008	0,98
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Y1	0,0267(12)	0,0267(12)	0,0280(16)	0,0152(12)	0	0
Pr1	0,0267(12)	0,0267(12)	0,0280(16)	0,0152(12)	0	0
Y2	0,0241(11)	0,0241(11)	0,031(2)	0,0121(6)	0	0
Pr2	0,0241(11)	0,0241(11)	0,031(2)	0,0121(6)	0	0
Sb1	0,0102(9)	0,0102(9)	0,0140(11)	0,0053(7)	0	0
PB1	0,0102(9)	0,0102(9)	0,0140(11)	0,0053(7)	0	0

U_{eq} definiuje się jako jedną trzecią śladu ortogonalizowanego tensora U_{ij} . Wykładnik anizotropowego współczynnika przemieszczenia ma postać: $U_{ij} = -2\pi^2 [(h^2a^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$. $U_{13} = U_{23} = 0$

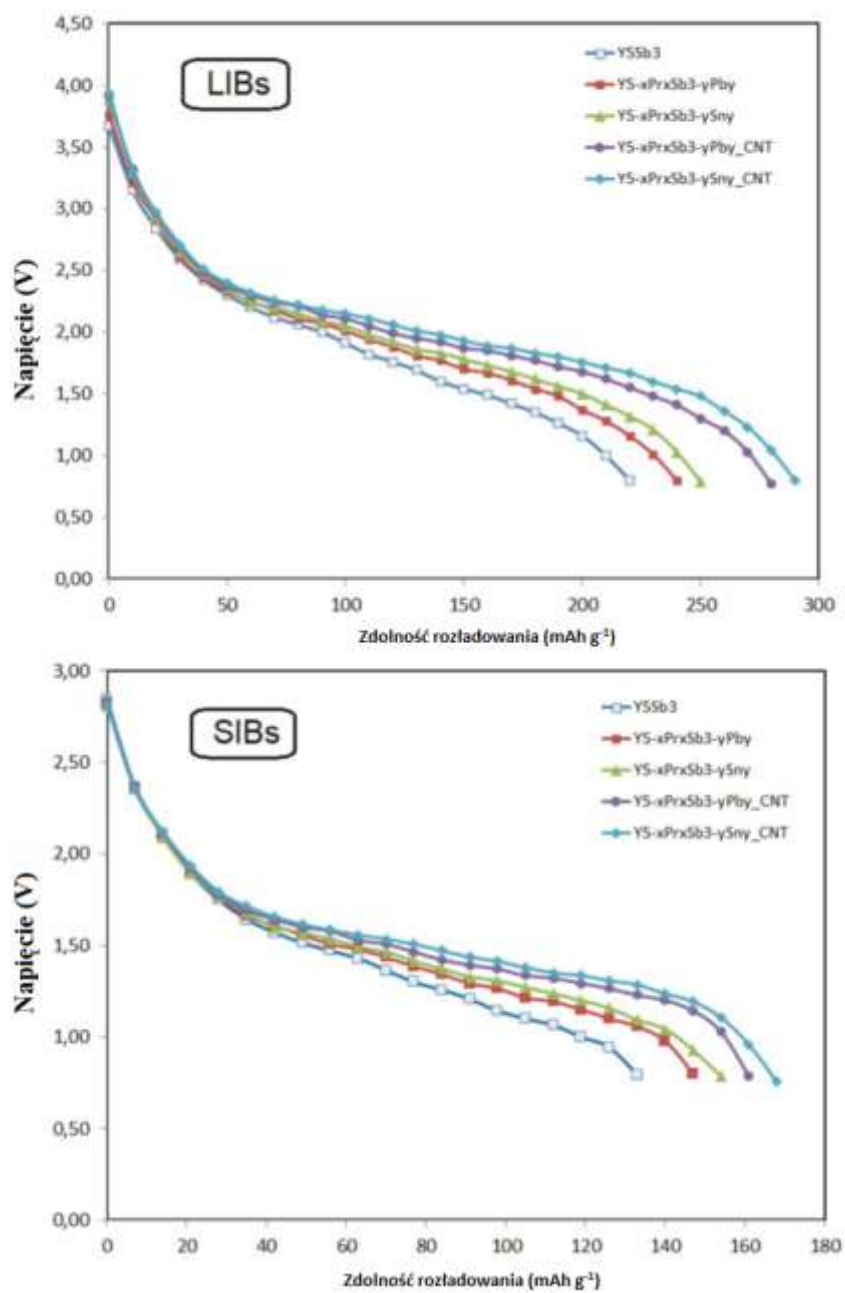
Strukturalna cecha tych faz oparta na możliwości interkalowania/deinsercji atomów litu i sodu w lukach oktaedrycznych skłoniła nas do zbadania możliwości przeprowadzenia tych procesów metodami elektrochemicznymi. Wprowadzenie atomów litu lub sodu znacznie zwiększa objętość komórki elementarnej, w większym stopniu w sieci krystalicznej c, ponieważ w tym kierunku oktaedr bardziej rozszerza się podczas wstawiania atomów (rys. 54). Przy wstawieniu Li do oktaedru, objętość komórki elementarnej wzrasta o $4,65 \text{ \AA}^3$, a po wstawieniu atomów sodu zachodzą jeszcze większe zmiany, aż do $11,36 \text{ \AA}^3$.



Rys. 54. Schemat wstawiania atomów litu lub sodu w oktaedryczne luki przestrzenne

Analiza elektrochemiczna

Po kilku początkowych cyklach litowania/delitowania elektrochemicznego oraz sodowania/desodowania wyciętych ze stopu elektrod pastylkowych zaobserwowano ich amorfizację (rys. 53 d-i) oraz nieznaczny spadek pojemności. Po 5-8 cyklach aktywacji elektrody ustabilizowały się i mogły dalej pracować przez wiele cykli bez znaczącej utraty pojemności. Nie ma znaczących różnic w przypadku stosowania elektrod, które zostały wykonane przez prasowanie proszków z pokruszonych stopów. Należy zwrócić uwagę, że elektrody z uporządkowanej dwuskładnikowej fazy Y_5Sb_3 mają pojemność w zakresie $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (dla baterii litowo-jonowych - LIB) i $120 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (dla baterii sodowo-jonowych - SIBs) (rys. 55). Zastosowanie elektrod z maksymalnie nieuporządkowanych faz (MD) o prawie 10% zwiększa pojemność rozładowania zarówno dla LIB, jak i SIB. Co więcej, nieco wyższe wartości pojemności mają elektrody, w których atomy Sb są zastąpione przez Sn, w porównaniu z elektrodami, w których Sb są zastąpione atomami Pb.

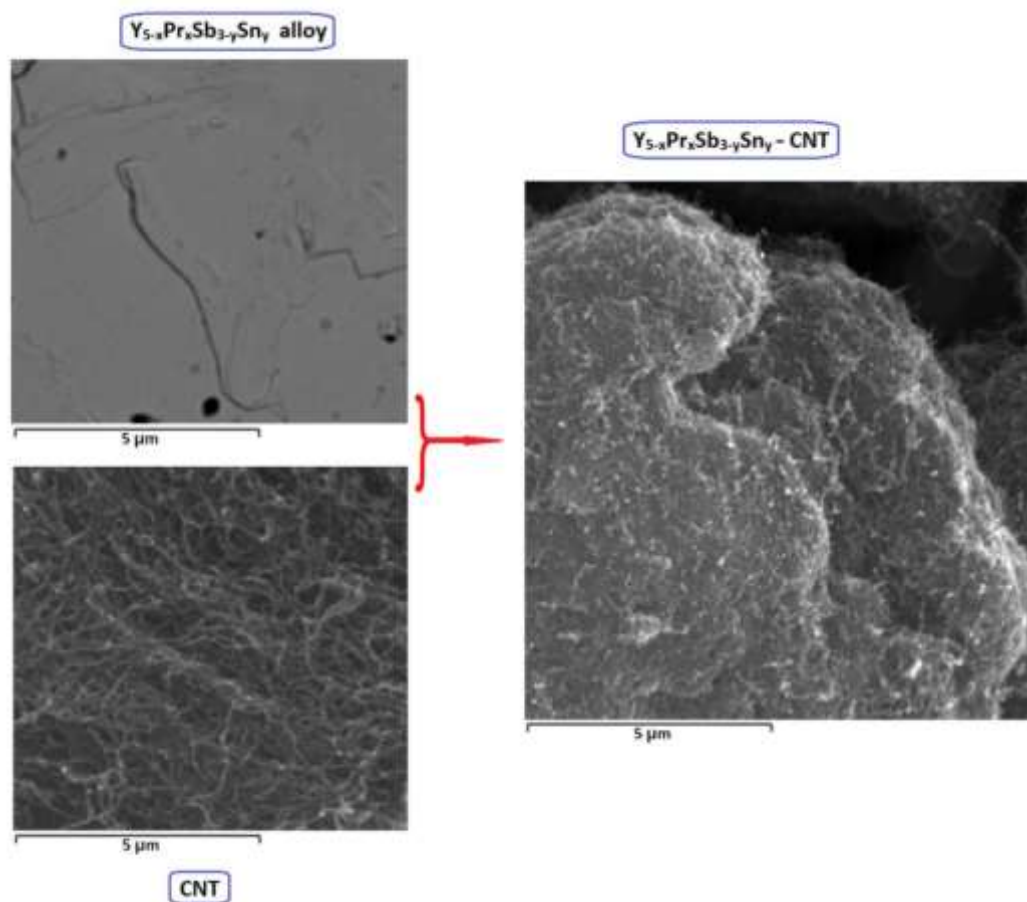


Rys. 55. Krzywa rozładowania galwanostaticznego dla LIB (u góry) i SIB (u dołu)

Modyfikacja elektrod nanorurkami węglowymi

Kolejnym ważnym etapem była modyfikacja elektrod nanorurkami węglowymi w celu zwiększenia ich pojemności i poprawy stabilności cyklicznej. Ta modyfikacja została przeprowadzona dla fazy maksymalnie nieuporządkowanej (MD) $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_y$ i $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Pb_y$. Do stopów dodawano różne ilości CNT, a mianowicie 5% wag., 10% wag. i 15% wag., a następnie mieszano, prasowano i spiekano. Rys. 56 przedstawia

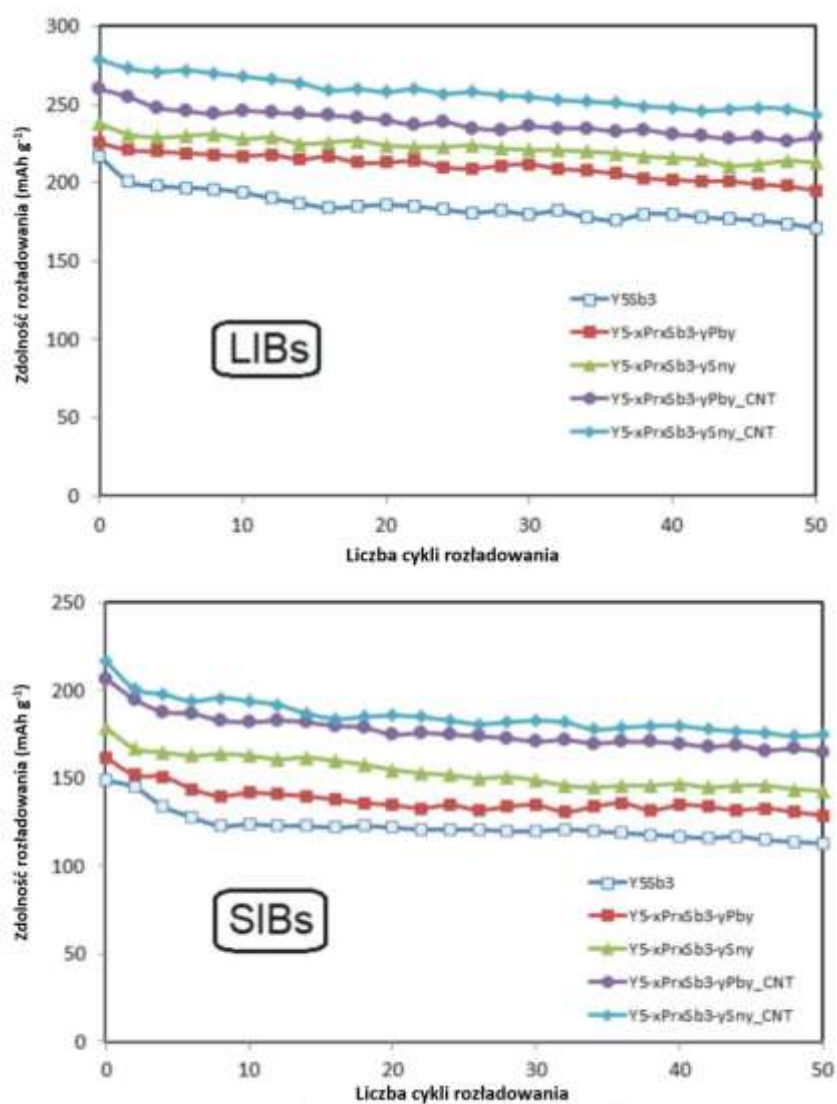
zdjęcie SEM wyjściowego stopu, nanorurek i produktu ich spiekania. Widać, że nanorurki owijają ziarna stopu wypełniając przestrzeń międzykrystaliczną.



Rys. 56 Obrazy SEM początkowego stopu $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_y$, CNT i zmodyfikowanego $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_y$ -CNT po spiekaniu.

Badania elektrochemiczne wykazały, że optymalna ilość CNT to 10% wag. Modyfikacja stopów za pomocą nanorurek węglowych pozwoliła na znaczne zwiększenie zdolności rozładowczych obu typów baterii jako LIB i SIB (rys. 55). Modyfikacja stopów $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ ($M = Sn, Pb$) nanorurkami węglowymi pozwoliła znacząco zwiększyć pojemność rozładowczą obu typów baterii, która sięga $280 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (dla LIB) i $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (dla SIB). Te maksymalne wydajności dotyczą elektrod ze stopu $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_y$, w których antymon jest częściowo zastąpiony cyną. W przypadku stopów $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Pb_y$, w których antymon zastąpiono ołowiem, pojemności te są nieco mniejsze i wynoszą odpowiednio $270 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (dla LIB) i $155 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (dla SIB). W przypadku stopów $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Pb_y$, w których antymon zastąpiono ołowiem, pojemności te są nieco mniejsze i wynoszą odpowiednio $270 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (dla LIB) i $155 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (dla SIB). Z badania stabilności cyklicznej wynika,

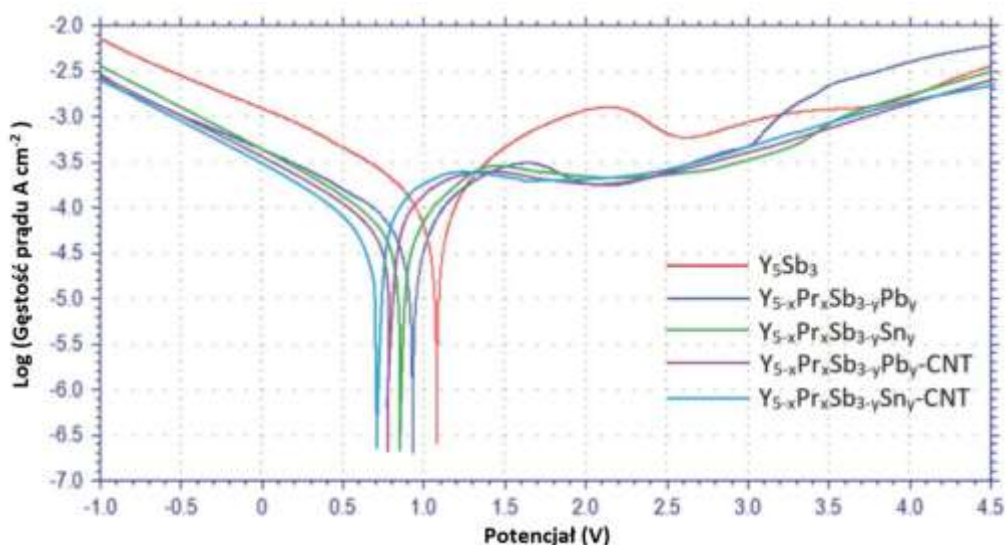
że dla elektrod modyfikowanych CNT po 50 cyklach ładowania-rozładowania pojemność spada nie więcej niż o 8% (rys. 57).



Rys. 57. Zależność pojemności do liczby cykli badanych stopów dla LIB (u góry) i SIB (u dołu).

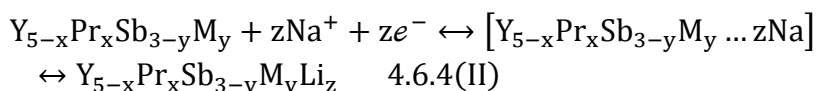
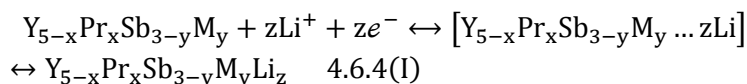
Analiza potencjodynamicznych krzywych polaryzacji (rys. 58) pokazuje, że badane elektrody Y_5Sb_3 , $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ ($M = Sn, Pb$) i $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ ($M = Sn, Pb$)-CNT pasywują w węglanie etylenu / węglanie dimetylu na bazie elektrolitu $LiPF_6$, roztwór elektrolitu i zakres ich pasywacji wynosi od +1,07 V do +0,70 V. Potencjał korozji elektrody (E_{kor}) jest równy +1,07 V dla Y_5Sb_3 i przesunięty na +0,97 V dla $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Pb_y$ i +0,84 V dla $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_y$. Dla elektrod CNT $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Pb_y$ -CNT i $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_y$ -CNT przesunięcie E_{kor} jest odpowiednio do +0,77 V i +0,70 V.

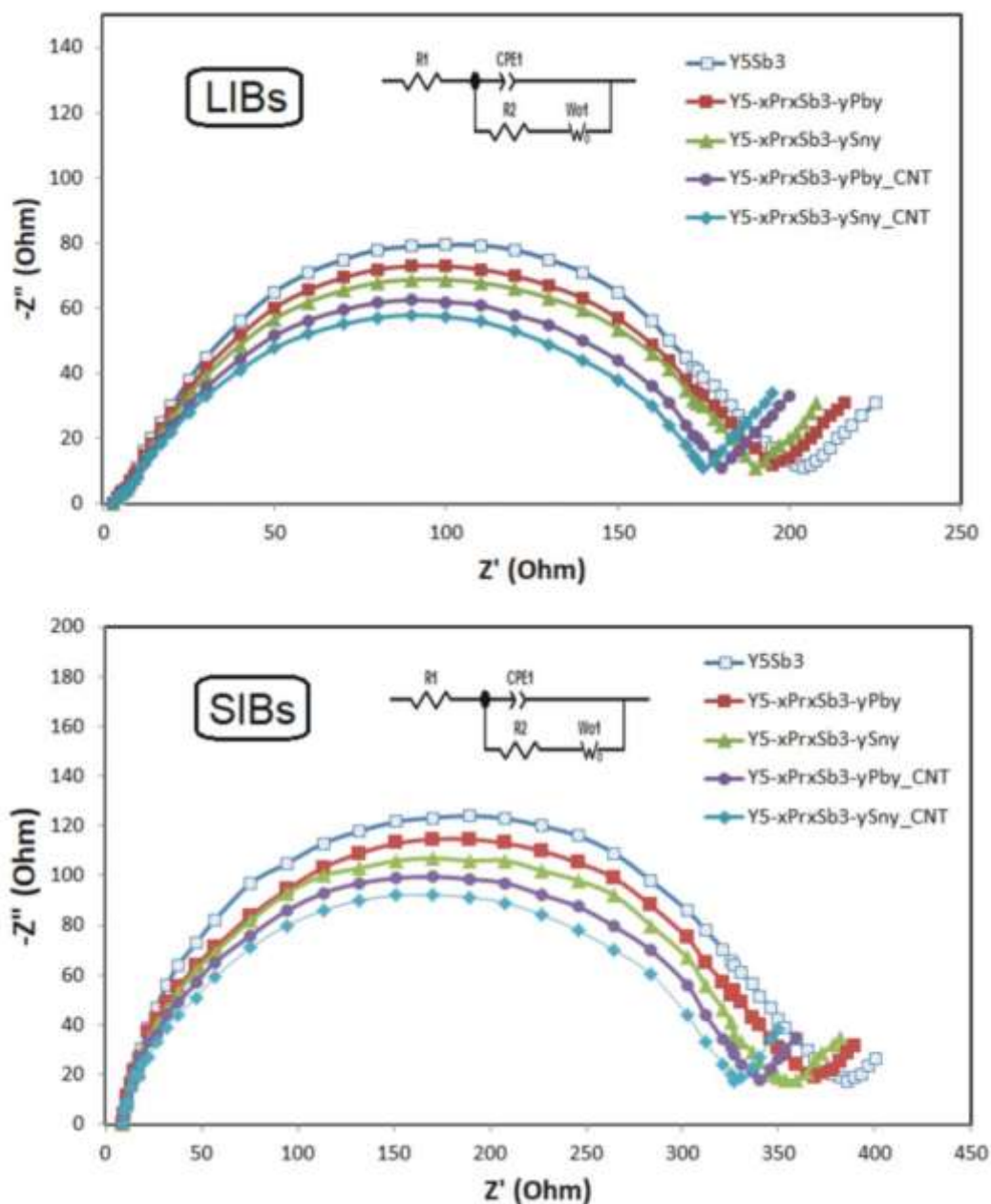
Przesunięcia te wskazują na wzrost odporności na korozję w roztworze elektrolitu, co powoduje wyższą pojemność właściwą i lepszą stabilność cykliczną.



Rys. 58. Krzywe polaryzacji potencjokinetycznej badanych stopów LIB.

Rys. 59 przedstawia widma impedancji elektrochemicznej (EIS) elektrod Y_5Sb_3 , $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ ($M = Sn, Pb$) i $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y-CNT$ ($M = Sn, Pb$) zarówno dla baterii typu LIB, jak i SIB. Wgłębione półkole przypisuje się rezystancji przeniesienia ładunku (R_{ct}). Jak pokazano na rys. 59 dla baterii LIB, średnice półkoli elektrod $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y-CNT$ ($M = Sn, Pb$) są mniejsze niż w przypadku Y_5Sb_3 i $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$, co pokazuje, że przenoszenie ładunku jest ułatwione dla zmodyfikowanej elektrody. Jak pokazano na rys. 59 dla LIB, średnice półkoli elektrod $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y-CNT$ ($M = Sn, Pb$) są mniejsze niż w przypadku Y_5Sb_3 i $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$, co pokazuje, że przejście z przeniesieniem ładunku (przejście CT) jest ułatwione dla zmodyfikowanej elektrody. Podobne zachowanie tych elektrod obserwuje się dla baterii typu SIB, ale większe wartości rezystancji wskazują, że procesy przenoszenia ładunku w tym układzie są trudniejsze. Elektrochemiczne litowanie i sodowanie fazy $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ można zapisać odpowiednio jako:





Rys. 59. Spektroskopia impedancji elektrochemicznej badanych stopów dla LIB (górną) i SIB (dół). Dane EIS analizowane przez dopasowanie do równoważnego obwodu elektrycznego (wstawka).

Dodanie nanorurek węglowych, które wypełniają przestrzeń międzykrystaliczną podczas spiekania poprawia przewodnictwo w elektrodzie, poprawiając w ten sposób pojemność poprzez łączenie i utrzymywanie większej liczby ścieżek przewodzenia elektronów między materiałem aktywnym a kolektorem prądu. Tym samym zwiększają się specyficzne pojemności i stabilność cyklu elektrod.

4.2.5. Podsumowanie

Maksymalnie nieuporządkowane fazy $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ ($M = Sn, Pb$) o stabilnej heksagonalnej strukturze typu Mn_5Si_3 zostały przygotowane i zbadane jako materiały anodowe do akumulatorów typu LIB i SIB. Podczas elektrochemicznego litowania i sodowania powstają struktury $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_yLi_z$ i $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_yNa_z$ o maksymalnie nieuporządkowanej - międzymetalicznej fazie o wysokiej entropii (MD-HEIP), gdzie obserwuje się interkalowanie Li/Na do ośmiościennych luk w strukturze.

Nanorurki węglowe (CNT) to skuteczny dodatek poprawiający stabilność cykli anod $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ ($M = Sn, Pb$) w akumulatorach litowo-jonowych (LIB) i sodowo-jonowych (SIB). Modyfikacja stopów $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ ($M = Sn, Pb$) poprzez nieuporządkowanie struktury i dodatki nanorurek węglowych (CNT) pozwoliła znacznie zwiększyć pojemność obu typów akumulatorów, która odpowiednio osiąga: $280 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ dla LIB i $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ dla SIB. Elektroda modyfikowana CNT wykazuje również wyższą odporność na korozję w roztworach elektrolitu, co w rezultacie zwiększa żywotność akumulatora.

4.3. Układ $\text{Li}_12\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{Al}$

Stopy litu i magnezu oraz związki międzymetaliczne posiadają szereg właściwości, czyniących je atrakcyjnymi do wytwarzania produktów, które mogą być szeroko wykorzystywane w inżynierii materiałowej, zwłaszcza jako materiały do magazynowania energii i materiałów nadprzewodzących [109, 110]. Innowacyjne materiały opracowane na bazie metali lekkich, takich jak Mg i Li, są obiecującymi kandydatami na potencjalne lekkie materiały magazynujące wodór [111-114] oraz baterie Li- lub Mg-ion [115-117], a superlekkie związki międzymetaliczne w postaci trójskładnikowego układu Mg-Li-Si są postrzegane jako potencjalne materiały służące do magazynowania wodoru, głównie z uwagi na jego wysoką pochłanianność wynoszącą do 8,8% wag. [118]. Właściwości trójskładnikowego układu Mg-Li-Al zostały zbadane eksperymentalnie i obliczone teoretycznie na podstawie rozważań termodynamicznych. Wodorek magnezu $\text{LiMg}(\text{AlH}_4)_3$ można uzyskać syntetyzując MgCl_2 , LiAlH_4 i NaAlH_4 w eterze [119] lub poprzez mielenie w młynie kulowym mieszaniny $\text{LiAlH}_4 / \text{MgCl}_2$ [120]. Wodorek ten ma pojemność magazynowania wodoru na poziomie 7,8–8,2% wag., w zależności od powstających produktów rozkładu. Desorpcja w temperaturze 100°C spowodowała powstanie pośredniego Al i H_2 z fazy wodorkowej LiMgAlH_6 . Poniżej 150°C LiMgAlH_6 rozkłada się na MgH_2 , LiH, Al i H_2 . W przypadku czteroskładnikowego układu Li-Mg-Si-Al zbadano wybrane stopy bogate w Al [121] pod kątem ich właściwości mechanicznych. Ze względu na objętość pracy w poniższym rozdziale przedstawiono wyniki badań dotyczących magazynowania wodoru stopu bogatego w lit z układu Li-Mg-Si-Al., co jest myślą przewodnią tej rozprawy. Szczegółowe wyniki badań właściwości strukturalnych wraz z danymi krystalograficznymi znajdują się w pracy Pavlyuk V., Ciesielski W., Kulawik D., Pavlyuk N., Dmytriv G., Structural and enhanced hydrogen storage properties of the $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{Al}$ phase; Acta Crystallographica Section C; Volume 77; Part 5; May 2021; Pages 227-234.

4.3.1. Synteza i krystalizacja

Czteroskładnikowy stop $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{Al}$ otrzymano w wyniku syntezy następujących czystych pierwiastków: Li (Aldrich, 99,9%), Mg (Aldrich, kawałki dendrytyczne, oczyszczone metodą destylacji, 99,99% metale śladowe), Si (Merck, proszek, 60 mesh, 99,998% na bazie metali śladowych) i Al (Aldrich, 99,9%). Kawałki czystych metali i proszków o następujących ilościach stechiometrycznych (w% jako $\text{Li}_{63}\text{Mg}_{16}\text{Si}_{16}\text{Al}_5$) zmieszano, sprasowano w tabletkę i umieszczono w tyglu tantalowym w komorze rękawicowej w atmosferze argonu.

W przypadku syntezy stopu przeprowadzono następującą obróbkę cieplną:

- (1) nagrzewanie do $T = 850^\circ\text{C}$ (szybkość = $5^\circ\text{C} / \text{min}$);
- (2) czas stabilizacji (10 min);
- (3) schłodzenie do 350°C (szybkość = $0,1^\circ\text{C} / \text{min}$);
- (4) schłodzenie do temperatury pokojowej (piec został wyłączony).

Dzięki zastosowaniu tej obróbki możliwym stało się oddzielenie próbki od pojemnika tantalowego, nie uzyskując przy tym reakcji ubocznej stopu z tygłem. Wybrane warunki syntezy pozwoliły na uzyskanie jednofazowego i jednorodnego stopu. Ponadto powolne chłodzenie stopu (szybkość = $0,1^\circ\text{C} / \text{min}$) doprowadziło do powstania dobrej jakości monokryształów nadających się do badań strukturalnych. W celu potwierdzenia składu otrzymanego związku zastosowano dodatkowe metody, takie jak fotometria płomieniowa i oznaczanie gęstości objętościowej. Zawartość litu w stopie $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{Al}$ została określona doświadczalnie jako 62,7% za pomocą fotometru płomieniowego Flapho-4 (Carl Zeiss Jena) z filtrem interferencyjnym (671nm).

Dane kryształów i szczegóły uściślenia struktury zostały zebrane w Tabeli 14. Szczegółowe omówienie struktury układu zgodnie z tym, co napisałem wcześniej znajduje się w publikacji *Structural and enhanced hydrogen storage properties of the $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{Al}$ phase* [122] m.in. mojego współautorstwa. Strukturę tytułowej fazy rozwiązano zbadano przy wykorzystaniu metod bezpośrednich za pomocą programu SHELXS2014/7 (Sheldrick, 2008), natomiast udokładnianie struktury przeprowadzono za pomocą programu SHELXL2014/7 (Sheldrick, 2015).

Tabela 14 Dane kryształu $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{Al}$ [122]

Wzór chemiczny	$\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{Al}$
M_r	89,16
System kryształów, grupa przestrzenna	Regularny, I43d
Temperatura (K)	293
a (Å)	10,7338 (9)
V (Å ³)	1236,7 (3)
Z	12
Rodzaj promieniowania	Mo K α
μ (mm ⁻¹)	0,54
Rozmiar kryształu (mm)	0,05 x 0,03 x 0,02
Zgromadzone dane	
Dyfraktometr	Oxford Diffraction Xcalibur3 CCD
Korekta absorpcji	Analytical (CrysAlis RED; Oxford Diffraction, 2008)
Tmin, Tmax	0,945; 0,989
Liczba mierzonych, niezależnych i zaobserwowano odbicia [$I > 2 \sigma(I)$]	2454, 230, 217
R_{int}	0,056
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0,642

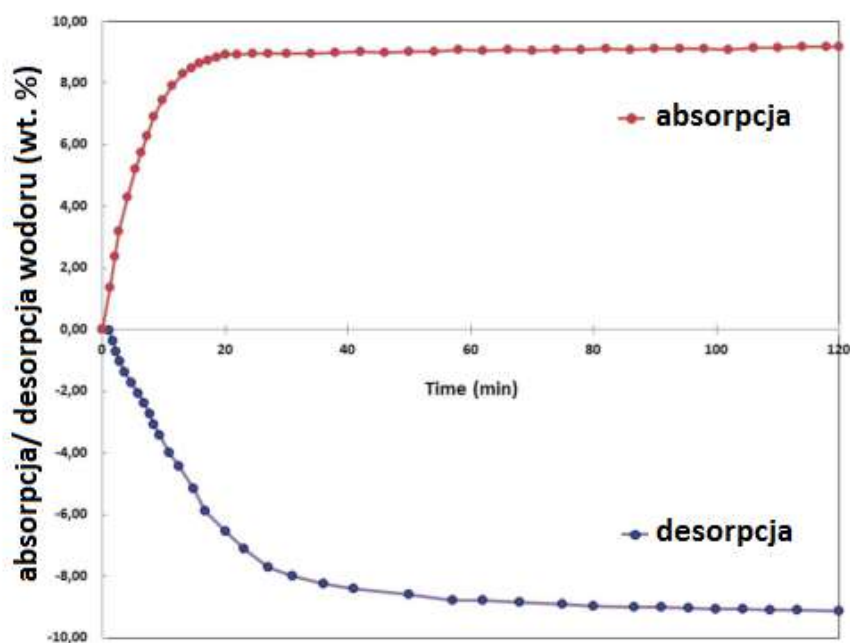
4.3.2. Nawodorowanie

Pomiary absorpcji i desorpcji wodoru dla stopu $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{Al}$ wykonano za pomocą stanowiska pomiarów sorpcyjnych wodoru IMI-COR (Hiden Isochema). Zastosowano metodę Sievertsa do ciśnienia 20 bar w zakresie temperatur od 350°C do 420°C.

4.3.3. Wyniki

Nowy czteroskładnikowy układ $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{Al}$ został po raz pierwszy określony podczas systematycznego badania bogatej w Li części układu Li-Mg-Si-Al. Z próbki $\text{Li}_{63}\text{Mg}_{16}\text{Si}_{16}\text{Al}_5$ wybrano monokryształ, a jego strukturę krystaliczną określono metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Początkowe wyniki rentgenowskie wykazały izostrukturę związku z fazą trójskładnikową $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4$, której strukturę wcześniej zbadano metodą proszkową promieni rentgenowskich [123]. Porównanie wymiarów komórek elementarnych fazy trójskładnikowej i czteroskładnikowej wykazało, że są one odmienne, a mianowicie $a=10,688 \text{ \AA}$ (dla $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4$) i $a=10,7338 \text{ \AA}$ (dla $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{Al}$). Faza trójskładnikowa jest uporządkowaną nadstrukturą typu $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ [124], której strukturę również badano metodą proszkową promieniowania rentgenowskiego.

Przeprowadzeniu analizy związku w kolejnym etapie zbadano właściwości sorpcyjne wodoru badanego układu. Rysunek 60 przedstawia cykle absorpcji i desorpcji przy 623K dla $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{Al}$. Z otrzymanych danych wynika, że absorpcja jest szybsza w porównaniu z desorpcją. Pierwszy cykl absorpcji wykazuje szybkie absorbowanie wodoru, które trwa ponad 20 minut, natomiast w przypadku desorpcji, pełna desorpcja trwa około 50 minut. Materiał ma całkowitą zdolność desorpcji ponad 9% wag.



Rys. 60. Krzywe absorpcji wodoru (kolor czerwony) i desorpcji (kolor niebieski) dla stopu $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{Al}$ w stałej objętości przy 623 K.

Wodorek $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{Al-H}$ charakteryzuje się bardzo dobrą odwracalnością, a reakcję nawodorowania / odwodornienia można zapisać jako:



Znane są także pokrewne, struktury wodoroków opisane w literaturze [125-128].

Produkty reakcji nawodorowania potwierdzono metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na wzrost objętości komórki jednostkowej dla fazy Mg_2Si z $254,60 \text{ \AA}^3$ do $256,67 \text{ \AA}^3$ po nawodorowaniu, co wskazuje na absorpcję wodoru.

4.3.4. Podsumowanie

Właściwości trójskładnikowego układu Mg–Li–Al zostały zbadane eksperymentalnie i obliczone teoretycznie na podstawie rozważań termodynamicznych. Po określeniu struktury i przeprowadzeniu analizy związku właściwości sorpcyjnych wodoru – przebieg absorpcji i desorpcji przy 623K dla $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{Al}$ ilustruje, że absorpcja jest szybsza w porównaniu z desorpcją. Pierwszy cykl absorpcji wykazuje szybkie absorbowanie wodoru, które trwa ponad 20 minut, natomiast w przypadku desorpcji, pełna desorpcja trwa około 50 minut. Materiał ma całkowitą zdolność desorpcji nieco ponad 9% wag.

4.4. Układ $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y$ ($x=y=0.48$ $\text{Li}_{63}\text{Mg}_{16}\text{Si}_{16}\text{Sn}_5$)

W ostatnich dziesięcioleciach intensywnie badano dwie duże grupy wodorków litu i magnezu, a mianowicie wodorki stopów i kompleksy wodorków [53, 112 129-133]. Związki międzymetaliczne na bazie litu mają odwracalną zdolność magazynowania wodoru wynoszącą w przybliżeniu 6,0% wag. Na przykład układy $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ i $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ magazynują wodór odpowiednio w ilości 4,1 i 7,0% wag. [134]. Związki międzymetaliczne na bazie magnezu mają pojemność wodoru $<7\%$ wag. H_2 . Na przykład Mg_2Ni jest stopem magazynującym wodór o większej masowej zawartości wodoru niż 3,6% wag. [130]. Międzymetaliczne związki magnezu, które zawierają takie pierwiastki jak Al, Si i inne pierwiastki p- elektronowe, również mogą magazynować wodór. Dla fazy Mg_2SiH_x w literaturze istnieją sprzeczne dane dotyczące tworzenia się takich wodorków. Paskevicius i in. wykazali, że Mg_2Si tworzy wodorek o zawartości do 4,82% wag. H_2 [135]. Według Janot i wsp. związek międzymetaliczny Mg_2Si nie może absorbować wodoru [136]. Alternatywą dla związków międzymetalicznych Mg jest stosowanie stopów Mg w roztworze stałym. Zhong i in. podali, że Mg w roztworze stałym miał obniżoną entalpię reakcji w porównaniu z czystym Mg [137].

Wodorki kompleksów mają większą pojemność wodoru ($> 7\%$ wag.) niż stopy, ale generalnie mają wyższą temperaturę desorpcji wodoru a procesy te nie są odwracalne. Na przykład $\text{LiMg}(\text{AlH}_4)_3$ ma zawartość wodoru 9,7% wagowych H_2 . $\text{LiMg}(\text{AlH}_4)_3$ poniżej 150°C dysocjuje termicznie w dwóch etapach, poprzez LiMgAlH_6 jako półprodukt, uwalniając w przybliżeniu 7,0% wag. H_2 [138]. LiMgAlH_6 poniżej 100°C rozkłada się na LiH , MgH_2 i Al. Superlekkie związki międzymetaliczne z trójskładnikowego układu Mg-Li-Si są obiecującymi materiałami magazynującymi wodór, które pochłaniają ponad 8% wagowych wodoru [118].

Poprawa właściwości sorpcyjnych wodoru może wynikać z wprowadzenia dodatków aktywujących. W ostatnich badaniach Yao i wsp. wykazali, że katalityczne działanie połączonych metali przejściowych, takich jak Fe i Ti z nanorurkami węglowymi (CNT) jako mieszanymi domieszkami, prowadzi do znacznej poprawy magazynowania wodoru w nanostrukturalnym magnezu [139,140]. Dodatek kompozytowy $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ zastosowano w celu przyspieszenia szybkości absorpcji / desorpcji wodoru stopu Mg_2Ni [142].

W rozdziale przedstawiono uzyskane wyniki dotyczące właściwości strukturalnych i magazynowania wodoru fazy $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y$ ($x = y = 0,48$) po modyfikacji kompozytami $\text{Li}_x\text{ZnO} / \text{La}_2\text{O}_3\text{-CNT}$.

4.4.1. Synteza

Czteroskładnikowy stop $\text{Li}_{63}\text{Mg}_{16}\text{Si}_{16}\text{Sn}_5$ (skład w% at.) przygotowano przez indukcyjne stopienie kawałków czystych metali, które zmieszano, sprasowano w tabletkę i umieszczono w tyglu tantalowym w komorze rękawicowej w atmosferze argonu. Czystość pierwiastków to: Li (Aldrich, 99,9%), Mg (Aldrich, kawałki dendrytyczne oczyszczone przez destylację, 99,99% na bazie metali śladowych), Si (Merck, proszek, -60 mesh, 99,998% na bazie metali śladowych) i Sn (Aldrich, 99,99%). Syntezę stopu przeprowadzono w następującej obróbce termicznej:

- (1) nagrzewanie do $T = 900^\circ\text{C}$ (szybkość = $5^\circ\text{C} / \text{min}$);
- (2) czas stabilizacji temperatury (10 min);
- (3) schłodzenie do 300°C (szybkość = $0,1^\circ\text{C} / \text{min}$);
- (4) schłodzenie do temperatury pokojowej (piec został wyłączony).

Po tej obróbce próbkę można było łatwo oddzielić od pojemnika tantalowego. Nie zaobserwowano żadnej reakcji ubocznej stopu z tygłem. Zastosowane warunki syntezy pozwoliły na uzyskanie jednofazowego i jednorodnego stopu. Ponadto powolne chłodzenie stopu (szybkość = $0,1^\circ\text{C} / \text{min}$) doprowadziło do powstania dobrej jakości monokryształów nadających się do badań strukturalnych.

Zawartość litu w stopie $\text{Li}_{63}\text{Mg}_{16}\text{Si}_{16}\text{Sn}_5$ została określona doświadczalnie jako 62,5(5)% (26,3(5)% wag. za pomocą fotometru płomieniowego Flapho-4 (Carl Zeiss Jena) z filtrem interferencyjnym (671 nm). Pomiary absorpcji i desorpcji wodoru dla stopu $\text{Li}_{63}\text{Mg}_{16}\text{Si}_{16}\text{Sn}_5$ wykonano za pomocą manometrycznego analizatora magazynowania wodoru IMI-COR (Hiden Isochema). Zastosowano metodę Sievertsa do ciśnienia 20 bar w zakresie temperatur od 350°C do 430°C . Początkowy stopi produkt reakcji po nawodorowaniu w stanie sproszkowanym napełniono oddzielnie do kapilary o średnicy 0,3 mm i zamknięto kapilary. Dyfrakcje rentgenowską (XRD) przeprowadzono na dyfraktometrze Stoe Stadi-P (promieniowanie $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$) w trybie Debye-Scherrera (kąty dyfrakcji 2θ od 7 do 93° z krokiem $0,01^\circ$).

W celu identyfikacji faz, eksperymentalne wzory proszków porównano z obliczonymi dla znanych związków, początkowe modele struktur z literatury lub

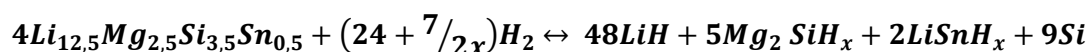
struktury monokrystaliczne zostały zoptymalizowane (udoskonalone) przy użyciu FullProf [142].

4.4.2. Identyfikacja określenie struktury faz

Zgodnie z wykonaną rentgenowską analizą fazową, przygotowana próbka $\text{Li}_{63}\text{Mg}_{16}\text{Si}_{16}\text{Sn}_5$ jest jednofazowa i zawiera fazę regularną (sześcienną) o strukturze $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$. Do szczegółowej analizy struktury w celu ustalenia rozmieszczenia atomów w pozycjach krystalograficznych wykorzystano metodę rentgenowską monokryształu. Uporządkowana nadstruktura typu $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ jest trójskładnikową fazą $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4$ ($a = 10,688\text{Å}$), którą opisali wcześniej Pavlyuk i Bodak [143]. Udoskonalony wymiar komórki elementarnej dla fazy czteroskładnikowej ($a=10,7409\text{ Å}$) jest większy w porównaniu z fazą trójskładnikową, wskazując na tworzenie się fazy roztworu stałego.

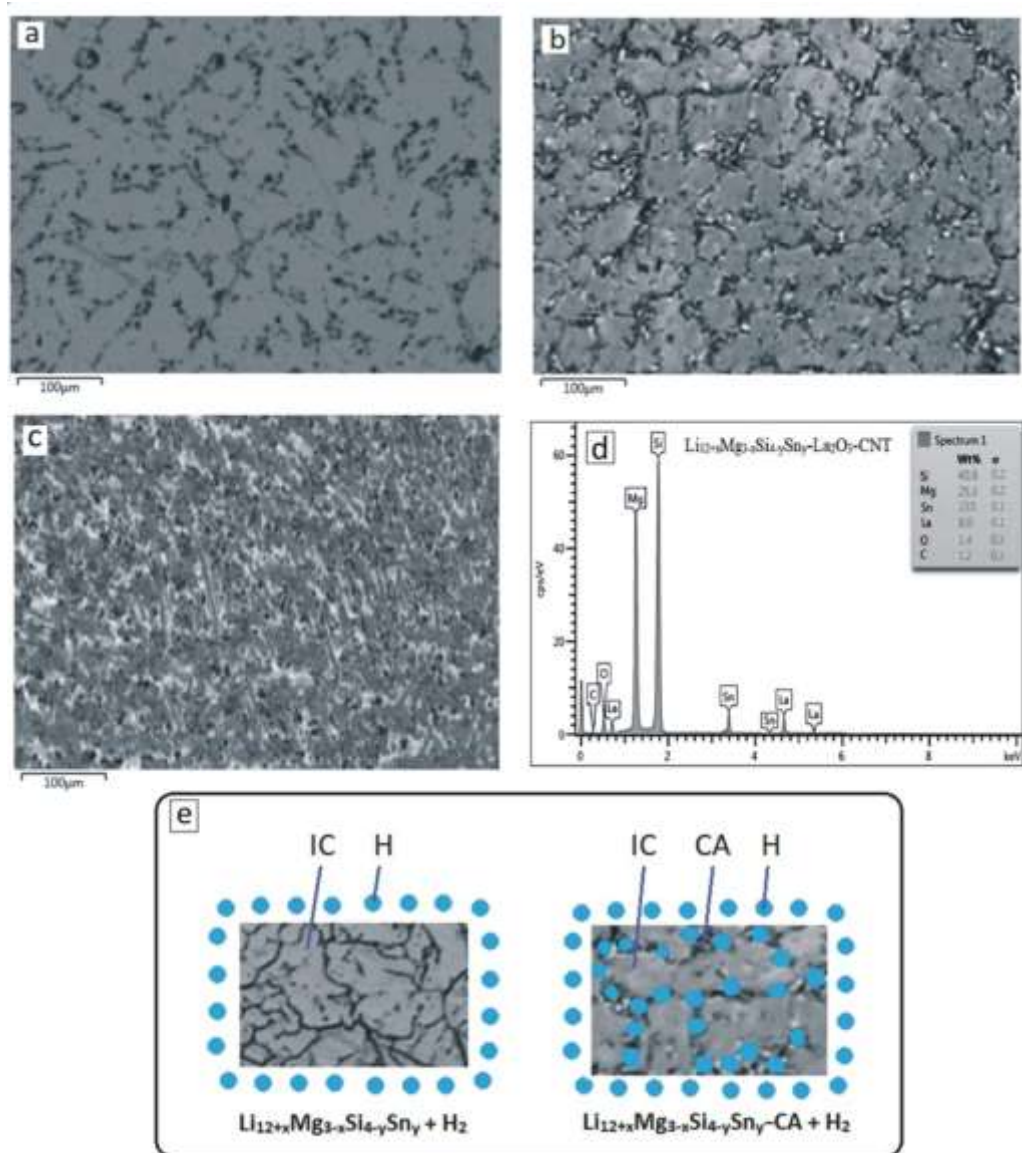
4.4.3. Właściwości nawodorowania

Przed nawodorowaniem fazy $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y$ wykonano analizę próbki przy wykorzystaniu proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, która wykazała jednofazowy charakter materiału wyjściowego. Uzyskane wyniki wskazują, że finalny produkt nawodorowania składa się z kilku faz, a mianowicie LiH (71%), Mg_2SiH_x (17%), LiSnH_x (1%) i Si (11%). Reakcja $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y\text{-H}$ ma bardzo dobrą odwracalność procesu, a reakcję nawodorowania / odwodornienia można przedstawić jako:



Niektóre tlenki pierwiastków ziem rzadkich (La_2O_3 i CeO_2) oraz tlenek metali przejściowych (ZnO) mogą usprawniać procesy nawodorowania/odwodornienia [141, 144]. Zastosowano dodatki kompozytowe (CA) $\text{Li}_x\text{ZnO-CNT}$ i $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CNT}$, które zostały oddzielnie dodane i zmieszane ze stopem $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y$, a następnie prasowano i spiekano w temperaturze 400°C przez 10 godzin. Do modyfikacji zastosowano komercyjne CNT ($> 99\%$, Sigma-Aldrich) i La_2O_3 ($> 99,9\%$, Sigma-Aldrich). Dodatek Li_xZnO zsyntetyzowano zgodnie z procedurą opisaną przez nas wcześniej [145]. Morfologię próbek początkowych i zmodyfikowanych zbadano za pomocą analizy SEM. Rys. 61 przedstawia SEM wyjściowego stopu bez dodatków (a) i po spiekaniu z dodatkami (CA): $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y\text{-Li}_x\text{ZnO-CNT}$ (b), $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y\text{-La}_2\text{O}_3\text{-CNT}$ (c). Na rys. 61d, pokazano widmo EDS $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y\text{-La}_2\text{O}_3\text{-CNT}$, a dla wszystkich przygotowanych próbek skład określony przy

użyciu spektroskopii EDS i danych z fotometrii płomieniowej (oznaczona zawartość Li) podano w Tabeli 15.



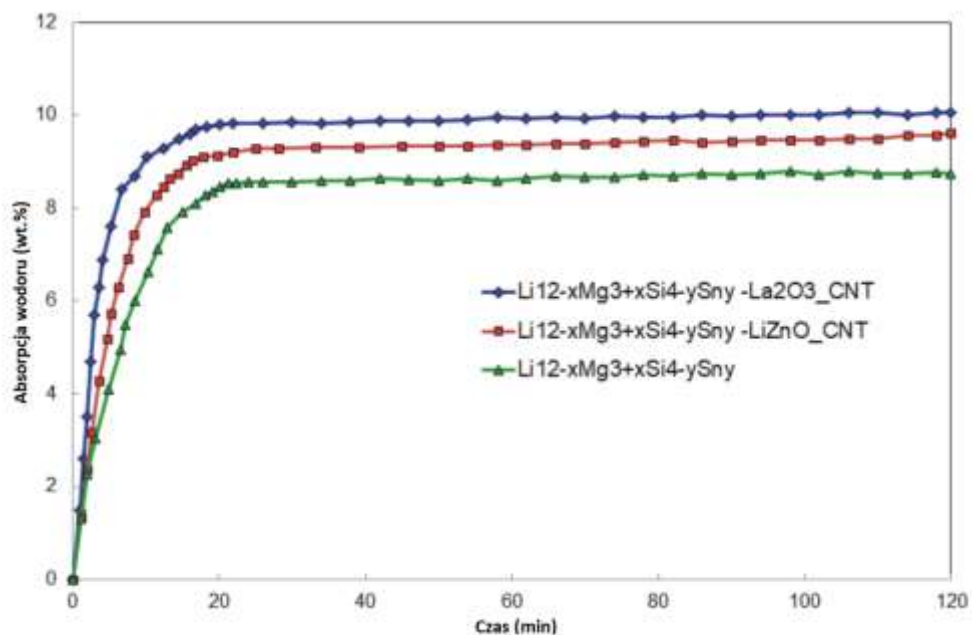
Rys. 61. Obraz SEM (tryb BSE) mikrostruktury stopu $Li_{12+x}Mg_{3-x}Si_{4-y}Sn_y$ (a), zmodyfikowanego dodatkami kompozytowymi: $Li_{12+x}Mg_{3-x}Si_{4-y}Sn_y-Li_xZnO-CNT$ (b), $Li_{12+x}Mg_{3-x}Si_{4-y}Sn_y-La_2O_3-CNT$ (c). Powierzchnia widma EDS próbki $Li_{12+x}Mg_{3-x}Si_{4-y}Sn_y-La_2O_3-CNT$ (d). CA zapewnia ścieżki dyfuzji do większości ziaren wewnątrz materiału (e).

Tabela 15 EDS

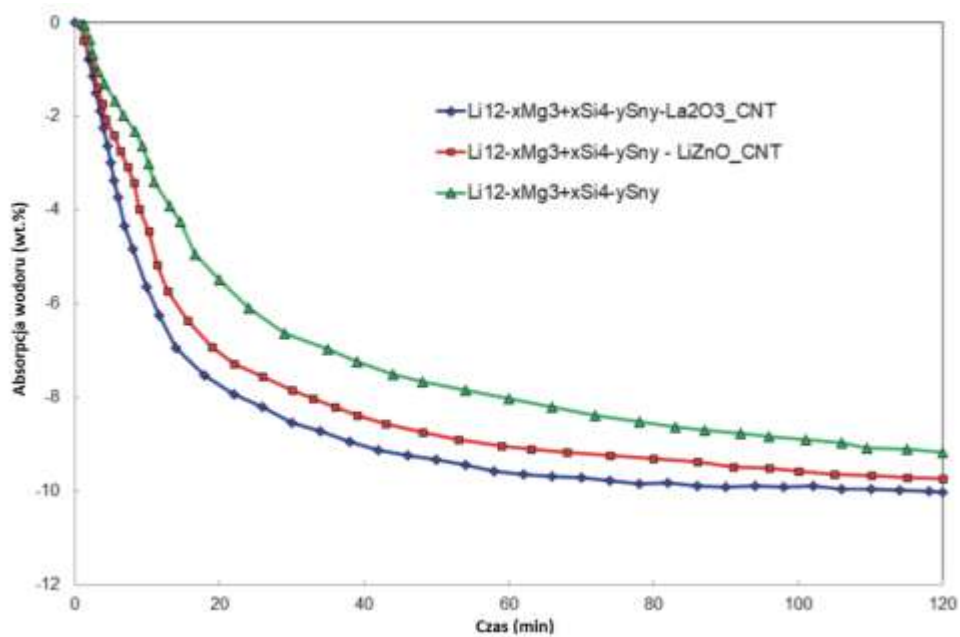
Próbka	Skład procent wagowy według pierwiastków							
	Dane FP	Dane EDS						
	Li	Mg	Si	Sn	La	Zn	O	C
$\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y$	26,3(5)	19,3(2)	30,8(2)	23,6(1)				
$\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y\text{-Li}_x\text{ZnO-CNT}$	25,9(6)	18,3(2)	29,5(2)	17,0(1)		6,4(2)	1,6(3)	1,3(4)
$\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y\text{-La}_2\text{O}_3\text{-CNT}$	26,2	18,6(2)	29,8(2)	17,2(1)	5,9(1)		1,2(3)	1,1(3)

Wpływ dodatku dodatków kompozytowych na poprawę kinetyki sorpcji wodoru fazy międzymetalicznej wynika z następujących czynników: dodatki kompozytowe (CA) są bardziej stabilne niż związki międzymetaliczne zawierające Li; CA mają lepszą drogę dyfuzji do większości ziaren wewnątrz materiału (rys. 61e), gdzie zachodzi dysocjacja cząsteczek H_2 na atomy H; powierzchnia CA ma stosunkowo wyższą reaktywność na dysocjację H_2 .

Krzywe absorpcji dla stopu $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y$ (I), $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y\text{-Li}_x\text{ZnO-CNT}$ (II) i $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y\text{-La}_2\text{O}_3\text{-CNT}$ (III) w temperaturze 350°C (623K) przedstawia rys.62. Krzywe pokazują szybką sorpcję wodoru. Krzywe wskazują, że w temperaturze 350°C nawodnienie próbek z dodatkiem CNT wykazuje dużą wydajność. Próbka I osiąga maksymalną pojemność 8,9% wag. H_2 po 22 min; próbka II osiąga większą pojemność 9,3% wag H_2 . po 20 min, a III po 18 min. 9,6% wag H_2 . Podobne trendy obserwuje się dla krzywych desorpcji, ale czas maksymalnego uwolnienia wodoru jest prawie dwukrotnie dłuższy (rys. 63).



Rys. 62. Krzywe absorpcji wodoru w próbkach przy 653K



Rys. 63. Krzywe desorpcji wodoru próbek przy 653 K

Czysty MgH_2 ma niekorzystny wpływ na rozkład cząsteczek H_2 i adsorpcję, powodując mniejszą dyfuzję wodoru wewnątrz ziaren stopu [146,147]. Obecność w próbkach dodatków kompozytowych (CA) wykazała nanostrukturę z dużą liczbą

granic rozdziału powierzchni ze względu na obecność nanocząstek $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CNT}$ lub LiZnO-CNT , ułatwiających dyfuzję atomów wodoru.

Dla próbki **(I)** szybkość absorpcji wodoru była duża w pierwszym etapie nawodorowania, a gdy pojemność wodoru osiągnęła około 50%, szybkość absorpcji spada z powodu tworzenia się fazy LiH / MgH_2 na powierzchni próbki. Zmodyfikowany układ LiZnO-CNT (próbka **II**) charakteryzuje się szybszą kinetyką absorpcji wodoru w porównaniu z próbką I. Dane [149] sugerują, że metale przejściowe i ich tlenki wykazują na dwie przeciwne aktywności katalityczne: metale efektywnie w dysocjacji i nie mają żadnego wpływu na dyfuzję. Dodatek kompozytu $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CNT}$ w próbce **III** poprawia proces dysocjacji, a także ma pozytywny wpływ na dyfuzję wodoru.

Mechanizm działania dodatków kompozytowych opiera się na założeniu, że obecność Zn lub La może powodować pękanie powierzchni i tworzenie wiązania H–H przy bardzo niskiej energii aktywacji, co poprawia kinetykę nawodorowania/odwodorowania jest zgodne z wcześniejszymi obserwacjami [149]. Dodatkowo tlenek lantanu zapobiega pokrywaniu się ziaren układem LiH/MgH_2 co powoduje sztywność próbki oraz znacznie poprawia dyfuzję. Pozytywny katalityczny wpływ tlenków pierwiastków ziem rzadkich (CeO_2 , La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 i Gd_2O_3) na kinetykę uwodornienia wykazano już wcześniej dla kompleksowych wodorków [150]. Nanorurki węglowe (CNT) okazały się również przydatnymi dodatkami do kinetycznego wzmocnienia faz zawierających lit (LiBH_4 [151]) i magnez ($\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ [152]). Początek desorpcji wodoru następuje wtedy w niższej temperaturze i energia aktywacji jest znacznie niższa niż w przypadku czystych materiałów (bez CNT). Zmierzono izotermę składu ciśnienia (P-C-T) w celu określenia termodynamicznych właściwości absorpcji/desorpcji wodoru dla badanych próbek.

Tabela 16 Ciśnienie równowagowe desorpcji wodoru wyznaczone z plateau izoterm P – C – T w kilku temperaturach. Entalpia i entropia rozkładu wodorków obliczone z równania van't Hoffa

Próbki	p_{eq} [bar]			ΔH_{des} [kJ mol ⁻¹ H ₂]	ΔS_{des} [J(K mol H ₂) ⁻¹]
	653K	678K	703K		
$\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y$	1.16	2.04	3.63	90.41	134.37
$\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y\text{-Li}_x\text{ZnO-CNT}$	1.19	2.14	3.76	87.75	135.79
$\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y\text{-La}_2\text{O}_3\text{-CNT}$	1.22	2.30	3.99	86.99	140.19

Entalpia desorpcji wodoru dla próbek I-III (tabela 16) jest niższa niż dla $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4 - \text{H}$ (99 kJ / mol) [118], a zdolność do magazynowania wodoru jest wyższa, co jednoznacznie wskazuje, że podstawienie Si przez Sn oraz domieszkowanie kompozytami $\text{Li}_x\text{ZnO-CNT}$ i $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CNT}$ wpływa pozytywnie na procesy nawodorowania-odwodornienia.

4.4.4. Podsumowanie

Faza $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y$ o stabilnej sześcienniej strukturze typu $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ została przygotowana i zbadana jako materiał do magazynowania wodoru. Pomiary absorpcji wodoru ujawniają, że stop $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y$ podstawiony (atomy Si na Sn) i domieszkowany kompozytem $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CNT}$ ma wyższą zdolność absorpcji i desorpcji wodoru (9,8% wag.). Układ $\text{Li}_x\text{ZnO-CNT}$ pozwala na 9,3% wag. absorpcję wodoru, co jest znacznie lepszym układem niż niedomieszkowany $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y$ (8,9% wag.) i znany już $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4$ (8,8% wag.).

Analiza struktury oraz jej udokładnienia zostały szczegółowo opisane w publikacji: Pavlyuk V., Ciesielski W., Pavlyuk N., Kulawik D., Dmytriv G., *Enhancement of hydrogen storage properties of $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y$ ($x=y=0.48$) phase by modification with $\text{Li}_x\text{ZnO/La}_2\text{O}_3\text{-CNT}$ composites*, International Journal of Hydrogen Energy, , Volume 46, Issue 44, 28 22864-22876 (2021)

4.5. Układ $Mg_{1,52}Li_{0,24}Al_{0,24}C_{0,86}$

Stopy magnezu cieszą się od wielu lat dużym zainteresowaniem, ponieważ są podstawą do tworzenia lekkich i ultralekkich stopów [153,154]. Ponadto w ostatnich dziesięcioleciach przyciągają one uwagę jako potencjalne materiały do gromadzenia i przechowywania wodoru, np. jak również materiały elektrod w bateriach metalowo-wodorkowych i magnezowo-jonowych. Poszukiwanie nowych wodorków metali obejmuje stopy magnezu z metalami przejściowymi ziem rzadkich i domieszkowane pierwiastkami p lub s elektronowymi [118, 155-166],

Trójskładnikowy diagram fazowy układu Mg – Li – Al w temperaturze 673, 573, 473 i 373 K został zbadany eksperymentalnie i obliczony teoretycznie na podstawie rozważań termodynamicznych i oceniony przez Goel & Cahoon [167] i Raghavan [168]. W obszarze bogatym w Mg zaobserwowano stały roztwór $Mg_{100-x-y}Li_xAl_y$ na bazie Mg, a jego struktura krystaliczna została opisana [169]. Skripnyuk i in. [170] przygotowali kompozyt z wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) (2% mas.) z Mg i zbadali kinetykę absorpcji/desorpcji wodoru z syntetyzowanego kompozytu, która była znacznie szybsza niż w przypadku próbek czystego Mg. Modyfikacja stopów trójskładnikowych Mg–Li–Al przez MWCNT oraz wzajemne oddziaływanie składników czteroskładnikowego układu Mg – Li – Al – C nie zostało jeszcze zbadane.

W tym rozdziale zostały przedstawione dane dotyczące nowego czteroskładnikowego związku $Mg_{1,52}Li_{0,24}Al_{0,24}C_{0,86}$ występującego przy oddziaływaniu nanorurek węglowych (MWCNT) z $Mg_{100-x-y}Li_xAl_y$ ($0 < x < 24$ i $0 < y < 24$) faza roztworu stałego.

4.5.1. Synteza i krystalizacja

Powstawanie czteroskładnikowego węgla $Mg_{1,52}Li_{0,24}Al_{0,24}C_{0,86}$ wykryto przypadkowo podczas modyfikacji elektrod $Mg_{100-x-y}Li_xAl_y$ ($0 < x < 24$ i $0 < y < 24$) za pomocą wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT). Proces modyfikacji przebiegał dwuetapowo. Najpierw przygotowano trójskładnikowy stop $Mg_{1,52}Li_{0,24}Al_{0,24}C_{0,86}$ z następujących reagentów: Mg (Aldrich, kawałki dendrytyczne, oczyszczone przez destylację, 99,99% na podstawie metali śladowych), Li (Aldrich, 99,9%) i Al (Aldrich, 99,9%). Kawałki czystych metali o następujących ilościach stechiometrycznych (w % wag. jako Mg76Li12Al12) zmieszano, sprasowano w tabletkę i umieszczono w tyglu tantalowym w komorze rękawicowej w atmosferze argonu. Tygiel uszczelniono przez spawanie łukowe w suchej atmosferze argonu.

Przetopienie próbki przeprowadzono w piecu indukcyjnym w temperaturze 973 K przez 10 min, po czym próbki szybko schłodzono do temperatury pokojowej. Kolejnym etapem było spiekanie w 673 K rozdrobniony stop zawierający 10% wag. a także 30% wag. MWCNT.

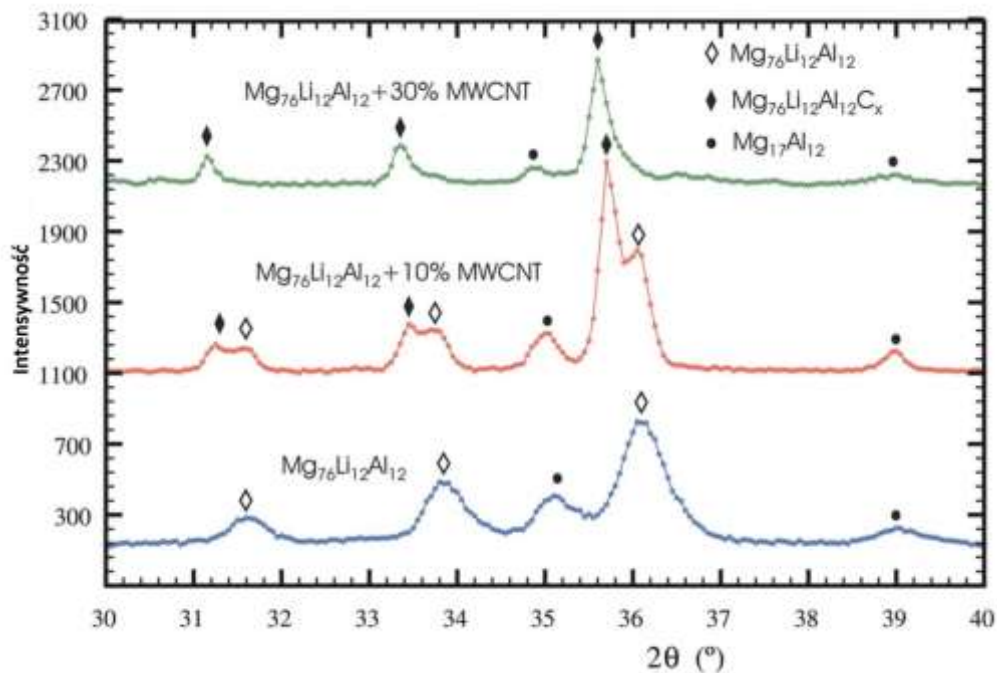
Charakterystykę próbek wyjściowych i zmodyfikowanych wykonano metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej przy użyciu dyfraktometru proszkowego URD-6 (Cu K_{α}). Zawartość litu w stopie $Mg_{1,52}Li_{0,24}Al_{0,24}C_{0,86}$ została określona doświadczalnie na poziomie 8,5% za pomocą fotometru płomieniowego Flapho-4 (Carl Zeiss Jena) z filtrem interferencyjnym (671nm). Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) z działem emisji polowej (emiter FEG – Schottky) Nova Nano SEM 200 (producent FEJ Europe Company) z analizą EDS został użyty do kontroli zawartości faz i analizy proporcji molowych magnezu, glinu i węgla.

4.5.2. Właściwości elektrochemiczne

Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji mierzono w zakresie potencjału od 1,0 do +1,0 V przy szybkości skanowania 10 mV s⁻¹. Elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS) elektrod uzyskano w zakresie częstotliwości od 100 do 0,01 Hz, przy amplitudzie 5 mV. Pakiet oprogramowania ZView [171] (Scribner Associates, 2017) był używany do tworzenia wykresów i analizy danych dotyczących impedancji. Wszystkie testy elektrochemiczne przeprowadzono w temperaturze 293K w 6M roztworze KOH na elektrochemicznej stacji roboczej CHI6054E (Austin, TX, USA).

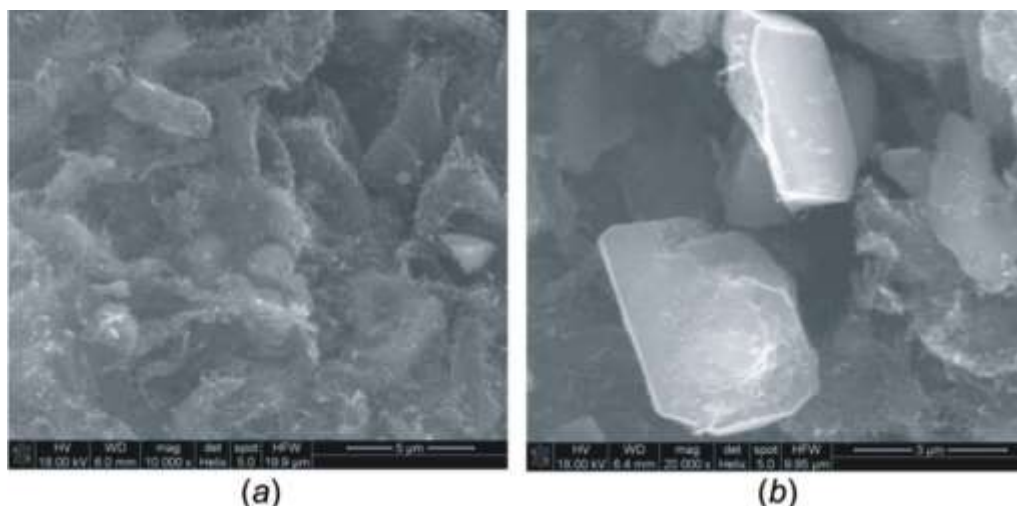
4.5.3. Wyniki

Zgodnie z danymi z proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (PXRD) (rys. 64), trójskładnikowy stop $Mg_{1,52}Li_{0,24}Al_{0,24}$ zawiera fazę stałą na bazie Mg i zmodyfikowany stop $Mg_{1,52}Li_{0,24}Al_{0,24}$ +30% wag. MWCNT zawiera głównie fazę omawianego węgla. Zmodyfikowany stop $Mg_{1,52}Li_{0,24}Al_{0,24}$ + 10% wag. MWCNT zawiera obie wymienione wyżej fazy. Wszystkie próbki dodatkowo zawierają niewielką ilość fazy dwuskładnikowej $Mg_{17}Al_{12}$. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) potwierdza tworzenie się fazy węgla podczas spiekania trójskładnikowego stopu z MWCNT (rys. 65). Uwzględniając stosunek molowy Mg:Al:C z SEM / EDS oraz fotometrii płomieniowej, skład fazy tytułowej (w%) to $Mg_{53,6}Al_{8,6}Li_{8,5}C_{29,3}$, co dobrze zgadza się ze składem uzyskanym z dyfrakcji monokryształów ($Mg_{53,1}Al_{8,4}Li_{8,4}C_{30,1}$). Maksymalne odchylenie od tego składu nie przekracza 1%.



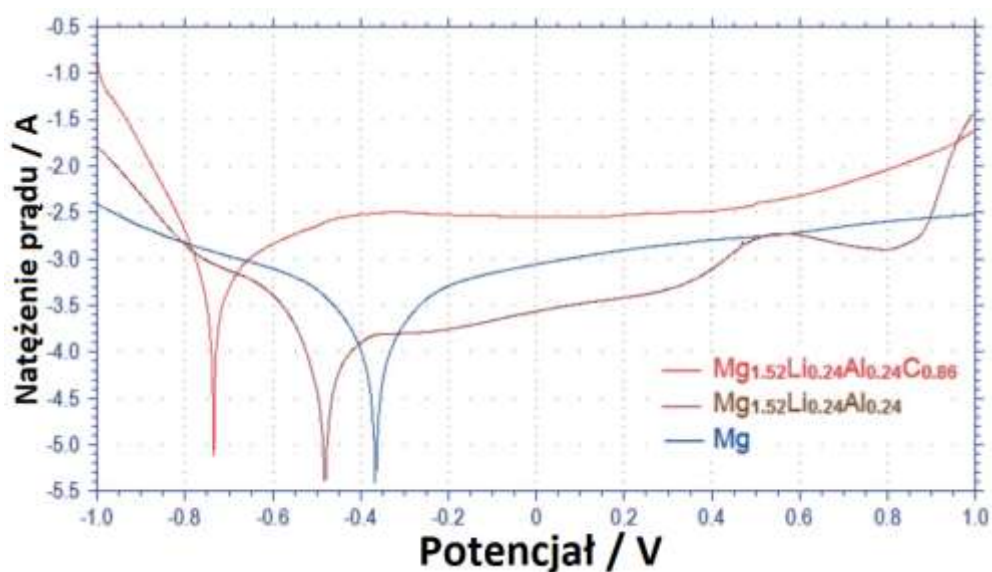
Rys. 64. Rentgenowskie dyfraktogramy proszkowe (promieniowanie Cu K1) dla próbek $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}$, $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}+10\%$ wag. MWCNT i $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}+30\%$ wag. MWCNT oraz zawartość ich fazy.

Biorąc również pod uwagę stosunek molowy Mg:Al:C uzyskany z analizy z SEM / EDS i z fotometrii płomieniowej, wskazuje skład fazy tytułowej (w%) jako $\text{Mg}_{53,6}\text{Al}_{8,6}\text{Li}_{8,5}\text{C}_{29,3}$, co dobrze zgadza się z otrzymanymi wynikami dyfrakcji monokryształów promieniowania rentgenowskiego ($\text{Mg}_{53,1}\text{Al}_{8,4}\text{Li}_{8,4}\text{C}_{30,1}$). Maksymalne odchylenie od tego składu nie przekracza 1 %. Jeden z kryształów (rys. 65) stopu $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24} + 30\%$ wag. MWCNT został wybrany do wykonania badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Stop $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}\text{C}_{0,86}$ ma strukturę heksagonalną z grupą przestrzenną $P\bar{6}m2$ wywodzącą się z heksagonalnej najgęstszej upakowanej (hcp) typu Mg [172]. W tym czteroskładnikowym węgluku atomy Mg są częściowo zastąpione atomami Li i Al.



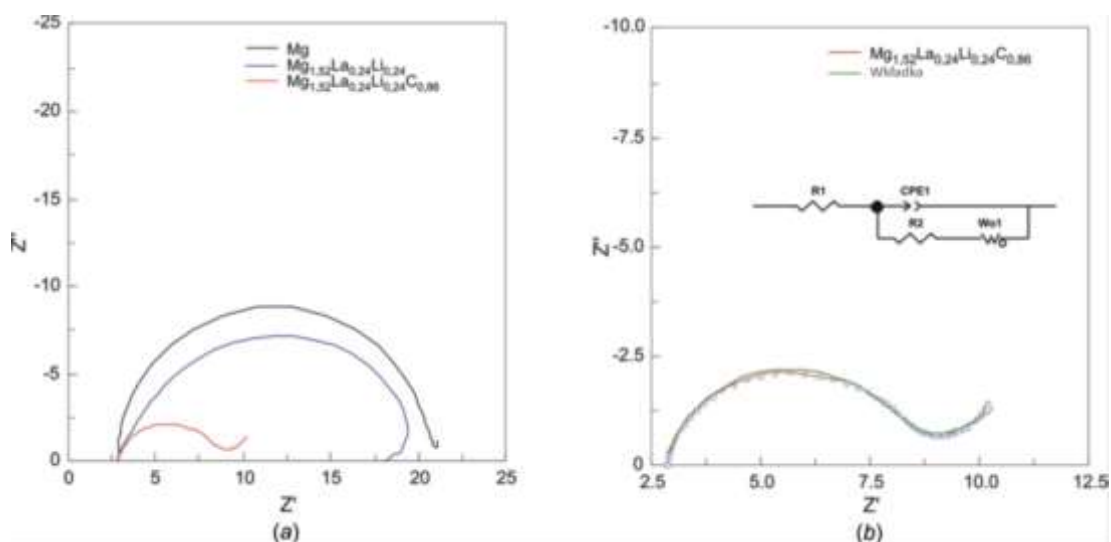
Rys. 65. Obraz ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) (a) próbki $Mg_{1,52}Li_{0,24}Al_{0,24}C_{0,86}+30\%$ wag. MWCNT oraz (b) tworzenie się monokryształów fazy węglkowej pokazanej na powiększonym obrazie.

Badania elektrochemiczne elektrod wykonanych z czteroskładnikowego stopu $Mg_{1,52}Li_{0,24}Al_{0,24}C_{0,86}$, trójskładnikowego stopu $Mg_{1,52}Li_{0,24}Al_{0,24}$ oraz Mg wykazały bardziej efektywną pasywację elektrody węglkowej w roztworach silnych zasad. Krzywe polaryzacji potencjokinetycznej dla stopów badanych w 6 M roztworze elektrolitu KOH przedstawiono na rys.66. Charakterystyczną cechą jest tutaj wpływ modyfikacji struktury na kształt krzywych katodowych. Jak widać na rys. 66, podstawienie atomów Mg atomami Al i Li, a następnie wprowadzenie węgla w strukturę stopu, hamuje proces jego rozpuszczania w stanie aktywnym i wyraźnie przesunął potencjał korozyjny w kierunku katodowym. Stwierdzono, że odporność korozyjna $Mg_{1,52}Li_{0,24}Al_{0,24}C_{0,86}$ była większa niż w przypadku innych elektrod z rodziny heksagonalnych o najgęstszym upakowaniu (hcp), takich jak Mg i $Mg_{100-x-y}Li_xAl_y$ ($0 < x < 24$ i $0 < y < 24$). Potencjał korozyjny czystej elektrody Mg wynosi $E_{corr} = -0,36$ V, a po zastąpieniu Mg atomami Li i Al zmienia się na $E_{corr} = -0,48$ V. Wprowadzenie atomów C w strukturę trójskładnikowej fazy znacząco zmienia potencjał korozji do $E_{corr} = -0,73$ V. Wzrost odporności na korozję można oczywiście wytłumaczyć uszczelnieniem struktury i wzmocnieniem wiązań między atomami podczas przemian strukturalnych, takich jak nieuporządkowane podstawienie i wtrącenie atomów, co powoduje przejście z grupy przestrzennej $P63/mmc$ do grupy przestrzennej $\bar{P}6m2$.



Rys. 66. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji stopów $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}\text{C}_{0,86}$; $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}$ oraz Mg w roztworze 6 M KOH. Warunki doświadczalne: 293 K; zakres potencjału: 1,0 do +1,0 V; szybkość skanowania: 10 mV s^{-1} .

Spektroskopia impedancji elektrochemicznej (EIS) została z powodzeniem zastosowana w badaniach elektrod wodorkowych [173]. Pomiar impedancji za pomocą EIS wskazuje na stopniową przekształcanie się widm impedancyjnych wraz ze składem elektrod (czysty Mg, faza trójskładnikowa i związek czteroskładnikowy), wyraźnie obserwowaną przez zmniejszenie półkoli (rys. 67a). Jak pokazano na rys. 67(a), średnice półkoli obserwowane dla elektrody stopowej $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}\text{C}_{0,86}$ są mniejsze niż dla elektrod z metalem Mg i $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$, co pokazuje, że reakcja przeniesienia ładunku jest ułatwiona dla elektrody węglkowej. Zgodnie z wykresem Nyquista dla elektrody $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}\text{C}_{0,86}$ z wstawką modelu obwodu zastępczego (rys. 67b), obniżone półkole przypisuje się rezystancji przenoszenia ładunku (R_{ct}) i pojemności dwuwarstwowej (C_{dl}) reakcji elektrochemicznej, podczas gdy impedancja punktu przecięcia odpowiada rezystancji roztworu (R_e), która jest prawie taka sama dla wszystkich elektrod ($2,86 \Omega$); linia prosta jest powiązana z dyfuzyjnie kontrolowaną impedancją Warburga (Z_w). Dopasowana wartość R_{ct} otrzymana dla elektrody węglkowej wynosiła około $4,79 \Omega$. Linia prosta przy niskiej częstotliwości przedstawia dyfuzję wodoru w stopie.



Rys. 67 Analizowanie danych EIS przez dopasowanie do równoważnego obwodu elektrycznego (wkładka) dla elektrody $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}\text{C}_{0,86}$ w roztworze 6 M KOH.

4.5.4. Podsumowanie

Stopy magnezu są podstawą do tworzenia lekkich i ultralekkich stopów. Mają również zastosowanie jako potencjalne materiały do gromadzenia i magazynowania wodoru, a także materiały elektrod w akumulatorach metalowo-wodorkowych i magnezowo-jonowych. Poszukiwania nowych wodorków metali obejmowały stopy magnezu z metalami przejściowymi ziem rzadkich i domieszkowane pierwiastkami p lub s elektronowymi. Przedstawiono syntezę i charakterystykę nowego czteroskładnikowego węgla, mianowicie węgla dimagnezowo-litowo-glinowego, $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}\text{C}_{0,86}$, należącego do rodziny struktur heksagonalnych o najgęstszym upakowaniu (hcp). Związek krystalizuje z symetrią heksagonalną (grupa przestrzenna $\overline{P6}m2$), gdzie dwa miejsca mają symetrię $\overline{6}m2$ i jedno miejsce $3m$. symetrię zajmuje mieszanina Mg/Li (w pozycji Wyckoffa 1a), mieszanina Mg/Al. (w pozycji 1d), a atomy C (2i). Koordynacja ośmiościanu sześciennego jest typowa dla Mg / Li i Mg / Al, a atom C jest zamknięty w ośmiościanie. Obliczenia struktury elektronowej posłużyły do wyjaśnienia zdolności litu lub glinu do zastępowania magnezu oraz oceny charakter wiązania między atomami. Obecność węgla w fazie węgla poprawia odporność na korozję stopu $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}\text{C}_{0,86}$ w porównaniu z trójskładnikowym stopem $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}$ i Mg.

Szczegółowa analiza struktury układów jest opisana w pracy: Volodymyr Pavlyuk, Damian Kulawik, Wojciech Ciesielski, Nazar Pavlyuk, Grygoriy Dmytriv,

New quaternary carbide $Mg_{1.52}Li_{0.24}Al_{0.24}C_{0.86}$ as a disorder derivative of the family of hexagonal close-packed (hcp) structures and the effect of structure modification on the electrochemical behaviour of the electrode, *Acta Crystallographica Section C-Structural Chemistry*, 2018, vol. 3, 74, 360-365.

4.6. Podsumowanie i wnioski końcowe

Nanorurki węglowe odkąd zostały odkryte przez Iijima wciąż wzbudzają duże zainteresowanie naukowców na całym świecie. Ze względu na swoją budowę nanorurki węglowe można podzielić na jednościenne SWCNT (single-walled carbon nanotubes), dwuścienne DWCNT (double-walled carbon nanotubes) i wielościenne MWCNT (multi-walled carbon nanotubes). Pierwsze dwa typy są do siebie podobne pod względem budowy i właściwości. Wielościenne nanorurki węglowe są bardziej odmienne. Ich struktura składa się z wielu warstw zwiniętego grafenu (jednoatomowej warstwy grafitu), pomiędzy którymi występują różne oddziaływania. Wykazują dużą wytrzymałość na rozciąganie oraz mają właściwości elektryczne i są znakomitymi przewodnikami ciepła. Takie ich właściwości sprawiają, że są postrzegane jako obiecujące materiały do zastosowań w nanotechnologii, elektronice, optyce i badaniach materiałowych. Na ich właściwości fizykochemiczne mają wpływ różnego rodzaju defekty - struktury, międzywęzłowe czy luki.

Metodami chemicznymi otrzymano bromowane wielościenne nanorurki węglowe. Brom związany kowalencyjnie może zapewnić aktywność chemiczną nanorurek do łączenia reszt organicznych poprzez reakcje podstawienia. Zbadano struktury powstających układów oraz zbadano właściwości chemiczne i elektrochemiczne wybranego układu nanorurek węglowych funkcjonalizowanych tiofosforanem O-metylo-O-2-naftylo L-N-metylofedryniowym. Elektrochemiczna analiza próbek materiału wykazała, że pojemności ogniwa zbudowanego z wielościenych nanorurek węglowych z solą kwasu tiofosforowego wykazała, że przy pierwszym cyklu wynosiła 190 mAh/g, a przy dwudziestym cyklu wynosiła 145 mAh/g. Wartość pojemności ogniwa była znacznie wyższa niż bromowanych nanorurek, która wynosiła około 160 mAh/g. Za to natywnych nanorurek zdolność cykliczna ładowania-rozładowania była niższa. Chronopotencjometria wykazał, na bardzo dobrą stabilność elektrody w zakresie 1.5 - 4,8V (rys. 48). Cykle ładowania i rozładowania występowały bez znacznej utraty wydajności i stabilności ogniwa.

Nakładające się na siebie pasma woltamperometrii nie wskazywały na potencjalną utratę wartości potencjału, co zostało przedstawione na rys. 49. [80]

W dziedzinie magazynowania energii i wodoru stopy litu i magnezu oraz związki międzymetaliczne posiadają szereg właściwości, które czynią je atrakcyjnymi do wytwarzania jako produkty, które mogą być szeroko wykorzystywane w inżynierii, zwłaszcza jako materiały do magazynowania energii i materiałów nadprzewodzących oraz jako materiały do konstrukcji lotniczych, zwłaszcza stopy magnezu z których powstają lekkie i ultra lekkie materiały. Innowacyjne materiały opracowane na bazie metali lekkich, takich jak Mg i Li, są obiecującymi kandydatami na potencjalne lekkie materiały magazynujące wodór oraz baterie Li- lub Mg-ion. Związki międzymetaliczne na bazie litu mają odwracalną zdolność magazynowania wodoru wynoszącą w przybliżeniu 6,0% wag. np. $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ i $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ magazynują wodór odpowiednio: 4,1% i 7,0% wag. [135]. Związki międzymetaliczne na bazie magnezu mają pojemność wodoru $<7\%$ wag. H_2 np. Mg_2Ni jest stopem magazynującym wodór o większej masowej zawartości wodoru niż 3,6% wag. [130]. Międzymetaliczne związki magnezu, które zawierają takie pierwiastki jak Al, Si i inne pierwiastki p- elektronowe, również mogą magazynować wodór. Zaś wodorki kompleksów mają większą pojemność wodoru ($> 7\%$ wag.) niż stopy, ale generalnie mają wyższą temperaturę desorpcji wodoru i nie są tak łatwo odwracalne. Na przykład $\text{LiMg}(\text{AlH}_4)_3$ ma zawartość wodoru 9,7% wagowych H_2 . $\text{LiMg}(\text{AlH}_4)_3$ poniżej 150°C dysocjuje termicznie w dwóch etapach, poprzez LiMgAlH_6 jako półprodukt, uwalniając w przybliżeniu 7,0% wag. H_2 [138]. LiMgAlH_6 poniżej 100°C rozkładał się na LiH, MgH_2 i Al. Superlekkie związki międzymetaliczne z trójskładnikowego układu Mg-Li-Si są obiecującymi materiałami magazynującymi wodór, które pochłaniają ponad 8% wagowych wodoru [118]. Poprawa właściwości sorpcyjnych wodoru może wynikać z wprowadzenia dodatków aktywujących. Najnowsze badania wykazały, że katalityczne działanie połączonych metali przejściowych, takich jak Fe i Ti z nanorurkami węglowymi (CNT) jako mieszanymi domieszkami, prowadzi do znacznej poprawy magazynowania wodoru w nanostrukturalnym magnezu [118, 139]. Dodatek kompozytowy $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ przyspieszenia szybkości absorpcji / desorpcji wodoru stopu Mg_2Ni [141].

W rozprawie przedstawiono uzyskane wyniki dotyczące właściwości strukturalnych i magazynowania wodoru dla:

Układu $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ ($M = Sn, Pb$)

Faza $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ ($M = Sn, Pb$) została przygotowana i zbadana jako materiał anodowy do akumulatorów litowo-jonowych (LIB) i sodowo-jonowych (SIB). Podczas elektrochemicznego litowania i sodowania powstają struktury $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_yLi_z$ i $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_yNa_z$, gdzie obserwuje się interkalowanie Li/Na do ośmiościennych luk w strukturze. Nanorurki węglowe (MWCNT) to skuteczny dodatek poprawiający stabilność cykli anod $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ ($M = Sn, Pb$) w akumulatorach litowo-jonowych (LIB) i sodowo-jonowych (SIB). Modyfikacja stopów $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ ($M = Sn, Pb$) poprzez dodatki nanorurek węglowych (MWCNT), ta modyfikacja została przeprowadzona dla faz maksymalnie nieuporządkowanej (MD) $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_y$ i $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Pb_y$. Do stopów dodawano różne ilości MWCNT, a mianowicie 5% wag., 10% wag. i 15% wag., a następnie mieszano, prasowano i spiekano. Badania elektrochemiczne wykazały, że optymalna ilość MWCNT to 10% wag. Modyfikacja stopów za pomocą nanorurek węglowych pozwoliła na znaczne zwiększenie zdolności rozładowczych obu typów baterii jako LIB i SIB (rys. 55). Modyfikacja stopów $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ ($M = Sn, Pb$) nanorurkami węglowymi pozwoliła znacząco zwiększyć pojemność rozładowczą obu typów baterii, która sięga $280 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (dla LIBów) i $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (dla SIB). Te maksymalne wydajności dotyczą elektrod ze stopu $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_y$, w których antymon jest częściowo zastąpiony cyną. W przypadku stopów $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Pb_y$, w których antymon zastąpiono ołowiem, pojemności te są nieco mniejsze i wynoszą odpowiednio $270 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (dla LIB) i $155 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (dla SIB). W przypadku stopów $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Pb_y$, w których antymon zastąpiono ołowiem, pojemności te są nieco mniejsze i wynoszą odpowiednio $270 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (dla LIB) i $155 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (dla SIB). Z badania stabilności cyklicznej wynika, że dla elektrod modyfikowanych MWCNT po 50 cyklach ładowania-rozładowania pojemność spada nie więcej niż o 8% (rys. 57). co potwierdza wyższą odporność na korozję w roztworach elektrolitu, i w rezultacie zwiększa żywotność akumulatora.

Układu Li-Mg-Si-Al.

Czteroskładnikowy stop $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{Al}$ po określeniu struktury kryształu i przeprowadzeniu analizy związku, zbadano jego właściwości sorpcyjne wodoru. Badania wykazały, że absorpcja jest szybsza w porównaniu z desorpcją. Stop wykazuje szybkie absorbowanie wodoru, które trwa ponad 20 minut, i ponad 2-krotnie wolniejszą desorpcję (pełna desorpcja trwa około 50 minut). Materiał ma całkowitą zdolność desorpcji nieco ponad 9% wag.

Układu $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y$

Kolejną fazą jest $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y$ ($x = y = 0,48$) oraz modyfikacja jej kompozytami $\text{Li}_x\text{ZnO} / \text{La}_2\text{O}_3\text{-CNT}$. Pomiar absorpcji wodoru ujawnił, że stop $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y$ podstawiony (atomy Si na Sn) i domieszkowany kompozytem $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CNT}$ ma wyższą zdolność absorpcji i desorpcji wodoru (9,8% wag.). Zaś $\text{Li}_x\text{ZnO-CNT}$ daje 9,3% wag. absorpcji i desorpcji wodoru, co jest nadal znacznie lepsze niż niedomieszkowany $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y$ (8,9% wag.) i znany już $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_4$ (8,8% wag.) mierzone w identycznych warunkach.

Układu $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}\text{C}_{0,86}$

Badania elektrochemiczne czteroskładnikowego stopu $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}\text{C}_{0,86}$, trójskładnikowego stopu $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}$ oraz Mg wykazały bardziej efektywną pasywację elektrody węglkowej w roztworach silnych zasad – 6 M KOH. Stwierdzono, że odporność korozyjna $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}\text{C}_{0,86}$ była większa niż w przypadku innych elektrod z takich jak Mg i $\text{Mg}_{100-x-y}\text{Li}_x\text{Al}_y$ ($0 < x < 24$ i $0 < y < 24$). Potencjał korozyjny czystej elektrody Mg wynosi $E_{\text{corr}} = -0,36$ V, a po zastąpieniu Mg atomami Li i Al zmienia się na $E_{\text{corr}} = -0,48$ V. Wprowadzenie atomów C w strukturę trójskładnikowej fazy znacząco zmienia potencjał korozji do $E_{\text{corr}} = -0,73$ V. Wzrost odporności na korozję można oczywiście wytłumaczyć uszczelnieniem struktury i wzmocnieniem wiązań między atomami podczas przemian strukturalnych, takich jak nieuporządkowane podstawienie i wtrącenie atomów.

Podsumowując stopy litu i magnezu oraz jego łączenie z metalami przejściowymi, ziem rzadkich oraz pierwiastkami p lub s elektronowymi mają duży potencjał jako materiały do magazynowania energii tzn. czy do magazynowania wodoru czy przy budowie akumulatorów. Pozytywny wpływ miały też modyfikacje faz metali

nanorurkami węglowymi co wykazały badania. Zwiększała się ich zdolność do magazynowania, jak i zwiększała się ich stabilność i odporność na czynniki fizykochemiczne.

Przeprowadzone badania doprowadziły do powiększenia biblioteki "wiedzy" dotyczącej materiałów stopów dotowanych jonami Li powstałych na bazie spiekania tlenków lub wodorotlenków metali, funkcjonalizowanych solami zawierającymi heteroatom struktur węglowych (nanorurek, fulerenów i grafenu) i ich wykorzystania jako materiałów elektrodowych wykorzystywanych do tworzenia nowych typów elektrod oraz bezpiecznych materiałów do przechowywania wodoru. Badane materiały stanowią nową, nieopisaną w literaturze chemicznej grupę związków, w których obecność jonów Li stwarza dogodną możliwość indukowania nowych własności oraz zapewnia pojawienie się właściwości fizykochemicznych użytecznych z chwilą wykorzystania otrzymanych pochodnych jako substratów w chemii „nowych materiałów” (w szczególności w „elektrochemii”) oraz nowych substancji umożliwiających sterowanie procesami elektrodowymi i magazynowaniem wodoru.

Przedstawione badania doprowadziły do opracowania grupy nowych, łatwo dostępnych, układów organicznych i nieorganicznych o wysokiej trwałości chemicznej i strukturalnej oraz do określenia wydajności takich ogniw oraz syntezy kluczowych prekursorów obu elektrod (części organicznej i nieorganicznej) opartych na "kwalencyjnej" funkcjonalizacji struktur węglowych solami organicznych kwasów fosforu oraz stopów zawierających m. in. lit i magnez. Tego typu elektrody w ogniwach mogą się okazać efektywnymi układami dla reakcji elektrochemicznych i mogą okazać się systemami biodegradowalnymi i "przyjaznymi" dla środowiska naturalnego. W konsekwencji powinno to doprowadzić do wyeliminowania w przyszłości baterii opartych na jonach chromu i kobaltu.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. Sadowski T., Świdorski G., Lewandowski W. Wykorzystanie odnawialnych i nieodnawialnych źródeł energii w Polsce iw krajach UE. *Energetyka*, Białystok 2009, s. 289-295.
- [2]. Rogalski D., Pusz A., Perspektywy rozwoju biopaliw. *Współczesne problemy energetyki IV*, Gliwice 2007, s. 107.
- [3]. Panwar N., Kaushik S., Kothari S., Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3), 2011, p. 1513-1524.
- [4]. Bartels J., Pate, M., Olson N., An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources. *International journal of hydrogen energy*, 35(16), 2010, p. 8371-8384.
- [5]. Jarosz W., Dmochowska A., Salamonowicz Z., Majder-Łopatka M., Matuszkiewicz R., Zagrożenia środowiska naturalnego powodowane przez produkty spalania ropy naftowej. *Przemysł Chemiczny*, 93, Warszawa 2012, s. 686-691.
- [6]. Kaliski M., Nagy S., Rychlicki S., Siemek J., Szurlej A., Gaz ziemny w Polsce – wydobywanie, zużycie i import do 2030 roku. *Górnictwo i Geologia*, 5(3), Kraków 2010, s. 27-40.
- [7]. Hołdyńska M., Olkusiński T., Obecny stan energetyki jądrowej w Unii Europejskiej oraz źródła zaopatrzenia w uran. *Polityka Energetyczna*, 12, Kraków 2009, s. 193-204.
- [8]. Ustawa z dnia 10 kwietnia 1997 r. - Prawo energetyczne. Dz.U. 1997 nr 54 poz. 348.
- [9]. Dmowski A., Rosłaniec Ł., Odnawialne źródła energii – możliwości i ograniczenia w warunkach polskich. *Instytut Elektroenergetyki, Politechnika Warszawska, Warszawa 2010*.
- [10]. Krac E., Górecki K., Współczesne problemy energetyki solarnej. Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni, 75, Gdynia 2012, s. 68-86.
- [11]. Chwieduk D., Modelowanie i analiza pozyskiwania oraz konwersji termicznej energii promieniowania słonecznego w budynku. *Prace Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN*, Warszawa 2006, s. 5-262.
- [12]. <https://budujemydom.pl/instalacje/kolektory-sloneczne-i-fotowoltaika/a/8981-kolektor-sloneczny-jaki-wybrac> [Dostęp: 02.05.2019]

- [13]. Filipowicz M., Wajss P., Tomski M., Szubel M., Sornek K., Gastoł M., Bożek E., Wykorzystanie skoncentrowanego promieniowania słonecznego w warunkach polskich. *Rynek Instalacyjny*, Kraków 2012, s. 30-32.
- [14]. Wiśniewski G., Michałowska-Knap K., Koć S., Energetyka wiatrowa – stan aktualny i perspektywy rozwoju w Polsce. *Raport Instytutu Energetyki Odnawialnej (EC BREC IEO)*, Warszawa 2012.
- [15]. Polak A., Barański M., Porównanie turbin wiatrowych. *Zeszyty Problemowe-Maszyny Elektryczne*, 74, Sosnowiec 2006, s. 147-151.
- [16]. Bandzul W., Energetyka wiatrowa w Polsce. *Elektroenergetyka*, (3), Warszawa 2005, s. 1-28.
- [17]. Krajniak W., Między młynarstwem a elektryfikacją. Społeczno-gospodarcze uwarunkowania wykorzystania potencjału energetycznego rzeki Bóbr od średniowiecza do 1945 roku. *Roczniki Dziejów Społecznych i Gospodarczych*, (76), 2016, s. 121-163.
- [18]. Lewandowski W., *Proekologiczne odnawialne źródła energii*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2012, s. 322-347.
- [19]. https://pl.wikipedia.org/wiki/Ko%C5%82o_wodne [Dostęp: 02.03.2019]
- [20]. Sołowiej P., Neugebauer M., Przykład wykorzystania energii wodnej na terenie Polski północnej. *Inżynieria Rolnicza*, 12, 2008, s. 277-282.
- [21]. https://en.wikipedia.org/wiki/Pelton_wheel [Dostęp: 02.03.2019]
- [22]. <http://oze.gep.com.pl/tag/turbina-banki-michella/> [Dostęp: 02.03.2019]
- [23]. <http://www.baza-oze.pl/enodn.php?action=show&id=22> [Dostęp: 02.03.2019]
- [24]. <https://www.odnawialne-firmy.pl/wiadomosci/pokaz/101,turbina-kaplana-budowa-i-zasada-dzialania> [Dostęp: 02.03.2019]
- [25]. Woźniak B., Bachman P. Odnawialne źródła energii a bezpieczeństwo energetyczne krajów unii europejskiej. *Problemy inżynierii bezpieczeństwa i nauk o pracy*, 12. Zielona Góra 2012.
- [26]. Kępińska B., Energia geotermalna w Polsce – stan wykorzystania, perspektywy rozwoju. *Technika Poszukiwań Geologicznych*, 50(1-2), 2011, s. 7-18.
- [27]. Brown D., A hot dry rock geothermal energy concept utilizing supercritical CO₂ instead of water. In *Proceedings of the twenty-fifth workshop on geothermal reservoir engineering*, Stanford University, 2000, pp. 233-238.
- [28]. Jabłoński W., Wnuk J., Zarządzanie odnawialnymi źródłami energii. *Aspekty ekonomiczno-techniczne. Wydanie II rozszerzone*. Sosnowiec 2009.

- [29]. Kanoglu M., Dincer I., Rosen M. A., Geothermal energy use in hydrogen liquefaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(17), 2007, pp. 4250-4257.
- [30]. Dyrektywa 2009/28/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 kwietnia 2009 r w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych – Dz. Urz. WE L 140/16 z 05.06.2009.
- [31]. McKendry P., Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource technology*, 83(1), 2002, pp. 37-46.
- [32]. Obernberger I., Brunner T., Bärnthaler G., Chemical properties of solid biofuels—significance and impact. *Biomass and Bioenergy*, 30(11), 2006, pp. 973-982.
- [33]. Stolarski M., Szczukowski S., Tworkowski J., Kwiatkowski J., Grzelczyk M., Charakterystyka zrębków oraz peletów (granulatów) z biomasy wierzby i ślazuwca jako paliwa. *Problemy Inżynierii Rolniczej*, 13, 2005, s.13-22.
- [34]. Pawlak J., Biogaz z rolnictwa-korzyści i bariery. *Problemy Inżynierii Rolniczej*, 21., Warszawa 2013, s. 99-108.
- [35]. Van Gerpen J., Biodiesel processing and production. *Fuel processing technology*, 86(10), 2005, pp.1097-1107.
- [36]. Kim S., Dale B. E., Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. *Biomass and bioenergy*, 26(4), 2004, pp. 361-375.
- [37]. Roszkowski A., Biomasa i bioenergia-bariery technologiczne i energetyczne. *Problemy Inżynierii Rolniczej*, 20, 2012, s. 79-100.
- [38]. Terlikowski J., Biomasa z trwałych użytków zielonych jako źródło energii odnawialnej. *Problemy Inżynierii Rolniczej*, 20, 2012, s. 43-49.
- [39]. Vassilev S. V., Vassileva C. G., Vassilev V. S., Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. *Fuel*, 158, 2005, pp. 330-350.
- [40]. Czerwiński A., *Akumulatory, baterie, ogniwa*. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 2006.
- [41]. Chochowski A., *Podstawy elektrotechniki i elektroniki dla elektryków - Część 2*, Warszawa 2003, s.32,
- [42]. Łastowski M., Ocena i prognozowanie stanu pokładowych chemicznych źródeł energii elektrycznej. *Pojazdy Szynowe*, (3), Warszawa 2012, s. 54-58.

- [43]. Zhang N., Cheng F., Liu J., Wang L., Long X., Liu X., Chen J., Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities. *Nature communications*, 8(1), 2017, pp. 405.
- [44]. Rogulski Z., Czerwiński A., Cathode modification in the Leclanché cell. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7(2), 2003, pp. 118-121.
- [45]. Szczepaniak W., Sobinowska A., Odzysk surowców z odpadów baterii. Przegląd badań nad nowymi technologiami. *Recykling*, (5), 2007, s. 34-35.
- [46]. Skelton J., Serenyi R., Improved silver/zinc secondary cells for underwater applications. *Journal of power sources*, 65(1-2), 1997, pp. 39-45.
- [47]. Hartmann P., Grübl D., Sommer H., Janek J., Bessler W. G., Adelhelm, P., Pressure dynamics in metal–oxygen (metal–air) batteries: a case study on sodium superoxide cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(3), 2014, pp. 1461-1471.
- [48]. Frydrychowicz- Jastrzębska G., Bugała A., Wybrane nowoczesne rozwiązania akumulatorów w pojazdach. *Poznan University of Technology Academic Journals. Electrical Engineering*, (81), 2015, s. 213-220.
- [49]. Bystroń M., Gospodarka akumulatorami kwasowo-ołowiowymi w Polsce. *Przegląd Komunalny*, (4), 2005, s. 79-80.
- [50]. <http://absta.pl/ogniwem-galwanicznym.html> [Dostęp: 22.07.2019]
- [51]. Majeau-Bettez, G, Hawkins T. R., Strømman A. H., Life cycle environmental assessment of lithium-ion and nickel metal hydride batteries for plug-in hybrid and battery electric vehicles. *Environmental science & technology*, 45(10), 2011, pp. 4548-4554.
- [52]. Jaroszyński L., Akumulatory litowe w pojazdach elektrycznych. *Technologia*, 250, 2011, s. 200.
- [53]. www.imiue.polsl.pl/dane/mylinks/ogniwa/ [Dostęp: 12.07.2019]
- [54]. Paska J., *Wytwarzanie rozproszone energii elektrycznej i ciepła*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa 2010.
- [55]. Zheng Y., Liu J., Liang J., Jaroniec M., Qiao S. Z., Graphitic carbon nitride materials: controllable synthesis and applications in fuel cells and photocatalysis. *Energy & Environmental Science*, 5(5), 2012, pp. 6717-6731.
- [56]. Bischoff M., Molten carbonate fuel cells: A high temperature fuel cell on the edge to commercialization. *Journal of Power Sources*, 160(2), 2006, pp. 842-845.

- [57]. Skinner S. J., Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes. *International Journal of Inorganic Materials*, 3(2), 2001, pp. 113-121.
- [58]. Chan S. H., Khor K. A., Xia Z. T., A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. *Journal of power sources*, 93(1-2), 2001, pp.130-140.
- [59]. Pavlyuk V., Ciesielski W., Pavlyuk N., Kulawik D., Kowalczyk G., Balińska A., Kordan V., Hydrogenation and structural properties of $Mg_{100-2x}Li_xAl_x$ ($x= 12$) limited solid solution. *Materials Chemistry and Physics*, 223, 2019, pp. 503-511.
- [60]. Züttel A., Remhof A., Borgschulte A., Friedrichs O., Hydrogen: the future energy carrier. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1923), 2010, pp. 3329-3342.
- [61]. Feldzensztajn A., Pacuła L., Pusz J., Wodór paliwem przyszłości. Gdańsk: Instytut Wdrożeń Technicznych, Gdańsk 2003.
- [62]. Hosseini S. E., Wahid M. A., Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: promising green energy carrier for clean development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 2016, pp. 850-866.
- [63]. Fuel Leak Simulation Dr. Michael R. Swain University of Miami Coral Gables, FL <https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/30535be.pdf> [Dostęp: 20.07.2019]
- [64]. Wojciechowski H., Technologie magazynowania energii. Cz. II. *Instal*, (3), 2017, s. 16-26.
- [65]. Kosourov S., Tsygankov A., Seibert M., Ghirardi M. L., Sustained hydrogen photoproduction by *Chlamydomonas reinhardtii*: effects of culture parameters. *Biotechnology and bioengineering*, 78(7), 2002, pp. 731-740.
- [66]. Cherkasov N., Ibhaden A. O., Fitzpatrick P., A review of the existing and alternative methods for greener nitrogen fixation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 90, 2015, pp. 24-33.
- [67]. Das L. M., On-board hydrogen storage systems for automotive application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 21(9), 1996, pp. 789-800.
- [68]. Li Y., Chen H., Zhang X., Tan C., Ding Y., Renewable energy carriers: Hydrogen or liquid air/nitrogen?. *Applied Thermal Engineering*, 30(14-15), 2010, pp.1985-1990.

- [69]. Conte M., Iacobazzi A., Ronchetti M., Vellone R., Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives. *Journal of power sources*, 100(1-2), 2001, pp. 171-187.
- [70]. <http://www.euweb.de/fuel-cell-bus/storage.htm> [Dostęp: 20.07.2019]
- [71]. Züttel A., Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften*, 91(4), 2004, s. 157-172.
- [72]. Mao W. L., Mao H. K., Hydrogen storage in molecular compounds. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 101(3), 2004, pp. 708-710.
- [73]. Eberle U., Felderhoff M., Schueth F., Chemical and physical solutions for hydrogen storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(36), 2009, pp. 6608-6630.
- [74]. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M., Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. *International journal of hydrogen energy*, 32(9), 2007, pp. 1121-1140.
- [75]. Biniwale R. B., Rayalu S., Devotta S., Ichikawa M., Chemical hydrides: a solution to high capacity hydrogen storage and supply. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1), 2008, pp. 360-365.
- [76]. Żarska S., Kulawik D., Drabowicz J., Ciesielski W., A review of procedures of purification and chemical modification of carbon nanotubes with bromine. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 25(10), 2017, pp. 563-569.
- [77]. Zdanowska S., Pyzalska M., Drabowicz J., Kulawik D., Pavlyuk V., Girek T., Ciesielski W., Carbon nanotubes functionalized by salts containing stereogenic heteroatoms as electrodes in their battery cells. *Polish Journal of Chemical Technology*, 18(4), 2016, pp. 22-26.
- [78]. Dong J., Wang X., Xu H., Zhao Q., Li J., Hydrogen storage in several microporous zeolites. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 2007, pp. 4998-5004.
- [79]. Nishihara H., Hou P. X., Li L. X., Ito M., Uchiyama M., Kaburagi T., Kyotani T., High-pressure hydrogen storage in zeolite-templated carbon. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(8), 2009 pp. 3189-3196.
- [80]. Pyzalska M., Zdanowska S., Kulawik D., Pavlyuk V., Drabowicz J., Ciesielski W.; *Physicochemical properties of brominated multi-walled carbon nanotubes functionalized with L-N-methylephedrinium O-methyl-O-2-naphthylphosphonothioate*; PRZEMYSŁ CHEMICZNY, 2015- 12, pp. 2189-2194

- [81]. Ciesielski W., Drabowicz J, Kulawik D.; *The process of preparing the brominated multi-walled carbon nanotubes (mwcnt) containing bromine atoms and the way of purification them*, Europe Patent Office; number of order EP3002253; <https://data.epo.org/gpi/EP3002253B1-THE-PROCESS-OF-PREPARING-THE-BROMINATED-MULTI-WALLED-CARBON-NANOTUBES-MWCNT-CONTAINING-BROMINE-ATOMS-AND-THE-WAY-OF-PURIFICATION-THEM> [DOSTĘP 16.05.2022]
- [82]. Krasowska D., Zając A., Wach P., Ciesielski W., Michalski O., Kulawik D., Pyzalska M., Dudzinski B., Pokora-Sobczak P., Makowski T., Janicka M.; *A Stereogenic Heteroatom-Containing Substituent as an Inducer of Chirality in the Derivatives of Thiophenes (Mono, Oligo and Poly), Fullerenes C60 and Multiwalled Nanotubes*; Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, Volume 191, Issue 2, 2016, pp. 211-219
- [83]. Loeffen, P. Oxford Diffraction. CrysAlis CCD and CrysAlis RED; Abingdon: Oxford Diffraction Ltd, 2008
- [84]. Sheldrick, G.M. SHELXS-97 and SHELXL-97—WinGX Version; Release 97–2, Germany: University of Göttingen, 1997
- [85]. Rodriguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Diffr. Phys. B* 1993, 192, 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
- [86]. Roisnel, T.; Rodriguez-Carvajal, J. WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis. *Mater. Sci. Forum* 2001, 378–381, 118–123. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>
- [87]. Lesiak, B.; Kövér, L.; Tóth, J.; Zemek, J.; Jiricek, P.; Kromka, A.; Rangam, N. C sp²/sp³ hybridisations in carbon nanomaterials – XPS and (X)AES study. *Appl. Surf. Sci.* 2018, 452, 223–231. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.269>
- [88]. Jankovský, O.; Šimek, P.; Klimová, K.; Sedmidubský, D.; Matějková, S.; Pumerac, M.; Sofer, Z. Towards graphene bromide: bromination of graphite oxide. *Nanoscale*, 2014, 6, 6065–6074. <https://doi.org/10.1039/C4NR01154F>
- [89]. Mazov, I.; Krasnikov, D.; Stadnichenko, A.; Kuznetsov, V.; Romanenko, A.; Anikeeva, O.; Tkachev, E. Direct vapor-phase bromination of multiwall carbon nanotubes. *J. Nanotechnol.* 2012, 1–5. <https://doi.org/10.1155/2012/954084>

- [90]. Zarska S., Kulawik D., Pavlyuk V., Tomasik P., Bachmatiuk A., Szukiewicz R., Ciesielski W.; *A Facile and Efficient Bromination of Multi-Walled Carbon Nanotubes*; Materials, Volume 14 Issue 12 doi. 10.3390/ma14123161
- [91]. Vaughey JT, Thackeray MM, Shin D, Wolverton C (2009) Studies of LaSn₃ as a Negative Electrode for Lithium-Ion Batteries. *J Electrochem Soc* 156:536-540
- [92]. Balinska A, Kordan V, Misztal R, Pavlyuk V (2015) Electrochemical and thermal insertion of lithium and magnesium into Zr₅Sn₃. *J Solid State Electrochem* 19:2481-2490
- [93]. Pavlyuk V, Stetskiv A, Rozdzyńska-Kielbik B (2013) The isothermal section of the phase diagram of Li–La–Ge ternary system at 400° C. *Intermetallics* 43:29-37
- [94]. Stetskiv A, Kordan V, Tarasiuk I, Zelinska O, Pavlyuk V (2014). Structural peculiarities and electrochemical properties of R₅M₃ (R = La, Gd; M = Ge, Sn) doped by lithium. *Chem Met Alloys* 7:106-111
- [95]. Stetskiv A, Tarasiuk I, Misztal R, Pavlyuk V (2011) Pentatertium lithium trisnane, Tb₅LiSn₃. *Acta Cryst E* 67:i61
- [96]. Landi BJ, Ganter MJ, Cress CD, DiLeo RA, Raffaele RP (2009) Carbon nanotubes for lithium ion batteries. *Energy Environ Sci* 2:638-654
- [97]. Frackowiak E, Beguin F (2002), Electrochemical Storage of Energy in Carbon Nanotubes and Nanostructured Carbons. *Carbon* 40:1775–1787
- [98]. Chen WX, Lee JY, Liu Z (2003) The nanocomposites of carbon nanotube with Sb and SnSb_{0.5} as Li-ion battery anodes. *Carbon* 41:959–966
- [99]. Yang S, Song H, Chen X, Okotrub AV, Bulusheva LG (2007) Electrochemical performance of arc-produced carbon nanotubes as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochem Acta* 52:5286–5293
- [100]. Lin K, Xu Y, He G, Wang X (2006) The kinetic and thermodynamic analysis of Li ion in multi-walled carbon nanotubes. *Mater Chem Phys* 99:190–196
- [101]. Chawla N, Chamaani A, Safa M, El-Zahab B (2017) Palladium-Filled Carbon Nanotubes Cathode for Improved Electrolyte Stability and Cyclability Performance of Li-O₂ Batteries. *J Electrochem Soc* 164:A6303-A6307
- [102]. Zhu, YG, Wang Y, Han ZJ, Shi Y, Wong JI, Huang ZX, Ostrikov KK, Yang HY (2014) Catalyst engineering for lithium ion batteries: the catalytic role of Ge in enhancing the electrochemical performance of SnO₂(GeO₂)_{0.13}/G anodes. *Nanoscale* 6:15020-15028

- [103]. Pavlyuk V, Balinska A, Rozdzynska-Kielbk B, Pavlyuk N, Dmytriv G, Stetskiv A, Indris S, Schwarz B, Ehrenberg H (2020) New maximally disordered-high entropy intermetallic phases (MD-HEIP) of the $Gd_{1-x}La_xSn_{2-y}Sb_yM_z$ ($M= Li, Na, Mg$): Synthesis, structure and some properties. *J Alloys Compd* 838:155643
- [104]. CrysAlis PRO. Yarnton, Oxfordshire, England: UK Ltd., Agilent Technologies, 2011
- [105]. Sheldrick GM, SHELXS, program for the solution of crystal structures. Germany: University of Goettingen, 1997
- [106]. Sheldrick GM, SHELXL-97, program for crystal structure refinement. Germany: University of Goettingen, 1997
- [107]. Aronsson B (1960) A note on the compositions and crystal structures of MnB_2 , Mn_3Si , Mn_5Si_3 and $FeSi_2$. *Acta Chem Scand* 14:1414-1418
- [108]. Kozlov AY, Pavlyuk VV (2004) Investigation of the interaction of the components in the Y-Si-Sb system at 670 K. *J Alloys Compd* 370:192-197
- [109]. Haferkamp, H., Niemeyer, M., Boehm, R., Holzkkamp, U., Jaschik, C., Kaese, V.; *Development, Processing and Applications Range of Magnesium Lithium Alloys*; Materials Science Forum, (2000) 350/351, 31–42
- [110]. Shin, I. & Carter, E. A.; *First-principles simulations of plasticity in body-centered-cubic magnesium–lithium alloys*; *Acta Materialia* (2014), 64, 198–207
- [111]. Herbst, J. F. & Meyer, M. S.; *Structural, electronic, and hydriding properties of Li_2MgSi* *J Alloy Compd* (2010). 492, 65–68
- [112]. Pavlyuk, V., Kulawik, D., Ciesielski, W., Pavlyuk, N. & Dmytriv, G.; *New quaternary carbide $Mg_{1.52}Li_{0.24}Al_{0.24}C_{0.86}$ as a disorder derivative of the family of hexagonal close-packed (hcp) structures and the effect of structure modification on the electrochemical behaviour of the electrode*; *Acta Cryst. C*, (2018) 74, 360–365
- [113]. Pavlyuk, V., Ciesielski, W., Pavlyuk, N., Kulawik, D., Szyrej, M., Rozdzynska-Kielbik, B. & Kordan, V.; *Hydrogenation and structural properties of $Mg_{100-2x}Li_xAl_x$ ($x=12$) limited solid solution* ; *Ionics* (2019a), 25, 2701–2709
- [114]. Pavlyuk, V., Ciesielski, W., Pavlyuk, N., Kulawik, D., Kowalczyk, G., Balińska, A., Szyrej, M., Rozdzynska-Kielbik, B., Folentarska, A. & Kordan, V.; *Electrochemical hydrogenation of $Mg_{76}Li_{12}Al_{12}$ solid solution phase*; *Materials Chemistry and Physics* (2019b), 223, 503–511

- [115]. Chumak, I., Dmytriv, G., Pavlyuk, V., Oswald, S., Eckert, J., Trill, H., Eckert, H., Pauly, H. & Ehrenberg, H.; *Li(Al_{1-z}Zn_z) alloys as anode materials for rechargeable Li-ion batteries* J. Mater. Res. (2010) 25, 492–1499
- [116]. Balińska, A., Kordan, V., Misztal, R. & Pavlyuk, V.; *Electrochemical and thermal insertion of lithium and magnesium into Zr₅Sn₃*; J. Solid State Electrochem (2015), 19, 2481–2490
- [117]. Kowalczyk, G., Kordan, V., Stetskiv, A. & Pavlyuk, V.; *Lithiation and magnesiation of R₅Sn₃ (R = Y and Gd) alloys*; Intermetallics (2016), 70, 53–60
- [118]. Pavlyuk, V., Dmytriv, G., Chumak, I., Gutfleisch, O., Lindemann, I. & Ehrenberg, H.; *High hydrogen content super-lightweight intermetallics from the Li-Mg-Si system*; Int. J. Hydr. Energy (2013), 38, 5724–5737
- [119]. Bulychev, B. M., Storozhenko, P. A. & Fokin, V. N.; *“One-step” synthesis of nonsolvated aluminum hydride*; Russ. Chem. Bull. (2009), 58, 1817–1823
- [120]. Tang, X., Opalka, S. M., Laube, B. L., Wu, F.-J., Strickler, J. R. & Anton, D. L.; *Hydrogen storage properties of Na-Li-Mg-Al-H complex hydrides*; J. Alloys Compd (2007) 446–447, 228–231
- [121]. Chen, R., Chen, C. Q., Huang, Z. & Zhang, Y. G.; *The Precipitation and Mechanical Properties of Al-Li-Mg-Si Alloys*; Mater. Sci. Forum (2000), 331–337, 1375–1380
- [122]. Pavlyuk V., Ciesielski W., Kulawik D., Pavlyuk N., Dmytriv G.; *Structural and enhanced hydrogen storage properties of the Li₁₂Mg₃Si₃Al phase*; Acta Crystallographica Section C; Volume 77; Part 5; May 2021; Pages 227-234
- [123]. Pavlyuk, V. V. & Bodak, O. I.; *Crystal Structure of Li₁₂Mg₃Si₄ and Li₁₂Al₃Si₄*; Inorg. Mater (1992), 28, 768–770
- [124]. Morral, F. R. & Westgren, A.; *The crystal structure of a complex copper-silicon compound*; Ark Kemi Mineral Geol, (1934). 11B, 37-1
- [125]. Staritzky E, Walker DI. Lithium Hydride, LiH, and Lithium Deuteride, LiD. Anal. Chem 1956;28:1055
- [126]. Akbarzadeh, A. R., Wolverton, C. & Ozolins, V.; *First-principles determination of crystal structures, phase stability, and reaction thermodynamics in the Li-Mg-Al-H hydrogen storage system*; (2009). Phys. Rev. B79, 184102
- [127]. Paskevicius, M., Sheppard, D. A., Chaudhary, A.-L., Webb, C. J., MacA Gray, E., Tian, H. Y., Peterson, V. K. & Buckley, C. A.; *Kinetic limitations in the Mg-Si-H system*; International Journal of Hydrogen Energy (2011), 36, 10779–10786

- [128]. Janot, R., Cuevas, F., Latroche, M. & Percheron-Guegan, A.; *Influence of crystallinity on the structural and hydrogenation properties Of Mg₂X phases (X = Ni, Si, Ge, Sn)*; Intermetallics (2006), 14, 163–169
- [129]. Sakintuna B, Lamari-Darkrim F, Hirscher M. *Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review*. Int. J. Hydrogen Energy 2007;32:1121–1140
- [130]. Jain IP, Lal C, Jain A. Hydrogen storage in Mg: A most promising material. International Journal of Hydrogen. Int. J. Hydrogen Energy 2010;35:5133–5144
- [131]. Liang SM, Taubert F, Kozlov A, Seidel J, Mertens F, Schmid-Fetzer R. Thermodynamics of Li-Si and Li-Si-H phase diagrams applied to hydrogen absorption and Li-ion batteries. Intermetallics 2017;81:32–46
- [132]. Pavlyuk V, Ciesielski W, Kulawik D, Prochwicz W, Rozdzynska-Kielbik B. Li-Ge-H system: Hydrogenation and structural properties of LiGeH_x (0<x<0.25) phase. Solid State Sciences 2016;61:24-31
- [133]. Pavlyuk V, Ciesielski W, Pavlyuk N, Kulawik D, Szyrej M, Rozdzynska-Kielbik B, Kordan V. Electrochemical hydrogenation of Mg₇₆Li₁₂Al₁₂ solid solution phase. Ionics 2019;25:2701–2709
- [134]. Bowman R, Hwang S, Ahn C, Vajo J. NMR and X-ray Diffraction Studies of Phases in the Destabilized LiH-Si System. MRS Proceeding 2004;837:N3.6
- [135]. Paskevicius M, Sheppard DA, Chaudhary AL, Webb CJ, MacA Gray E, Tian HY, Peterson VK, Buckley CA. Kinetic limitations in the Mg-Si-H system. Int. J. Hydrogen Energy 2011;36:10779–10786
- [136]. Janot R, Cuevas F, Latroche M, Percheron-Guegan A. Influence of crystallinity on the structural and hydrogenation properties of Mg₂X phases (X=Ni, Si, Ge, Sn). Intermetallics 2006;14:163–169
- [137]. Zhong HC, Wang H, Liu JW, Sun DL, Zhu M. Altered desorption enthalpy of MgH₂ by the reversible formation of Mg(In) solid solution. Scr. Mater 2011;65:285–287
- [138]. Grove H, Brinks HW, Heyn RH, Wu FJ, Opalka SM, Tang X, Laube BL, Hauback BC. The structure of LiMg(AlD₄)₃. J. Alloys and Compd. J. Alloys Compd 2008;455:249–254
- [139]. Yao X, Wu CZ, Du AJ, Lu GQ, Cheng H, Smith SC, Zou J, He Y, Mg-Based Nanocomposites with High Capacity and Fast Kinetics for Hydrogen Storage. J. Phys. Chem. B 2006;110:11697-11703

- [140]. Yao V, Wu CZ, Wang H, Cheng HM, Lu GQ. Effects of carbon nanotubes and metal catalysts on hydrogen storage in magnesium nanocomposites. *J. Nanosci. Nanotechnol* 2006;6:494-498
- [141]. Song J, Han S, Fu R. Effect of La₂O₃-CaO composite additive on the hydrogen storage properties of Mg₂Ni alloy. *Mater. Sci. Eng. B* 2014;188:114–118
- [142]. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments in the program FullProf, in commission on powder diffraction (IUCr). *Newsletter* 2001;26:12
- [143]. Pavlyuk V, Bodak O. Crystal structure of compounds Li₁₂Mg₃Si₄ and Li₁₂Al₃Si₄. *Inorg. Mater* 1992;28:768–770
- [144]. Sangsefidi FS, Salavati-Niasari M, Ghasemifard M, Shabani-Nooshabadi M. Study of hydrogen storage performance of ZnO-CeO₂ ceramic nanocomposite and the effect of various parameters to reach the optimum product. *Int. J. Hydrogen Energy* 2018;43:22955-22965
- [145]. Kulawik D, Zarska S, Folentarska A, Pavlyuk V, Ciesielski W. Synthesis, characterization, and catalytic properties of the Li-doped ZnO. *J. Therm. Anal. Calorim* 2018;134:59–69
- [146]. Zhang XL, Liu YF, Zhang X, et al. Empowering hydrogen storage performance of MgH₂ by nanoengineering and nanocatalysis [J]. *Mater Today Nano* 2020;9(18):100064
- [147]. Zhong HC, Huang YS, Du ZY, Lin HJ, Lu XJ, Cao CY, Chen JH, Dai LY. Enhanced Hydrogen Ab/De-sorption of Mg(Zn) solid solution alloy catalyzed by YH₂/Y₂O₃ nanocomposite. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:27404-27412
- [148]. Jain A, Agarwal S, Ichikawa T. Catalytic tuning of sorption kinetics of lightweight hydrides: A review of the materials and mechanism. *Catalysts* 2018;8(12):651
- [149]. Ivanov E, Konstanchuk I, Stepanov A, Boldyrev V. Magnesium mechanical alloys for hydrogen storage. *J. Less Common Met* 1987;131:25–29
- [150]. Pukazhselvan D, Sterlin M, Hudson L, Sinha ASK, Srivastava ON. Studies on metal oxide nanoparticles catalyzed sodium aluminum hydride. *Energy* 2010;35:5037-5042
- [151]. Yu XB, Wu Z, Chen QR, Li ZL, Weng BC, Huang TS. Improved hydrogen storage properties of LiBH₄ destabilized by carbon. *Appl. Phys. Lett* 2007;90:034106

- [152]. Jiang Z, Yuan J, Han H, Wu Y. Effect of carbon nanotubes on the microstructural evolution and hydrogen storage properties of Mg(BH₄)₂. *J. Alloy. Compd* 2018;743:11–16
- [153]. Chakravorty, C. R. (1994). *Bull. Mater. Sci.* 17, 733–745
- [154]. Białobrzeski, A., Saja, K. & Hubner, K. (2007). *Archiv. Foundry Eng.* 7(3), 11–16
- [155]. K. Kadir, T. Sakai, I. Uehara, Synthesis and structure determination of a new series of hydrogen storage alloys; RMg₂Ni₉ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm and Gd) built from MgNi₂ laves-type layers alternating with AB₅ layers, *J. Alloy. Comp.* 257 (1997) 115–121
- [156]. P. Solokha, V. Pavlyuk, A. Saccone, S. De Negri, W. Prochwicz, B. Marciniak, E. Różycka-Sokołowska, Rare earth-copper-magnesium compounds RECu₉Mg₂ (RE= Y, La-Nd, Sm–Ho, Yb) with ordered CeNi₃-type structure, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 3073–3081
- [157]. A. Percheron-Guégan, Structural and thermodynamic studies of some hydride forming RM₃-type compounds (R=lanthanide, M=transition metal), *J. Alloy. Comp.* 356–357 (2003) 461–468
- [158]. V. Pavlyuk, E. Rozycka-Sokolowska, B. Marciniak, V. Paul-Boncour, M. Dorogova, The structural, magnetic, hydrogenation and electrode properties of REMg₂Cu_{9-x}Ni_x alloys (RE=La, Pr,Tb), *Cent. Eur. J. Chem.* 9 (2011) 1133–1142
- [159]. P. Solokha, S. De Negri, M. Skrobanska, A. Saccone, V. Pavlyuk, D. Proserpio, New ternary germanides La₄Mg₅Ge₆ and La₄Mg₇Ge₆: crystal structure and chemical bonding, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 207–214
- [160]. S. De Negri, P. Solokha, V. Pavlyuk, A. Saccone, The isothermal section of the La-Ag-Mg phase diagram at 400°C, *Intermetallics* 19 (2011) 671–681
- [161]. J. Gröbner, R. Schmid-Fetzer, A. Pisch, C. Colinet, V.V. Pavlyuk, G.S. Dmytriv, D.G. Kevorkov, O.I. Bodak, Phase equilibria, calorimetric study and thermodynamic modeling of Mg-Li-Ca alloys, *Thermochim. Acta* 389 (2002) 85–94
- [162]. J.-C. Crivello, T. Nobuki, S. Kato, M. Abe, T. Kuji, Hydrogen absorption properties of the γ -Mg₁₇Al₁₂ phase and its Al-rich domain, *J. Alloy. Comp.* 446/447 (2007) 157–161.
- [163]. I. Milanovic, S. Milosevic, L. Matovic, R. Vujasin, N. Novakovic, R. Checchetto, J. Grbovic Novakovic, Hydrogen desorption properties of MgH₂/LiAlH₄ composites, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 12152–12158

- [164]. Q. Wan, P. Li, Z. Li, F. Zhai, X. Qu, A.A. Volinsky, Improved hydrogen storage performance of MgH₂–LiAlH₄ composite by addition of MnFe₂O₄, *J. Phys. Chem. C* 117 (51) (2013) 26940–26947
- [165]. J.-C. Crivello, T. Nobuki, T. Kuji, Improvement of Mg–Al alloys for hydrogen storage applications, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (4) (2009) 1937–1943.
- [166]. Reilly JJ, Adzic GD, Johnson JR, Vogt T, Mukerjee S, McBreen J (1999) The correlation between composition and electrochemical properties of metal hydride electrodes. *J Alloys Compd* 293-295:569–582
- [167]. N.C. Goel, J.R. Cahoon, The Al-Li-Mg system (Aluminum-Lithium-Magnesium), *Bull. Alloy Phase Diagrams* 11 (6) (1990) 528–54
- [168]. Raghavan, V.; *Al-Li-Mg (Aluminum-Lithium-Magnesium)*; *J. Phase Equilib. Diffus* (2013). 34, 35–38.
- [169]. Pavlyuk, V., Ciesielski, W., Kulawik, D., Kowalczyk, G., Balinska, A., Prochwicz, W., Folentarska, A., Pavlyuk, N. & Kordan, V. (2016). Collected Abstracts of the XIIIth International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, p. 121, September 25–29, 2016. Lviv, Ukraine
- [170]. Skripnyuk, V. M., Rabkin, E., Bendersky, L., Magrez, A., Carreño-Morelli, E. & Estrin, Y. (2010). *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 5471–5478
- [171]. Scribner Associates (2017). ZView. Version 3.5d. Scribner Associates Inc., Southern Pines, North Carolina, USA. <http://www.scribner.com/>.
- [172]. Predel, B. & Hülse, K.; *Metastable phases of the Aluminum-Magnesium system*; *Z. Metallkd* (1978), 69, 690–696. 191
- [173]. Vaughey JT, Thackeray MM, Shin D, Wolverton C (2009) Studies of LaSn₃ as a Negative Electrode for Lithium-Ion Batteries. *J Electrochem Soc* 156:536-540

SPIS TABEL

Tabela 1. Podział ogniw ze względu na zastosowany elektrolit, jego rodzaj oraz stan skupienia reagentów elektrodowych [40]	28
Tabela 2. Oznaczenia różnego rodzaju materiałów elektrodowych i elektrolitów w ogniwach galwanicznych [40]	30
Tabela 3. Właściwości fizyczne i chemiczne niektórych ogniw litowych [40].....	39
Tabela 4. Charakterystyka niektórych ogniw paliwowych [54]	43
Tabela 5. Podstawowe parametry zbiorników ciśnieniowych [61]	51
Tabela 6 Stężenie atomu (w%) i parametr D (eV) z badania widm XPS	65
Tabela 7 Porównanie danych dotyczących stężenia związków węgla (w%) w obszarze C1s	66
Tabela 8 Parametry XRD dla wybranych próbek MWCNT-Br _n	70
Tabela 9 Przesunięcie Ramana dla MWCNT przed i bromowaniu przez po 10 dni	71
Tabela 10. Wyniki analizy ramanowskiej [cm ⁻¹].....	79
Tabela 11 Dane krystalograficzne dla Y ₅ Sb ₃ i Y _{5-x} Pr _x Sb _{3-y} My (M = Sn, Pb) oraz szczegóły doświadczalne określania struktury	87
Tabela 12 Dane krystalograficzne dla monokryształów Y _{5-x} Pr _x Sb _{3-y} Sn _y Li i Y _{5-x} Pr _x Sb _{3-y} Sn _y Na oraz szczegóły doświadczalne określania struktury	90
Tabela 13 Ułamkowe współrzędne atomowe i parametry przemieszczenia dla Y _{5-x} Pr _x Sb _{3-y} Sn _y Li i Y _{5-x} Pr _x Sb _{3-y} Sn _y Na (Å ²)	91
Tabela 14 Dane kryształu Li ₁₂ Mg ₃ Si ₃ Al [122]	103
Tabela 15 EDS	110
Tabela 16 Ciśnienie równowagowe desorpcji wodoru wyznaczone z plateau izoterm P – C – T w kilku temperaturach. Entalpia i entropia rozkładu wodorków obliczone z równania van't Hoffa.....	112

SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1. Kolektor słoneczny [12].....	12
Rys. 2. Turbina wiatrowa z poziomą osią obrotu [zdjęcie własne].....	13
Rys. 3. Turbina wiatrowa z pionową osią obrotu [zdjęcie własne].....	14
Rys. 4. Koło wodne podsiębierne [19].....	15
Rys. 5. Koło wodne śródsiębierne [19].....	16
Rys. 6. Koło wodne nasiębierne [19].....	16
Rys. 7. Turbina Peltona [21]	17
Rys. 8. Turbina Banki- Michella [22]	17
Rys. 9. Turbina Francisa [23].....	18
Rys. 10. Turbina Kapłana	18
Rys. 11. Schemat działania ogniwa elektrochemicznego [Opracowanie własne].....	27
Rys. 12. Typy ogniw [40]	29
Rys. 13. Schemat baterii cynkowo-manganowej [40].....	32
Rys. 14. Cylindryczne ogniwo typu „inside-out”, Lit-(CFx)n [40]	34
Rys. 15. Zasada konstrukcji akumulatora kwasowo-ołowiowego oraz przebieg charakterystyk E-t podczas ładowania i rozładowywania [50]	35
Rys. 16. Schemat szczelnego ogniwa Ni-Cd z elektrodami spiekanymi [40].....	36
Rys. 17. Schemat budowy ogniwa typu Ni-MeH [40].....	37
Rys. 18. Schemat reakcji zachodzących w ogniwach paliwowych [53]	41
Rys. 19. Schemat działania i konstrukcji polimerowego ogniwa paliwowego PEMFC [40]	44
Rys. 20. Schemat działania ogniwa paliwowego niskonapięciowego do 1V [40].....	45
Rys. 21. Obieg wodoru w gospodarce [61].....	47
Rys. 22. Porównanie zapłonu benzyny z wodorem [63].....	48
Rys. 23. Reakcja bromowanych MWCNT z <i>O</i> -metylo- <i>O</i> -naftylofosforonianem <i>L-N</i> -metyloefedryniowym	56
Rys. 24. Zdjęcie SEM natywnych MWCNT (a)	59
Rys. 25. Zdjęcia SEM bromowanych MWCNT przez 7 dni (b).....	59
Rys. 26. Zdjęcia SEM bromowanych MWCNT przez 10 dni (c)	60
Rys. 27. Zdjęcia SEM bromowanych MWCNT przez 14 dni (c)	60
Rys. 28. Analiza chemiczna w mikroobszarach metodą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) po 7 dniach (zawartość pierwiastka [% wag] C 98,2; Br 1,8)	61
Rys. 29. Analiza chemiczna w mikroobszarach metodą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) po 10 dniach (zawartość pierwiastka [% wag] C 97,6; Br 2,4).....	61
Rys. 30. Analiza chemiczna w mikroobszarach metodą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) po 14 dniach (zawartość pierwiastka [% wag] C 99,2; Br 0,8)	62
Rys. 31. Zdjęcie TEM natywnych MWCNT	63

Rys. 32. Zdjęcie TEM bromowanych MWCNT przez 7 dni	63
Rys. 33. Zdjęcie TEM bromowanych MWCNT przez 10 dni	64
Rys. 34. Zdjęcie TEM bromowanych MWCNT przez 14 dni	64
Rys. 35. Widmo XPS próbki MWCNT – Br 10	65
Rys. 36. XPS obszaru C1s o wysokiej rozdzielczość próbki MWCNT – Br 10.....	66
Rys. 37. Obszar Br3d dla próbki po procesie bromowania przez 7 dni.....	67
Rys. 38. Obszar Br3d dla próbki po procesie bromowania przez 10 dni.....	67
Rys. 39. Obszar Br3d dla próbki po procesie bromowania przez 14 dni.....	68
Rys. 40. Widma XRD natywnych i bromowanych MWCNT. Pozycje pików dyfrakcyjnych oznaczono jako 1 i 2 odpowiednio dla natywnych i bromowanych MWCNT	68
Rys. 41. Modelowa struktura natywnych i bromowanych MWCNT przez 10 dni.....	70
Rys. 42. Widma Ramana dla natywnych MWCNT i MWCNT – Br 10.....	71
Rys. 43. Krzywe DSC dla natywnych i bromowanych MWCNT.....	73
Rys. 44. Krzywe termogravimetryczne (TG) dla natywnych i bromowanych MWCNT w przedziale temp. od 50 do 1000°C.	73
Rys. 45. Krzywe różnicowe TG (DTG) dla natywnych i bromowanych MWCNT w przedziale temp. od 50 do 1000°C.	73
Rys. 46. Ogniwo typu Swagelok.....	75
Rys. 47. Działanie ogniwa elektrochemicznego	75
Rys. 48. Wykres chronopotencjometrii dla produktu MWCNT/S-P(O)OMeONf	76
Rys. 49. Wykres woltamperometrii cyklicznej dla MWCNT/S-P(O)(OMe)O-2-Nph	77
Rys. 50. Widma Ramana dla natywnych MWCNT, bromowanych MWCNT oraz MWCNT modyfikowanych solą fosforoorganiczną	78
Rys. 51. Dyfraktogramy XRD natywnych MWCNT (A), bromowanych MWCNT (B) oraz MWCNT modyfikowanych solą fosforoorganiczną (C). Pozycja pików dyfrakcyjnych oznaczonych jako 1 - dla MWCNT, 2 - dla bromowanych MWCNT oraz 3 - dla MWCNT modyfikowanych solą fosforoorganiczną	80
Rys. 52. Obserwowane (kółka), obliczone (linia) i różnica (linia dolna) proszkowych dyfrakcji rentgenowskich dla stopów Y_5Sb_3 (a), $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_y$ (b) i $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Bi_y$ (c).....	88
Rys. 53. Obrazy SEM stopów Y_5Sb_3 (a), $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_y$ (b) i $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Bi_y$ (c) oraz zdjęcia tych stopów po litowaniu (d, e, f) i sodowaniu (g, h, i)	89
Rys. 54. Schemat wstawiania atomów litu lub sodu w oktaedryczne luki przestrzenne	93
Rys. 55. Krzywa rozładowania galwanostaticznego dla LIB (u góry) i SIB (u dołu).....	95
Rys. 56 Obrazy SEM początkowego stopu $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_y$, CNT i zmodyfikowanego $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}Sn_y$ -CNT po spiekaniu.	96
Rys. 57. Zależność pojemności do liczby cykli badanych stopów dla LIB (u góry) i SIB (u dołu).	97

Rys. 58. Krzywe polaryzacji potencjokinetycznej badanych stopów LIB.....	98
Rys. 59. Spektroskopia impedancji elektrochemicznej badanych stopów dla LIB (góra) i SIB (dół). Dane EIS analizowane przez dopasowanie do równoważnego obwodu elektrycznego (wstawka).....	99
Rys. 60. Krzywe absorpcji wodoru (kolor czerwony) i desorpcji (kolor niebieski) dla stopu $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{Al}$ w stałej objętości przy 623 K.....	104
Rys. 61. Obraz SEM (tryb BSE) mikrostruktury stopu $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y$ (a), zmodyfikowanego dodatkami kompozytowymi: $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y\text{-Li}_x\text{ZnO-CNT}$ (b), $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y\text{-La}_2\text{O}_3\text{-CNT}$ (c). Powierzchnia widma EDS próbki $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y\text{-La}_2\text{O}_3\text{-CNT}$ (d). CA zapewnia ścieżki dyfuzji do większości ziaren wewnątrz materiału (e).....	109
Rys. 62. Krzywe absorpcji wodoru w próbkach przy 653K	111
Rys. 63. Krzywe desorpcji wodoru próbek przy 653 K.....	111
Rys. 64. Rentgenowskie dyfraktogramy proszkowe (promieniowanie Cu K1) dla próbek $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}$, $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}+10\%$ wag. MWCNT i $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}+30\%$ wag. MWCNT oraz zawartość ich fazy.	116
Rys. 65. Obraz ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) (a) próbki $\text{Mg}_{1,52}\text{-Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}+30\%$ wag. MWCNT oraz (b) tworzenie się monokryształów fazy węglkowej pokazanej na powiększonym obrazie.	117
Rys. 66. Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji stopów $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}\text{C}_{0,86}$; $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}$ oraz Mg w roztworze 6 M KOH. Warunki doświadczalne: 293 K; zakres potencjału: 1,0 do +1,0 V; szybkość skanowania: 10 mV s^{-1}	118
Rys. 67 Analizowanie danych EIS przez dopasowanie do równoważnego obwodu elektrycznego (wkładka) dla elektrody $\text{Mg}_{1,52}\text{Li}_{0,24}\text{Al}_{0,24}\text{C}_{0,86}$ w roztworze 6 M KOH.	119

Dorobek naukowy

Publikacje

1. Triphenylmethanethiol as a Precursor for the Simultaneous Formation of Bis (Triphenylmethyl) Sulfide, Bis(Triphenylmethyl) Trisulfide, and Bis(Triphenylmethyl) Peroxide: Crystal Structures and Hirshfeld Surface Analyses; Wojciech Ciesielski, Małgorzata Deska, Damian Kulawik, Bernard Marciniak, Ewa Różycka-Sokołowska, Grzegorz Kowalczyk, Józef Drabowicz; PHOSPHORUS SULFUR AND SILICON AND THE RELATED ELEMENTS, 2013, vol. 4, 188, 462-468, doi 10.1080/10426507.2012.745544
2. Właściwości fizykochemiczne bromowanych wielościennych nanorurek węglowych funkcjonalizowanych tiofosforanem O-metylo-O-2-naftylo-L-N-metylofedryniowym; Wojciech Ciesielski, Damian Kulawik, Volodymyr Pavlyuk, Magdalena Pyzalska, Sandra Zdanowska, Józef Drabowicz, Przemysł Chemiczny, 2015, vol. 12, 2189-2194, doi 10.15199/62.2015.12.20;
3. Chromium substitution effect on structural and electrochemical behavior of Li-Cr-Ni-O oxides; Agnieszka Balińska, Wojciech Ciesielski, Damian Kulawik, Renata Misztal, Volodymyr Pavlyuk, Ionics International Journal of Ionics The Science and Technology of Ionic Motion, 2015, vol. 11, 21, 3039-3049, doi 10.1007/s1 1581-015-1502-3;
4. A stereogenic heteroatom-containing substituent as an inducer of chirality in the derivatives of thiophenes (mono, oligo, and poly), fullerenes C-60, and multiwalled nanotubes; Wojciech Ciesielski, Damian Kulawik, Bogdan Dudziński, Magdalena Pyzalska, Phosphorus Sulfur And Silicon And The Related Elements, 2016, vol. 2, 191, 211-219, doi 10.1080/10426507.2015.1079198;
5. Carbon nanotubes functionalized by salts containing stereogenic heteroatoms as electrodes in their battery cells; Wojciech Ciesielski, Józef Drabowicz, Tomasz Girek, Damian Kulawik, Volodymyr Pavlyuk, Magdalena Pyzalska, Sandra Zdanowska, Polish Journal of Chemical Technology, 2016, vol. 4, 18, 22-26, doi 10.1515/pjct-2016-0066;
6. Carbon nanotubes functionalized with sulfur, selenium, or phosphorus or substituents containing these elements; Wojciech Ciesielski, Damian Kulawik, Józef Drabowicz, Bogdan Dudziński, Magdalena Pyzalska, Sandra Zdanowska,

- Phosphorus Sulfur And Silicon And The Related Elements, 2016, vol. 3, 191, 541-547, doi 10.1080/10426507.2015.1100193;
7. Li-Ge-H system: Hydrogenation and structural properties of LiGeH_x (0 < x < 0.25) phase; Wojciech Ciesielski, Damian Kulawik, Volodymyr Pavlyuk, Wojciech Prochwicz, Beata Rożdżyńska-Kiełbik, SOLID STATE SCIENCES, 2016, 61, 24-31, doi10.1016/j.solidstatesciences.2016.09.003;
 8. Nowoczesne materiały do przechowywania wodoru jako paliwa przyszłości; Wojciech Ciesielski, Agnieszka Folentarska, Damian Kulawik, Volodymyr Pavlyuk, Chemistry. Environment. Biotechnology., 2016, 19, 125-130, doi 10.16926/c_ebj.2016.19.17;
 9. Zastosowanie nanorurek węglowych w nanoelektronice i materiałach akumulujących energię; Wojciech Ciesielski, Józef Drabowicz, Andrzej Holi, Damian Kulawik, Marek Ożarowski, Katarzyna Serdiuk, Anna Zurkowska, Magdalena Pyzalska, Sandra Zdanowska, Prace Naukowe Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie. Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa, 216,4, 367-376, doi 10.16926/tiib.2016.04.30;
 10. A review of procedures of purification and chemical modification of carbon nanotubes with bromine; Sandra Żarska, Damian Kulawik, Józef Drabowicz, Wojciech Ciesielski, Fullerenes Nanotubes And Carbon Nanostructures, 2017, vol. 10, 25, 563-569, doi10.1080/1536383X.2017.1330266;
 11. New quaternary carbide Mg_{1.52}Li_{0.24}A_{10.24}C_{0.86} as a disorder derivative of the family of hexagonal close-packed (hcp) structures and the effect of structure modification on the electrochemical behaviour of the electrode; Volodymyr Pavlyuk, Damian Kulawik, Wojciech Ciesielski, Nazar Pavlyuk, Grygoriy Dmytriv, Acta Crystallographica Section C-Structural Chemistry, 2018, vol. 3, 74, 360-365, doi 10.1107/S20532296180028S1 ;
 12. Synthesis, characterization, and catalytic properties of the Li-doped ZnO; Damian Kulawik, Sandra Żarska, Agnieszka Folentarska, Volodymyr Pavlyuk, Wojciech Ciesielski, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, vol.1, 134, 59-69, doi 10.1007/s10973-018-7488-0;
 13. Wpływ przechowywania zawartość witamin oraz substancji odżywczych wsuplementowanych sałatkach warzywnych; Jacek Szytyler, Tomasz Girek, Beata Girek, Igor Jatulewicz, Damian Kulawik, Katarzyna Ciesielska, Wojciech Ciesielski, Agnieszka Folentarska, Prace Naukowe Akademii im. Jana Długosza

- w Częstochowie. Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa, 2018, 6, 763-777, doi 10.16926/tiib.2018.06.55;
14. Can onium type derivatives with a stereogenic sulfur atom serve as chiral ionic liquids? A literature search; Dorota Krasowska, Aleksandra Jasiak, Damian Kulawik, Wojciech Ciesielski, Józef Drabowicz, Phosphorus Sulfur And Silicon And The Related Elements, 2019, vol. 7, 194, 712-719, doi 10.1080/10426507.2019.1603717;
 15. Electrochemical hydrogenation of Mg₇₆Li₁₂Al₁₂ solid solution phase; Volodymyr Pavlyuk, Wojciech Ciesielski, Nazar Pavlyuk, Damian Kulawik, Małgorzata Szyrej, Beata Rożdżyńska-Kiełbik, Vasyl Kordan, Ionics, 2019, vol. 6, 25, 2701-2709, doi 10.1007/s1 1581-018-2743-8;
 16. Hydrogenation and structural properties of Mg_{100-2x}Li_xAl_x (x=12) limited solid solution, Volodymyr Pavlyuk, Wojciech Ciesielski, Damian Kulawik, Agnieszka Balińska, Małgorzata Szyrej, Beata Rożdżyńska-Kiełbik, Agnieszka Folentarska, Nazar Pavlyuk, Vasyl Kordan, Grzegorz Kowalczyk, Materials Chemistry and Physics, 2019, 223, 503-511, doi10.1016/j .matchemphys.2018.11.007;
 17. Structure and some physicochemical and functional properties of water treated under ammonia with low-temperature low-pressure glow plasma of low frequency, Ciesielska, A.; Ciesielski W.; Kołoczek H.; Kulawik D.; Kończyk J.; Oszczęda Z.; Tomasik P.; Open Chemistry, 2020, doi.org/10.1515/chem-2020-0166
 18. Structure and some physicochemical and functional properties of water treated under ammonia with low-temperature low-pressure glow plasma of low frequency; Chwastowski J.; Ciesielska, K.; Ciesielski W.; Kołoczek H.; Kulawik D.; Khachatryan K.; Oszczęda Z.; Tomasik P.; Witczak M.; Water, Volume 12 Issue 5, 10.3390/w12051314
 19. Structure and physicochemical properties of water treated under methane with low-temperature glow plasma of low frequency; Ciesielska, A.; Ciesielski W.; Khachatryan K.; Kołoczek H.; Kulawik D.; Oszczęda Z.; Soroka J.; Tomasik P.; Water Open Access, Volume 12, Issue 61 June 2020 Article number 1638, doi.10.3390/w12061638
 20. Structure and physicochemical properties of water treated under carbon dioxide with low-temperature low-pressure glow plasma of low frequency; Ciesielska,

- A.; Ciesielski W.; Khachatryan K; Kołoczek H.; Kulawik D.; Oszczyda Z.; Soroka J.; Tomasik P; Water Open Access, Volume 12, Issue 7 July 2020 Article number 1920, doi. 10.3390/w12071920
21. Cultivation of cress involving water treated under different atmospheres with low-temperature, low-pressure glow plasma of low frequency; Ciesielska, K.; Ciesielski W.; Kulawik D.; Oszczyda Z.; Tomasik P; Water Open Access, Volume 12, Issue 8 August 2020 Article number 2152, doi. 10.3390/W12082152
 22. Water of increased content of molecular oxygen; Chwastowski J.; Ciesielski W.; Kołoczek H.; Kulawik D.; Khachatryan K.; Oszczyda Z.; Tomasik P.; Witczak M.; Soroka J.; Water Open Access, Volume 12, Issue 9 September 2020 Article number 2488, doi. 10.3390/w12092488
 23. Biomedical application of cyclodextrin polymers cross-linked via dianhydrides of carboxylic acids; Ciesielska, A.; Ciesielski W.; Girek B.; Girek T.; Koziel K.; Kulawik D.; Łagiewka J.; Applied Sciences Open Access Volume 10, Issue 23, Pages 1 - 131 December 2020 Article number 8463; doi.10.3390/app10238463
 24. Specific controlling essential oil composition of basil (*Ocimum basilicum* L.) involving low-temperature, low-pressure glow plasma of low frequency; Ciesielski W.; Gąstoł M.; Kulawik D.; Oszczyda Z.; Tomasik P; Pisulewska E.; Water Open Access Volume 12, Issue 12 December 2020 Article number 3332; doi. 10.3390/w12123332
 25. Structural and enhanced hydrogen storage properties of the $\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{Al}$ phase; Pavlyuk V., Ciesielski W.; Kulawik D.; Pavlyuk N.; Dmytriv G.; Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry Volume 77, Pages 227 - 2341 May 2021; doi. 10.1107/S2053229621004113
 26. A facile and efficient bromination of multi-walled carbon nanotubes; Zarska S.; Kulawik D.; Pavlyuk V.; Tomasik P.; Bachmatiuk A.; Szukiewicz R.; Ciesielski W.; Materials Open Access Volume 14, Issue 122 June 2021 Article number 3161; doi. 10.3390/ma14123161
 27. Enhancement of hydrogen storage properties of $\text{Li}_{12+x}\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_{4-y}\text{Sn}_y$ ($x=y=0.48$) phase by modification with $\text{Li}_x\text{ZnO}/\text{La}_2\text{O}_3$ -CNT composites; Pavlyuk V., Ciesielski W.; Pavlyuk N.; Kulawik D.; Dmytriv G.; International Journal of

Hydrogen Energy Volume 46, Issue 44, Pages 22864 - 2287628 June 2021; doi.
10.1016/j.ijhydene.2021.04.127

28. Enhancement of $y_{5-x}pr_xsb_{3-y}m_y$ (M = sn, pb) electrodes for lithium-and sodium-ion batteries by structure disordering and cnts additives; Pavlyuk V., Ciesielski W.; Pavlyuk N.; Kulawik D.; Balińska A.; Kluziak K.; Materials Open Access Volume 14, Issue 151 August 2021 Article number 4331; doi.
10.3390/ma14154331

Projekty naukowe:

2016 – 2019 Kierownik projektu PRELUDIUM „Materiały hybrydowe służące do magazynowania wodoru na bazie nanorurek węglowych i nowych super lekkich stopów litu” - 2015/19/N/ST8/03922

2018-2021 Wykonawca w projekcie „Nowe materiały elektrodowe REM2 oraz RE5M3 (gdzie RE=pierwiastki ziem rzadkich, M=SN, Pb, Sb) o zwiększonej wydajności i stabilności cyklicznej ogniwo litowo- oraz sodowo-jonowych" - 2017/25/B/ST8/02179, kierownik projektu prof, dr hab. Volodymyr Pavlyuk

2015-2018 Wykonawca w projekcie „Zaawansowane materiały dla systemów magazynowania wodoru na bazie nowych super-lekkich stopów litu" - 2014/15/B/ST8/00101, kierownik projektu prof, dr hab. Volodymyr Pavlyuk

2012-2015 Wykonawca w projekcie „Nowe optycznie czynne cieczy jonowe ze stereogenicznym heteroatomem lub atropoizomerycznymi elementami chiralności zawierającymi hiperwalenty heteroatom" - 2011/01/B/ST5/06304, kierownik projektu prof, dr hab. Józef Drabowicz

2012-2015 Wykonawca w projekcie „Optycznie czynne nanorurki węglowe: syntezy i badania strukturalne kowalencyjnych i supramolekularnych pochodnych zawierających stereogeniczny heteroatom oraz ich wykorzystanie w chemii "nowych materiałów" i w syntezie asymetrycznej" - 2011/03/B/ST5/03233, kierownik projektu prof, dr hab. Józef Drabowicz

2014 *Specjalista ds. monitoringu w projekcie " Ochrona patentowa metod syntezy i biologicznej aktywności nowych soli onioowych, achiralnych i chiralnych cieczy jonowych, kompleksów układów węglowodanowych z jonami metali grup*

prześciowych oraz nanorurek węglowych funkcjonalizowanych podstawnikami ze stereogenicznym heteroatomem" POIG.Ol.03.02-00-014/11.

Projekty dydaktyczne:

2018-2020 *Specjalista ds. monitoringu* POWR.05.05.00-00-0026/18 Na ratunek. Program rozwoju dla studentów i absolwentów Pielęgniarstwa Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie

2018-2020 *Specjalista ds. monitoringu* POWR.03.01.00-00-U158/17 Akademia Młodych Wynalazców inicjatywą poszerzającą horyzonty kreatywnego i innowacyjnego myślenia dzieci i młodzieży

2017 – 2019 *Specjalista ds. monitoringu* POWR.03.01.00-00-S150/17 Dietetyka w praktyce - drogą do sukcesu

2014 *Specjalista ds. rekrutacji* „Biotechnologia szansą na lepszą pozycję na rynku pracy" program operacyjny kapitał ludzki POKL.04.01,02-00-159/12

Patenty:

PAT.228726 „n-Alkanosulfonian O-(1R,2S)-N-metyloefedryny oraz sposób wytwarzania estrów sulfinowych pochodnych (-)-(1R,2S)-N-metyloefedryny”; J. Drabowicz, M. Deska, D. Kulawik

PAT.231557 „Zastosowanie cieczy jonowych, pochodnych tlenków trzeciorzędowych fosfin z terminalną grupą N-metyloimidazolową”; R. Biczak, W. Ciesielski, J. Drabowicz, B. Pawłowska, S. Miroszynchenko, D. Kulawik, P. Pokora-Sobczak, D. Krasowska

PAT.236544 „Stop układu pierwiastków s- oraz p- elektronowych, sposób jego wytwarzania oraz jego zastosowanie”, V. Pavlyuk, W. Ciesielski, D. Kulawik

Stáže i wyjazdy studyjne:

15.07.2021 – 15.08.2021 Wyjazd naukowy w celu pozyskania materiałów oraz wykonania pomiarów do pracy naukowej - Lwowski Uniwersytet Narodowy im. Iwana Franki we Lwowie, Ukraina

07.17.2019 – 07.31.2019 Wyjazd naukowy w ramach projektu PROM w celu pozyskania materiałów oraz wykonania pomiarów do pracy naukowej - Lwowski Uniwersytet Narodowy im. Iwana Franki we Lwowie, Ukraina

07.23.2018 – 08.31.2018 Wyjazd naukowy w celu syntezy materiałów hybrydowych do magazynowania wodoru na bazie nanorurek węglowych i super lekkich stopów litu - Lwowski Uniwersytet Narodowy im. Iwana Franki we Lwowie, Ukraina

08.05.2017 – 08.08.2017 Prowadzenie badań oraz synteza materiałów na bazie nanorurek węglowych (MWCNT) jako materiałów do elektrodowych do baterii litowo-jonowych - Lwowski Uniwersytet Narodowy im. Iwana Franki we Lwowie, Ukraina

Wystąpienia na konferencjach krajowych i zagranicznych:

Komunikaty ustne:

1. V KRAJOWA KONFERENCJA „GRAFEN I INNE MATERIAŁY 2D”; Szczecin, 19-21 września 2019 "New eco-friendly batteries based on carbon nanotubes"
2. 22nd International Conference on Composites Materials (ICCM22), Melbourne, Australia August 11-16, 2019; "New Hybrid Materials Based on Carbon Nanotubes and Metal Alloys "
3. 22nd International Conference on Composites Materials (ICCM22), Melbourne, Australia August 11-16, 2019; "Battery Prototype With a Cell Based on Carbon Nanostructures "
4. INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANO-MATERIEL, ENGINEERING APPLICATIONS, MANUFACTURING AND APPLIED SCIENCES; Bangkok Thailand 11-12 2019 February; "New Hybrid Materials based on Carbon Nanotubes and Metal Alloys "

5. INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANO-MATERIEL, ENGINEERING APPLICATIONS, MANUFACTURING AND APPLIED SCIENCES; Bangkok Thailand 11-12 2019 February; "Battery Prototype with a Cell based on Carbon Nanostructures"
6. 4th International Conference on Nanoscience and Nanotechnology 2017, Colombo Sri Lanka 14-15grudnia 2017, "New Hybrid Materials Based on Carbon Nanotubes and Mg_{0.7}C_{1.0}Al_{0.2} Alloy as Materials for Hydrogen Storage Systems "
7. 4th International Conference on Nanoscience and Nanotechnology 2017, Colombo Sri Lanka 14-15grudnia 2017; "New Look on Few Chemical Systems "Good" For Natural Environment"
8. 2016 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENERGY, ENVIRONMENT AND EARTH SCIENCES (ICEEES2016), Szanghaj Chiny 12 - 14 grudnia 2016, "New Safe Materials for Hydrogen Storage Based on Carbon Nanotubes and New Super-Lightweight Lithium Alloys "
9. 2016 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENERGY, ENVIRONMENT AND EARTH SCIENCES (ICEEES2016), Szanghaj Chiny 12-14 grudnia 2016, "Physico-chemical Look on Few Chemical Systems "Good" for Natural Environment"
10. IV MIĘDZYNARODOWA KONFERENCJA INŻYNIERIA BEZPIECZEŃSTWA A ZAGROŻENIA CYWILIZACYJNE ZAGROŻENIA CBRNE; Częstochowa, 8-9 czerwca 2016; „Nowe bezpieczne materiały do magazynowania wodoru na bazie nanorurek węglowych i nowych super lekkich stopów litu"
11. IV MIĘDZYNARODOWA KONFERENCJA INŻYNIERIA BEZPIECZEŃSTWA A ZAGROŻENIA CYWILIZACYJNE ZAGROŻENIA CBRNE; Częstochowa, 8-9 czerwca 2016, „Struktury Węglowe Funkcjonalizowane Solami Organicznymi Zawierającymi Heteroatom Siarki Jako Nowe "Zielone " Ogniwa "
12. II KRAJOWA KONFERENCJA „GRAFEN I INNE MATERIAŁY 2D"; Szczecin, 6-8 września 2016 r. „Struktury węglowe i siarki w bateriach"
13. 27th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ORGANIC CHEMISTRY OF SULFUR, Jena Niemcy, 24 - 29 lipca 2016r; *"Environmentally Friendly Batteries Based On Carbon Nanotubes"*

Postery:

1. V KRAJOWA KONFERENCJA „GRAFEN I INNE MATERIAŁY 2D”; Szczecin, 19-21 wrzesień 2019; *„New hybrid materials based on carbon nanotubes and metal alloys”*
2. IX Kongres Technologii Chemicznej, Gdańsk, 3-7 wrzesień 2018, *„Magazynowanie energii przy użyciu materia³ach hybrydowych na bazie nanorurek węglowych i stopów litowo- magnezowych ”*
3. V MIĘDZYNARODOWA KONFERENCJA INŻYNIERIA BEZPIECZEŃSTWA A ZAGROŻENIA CYWILIZACYJNE ZAGROŻENIA CBRNE, Częstochowa, 14-15 czerwca 2018 *„bezpiecznie magazynowanie wodoru w fazie stałej”*
4. III Interdyscyplinarna Akademicka Konferencja Ochrony Środowiska, Gdańsk 13-15 kwietnia 2018; *„Materiały hybrydowe na bazie nanorurek węglowych i stopów litowo-magnezowych do magazynowania energii”*
5. II Interdyscyplinarna Akademicka Konferencja Ochrony Środowiska, Gdańsk 17-20 marca 2017; Nowe materiały do magazynowania wodoru na bazie nanorurek węglowych
6. II KRAJOWA KONFERENCJA „GRAFEN I INNE MATERIAŁY 2D”; Szczecin, 6-8 września 2016 *„Materiały hybrydowe służące do magazynowania wodoru na bazie nanorurek węglowych i nowych super lekkich stopów litu ”*
7. The 6th International Conference ECOLOGICAL & ENVIRONMENTAL CHEMISTRY. Chisinau, Republic of Moldova on March 2-3, 2017, *„Hybrid materials for hydrogen storage systems based on carbon nanotubes and new super-light lithium alloys ”*
8. The 6th International Conference ECOLOGICAL & ENVIRONMENTAL CHEMISTRY. Chisinau, Republic of Moldova on March 2-3, 2017, *“Physico-Chemical Look on Few Chemical Systems “Good” For Natural Environment”*
9. The 6th International Conference ECOLOGICAL & ENVIRONMENTAL CHEMISTRY, Chisinau, Republic of Moldova on March 2-3, 2017; *“Functionalized Carbon Nanotubes As New Potential Green Electrodes ”*

Udział w komitetach naukowych konferencji krajowych lub międzynarodowych:

Przewodniczący sesji na konferencji 2016 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENERGY, ENVIRONMENT AND EARTH SCIENCES (ICEEES2016) w Szanghaju.

Członek komitetu organizacyjnego i zapewnienie obsługi informatycznej sesji prowadzonych następujących konferencji:

1. 3rd International Conference on Phosphorus Chemistry Częstochowa, July 5-9 2021
2. 57. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego,
3. 7th International Meeting on Halogen Chemistry (HALCHEM VII),
4. XIX International Seminar on Physics and Chemistry Solids (19 ISPCS),
5. International Symposium of Chemistry of Acyclic and Cyclic Heteroorganic Compounds,
6. II CZĘSTOCHOWSKIE FORUM MŁODYCH "#NAUKA. LUBIĘ TO!"
7. I CZĘSTOCHOWSKIE FORUM MŁODYCH "#NAUKA. LUBIĘ TO!"

Członkostwo w międzynarodowych lub krajowych organizacjach i towarzystwach naukowych:

Członkostwo od 2014 w Polskim Towarzystwie Chemicznym.

Członkostwo w komitetach redakcyjnych i radach naukowych czasopism:

W latach 2014-2019 członek czasopisma „Chemistry. Environment. Biotechnology.” - redaktor informatyczny.

Nagrody i wyróżnienia

Nagroda Indywidualna II^o stopnia Rektora UJD za szczególne osiągnięcia w pracy w 2018 roku

Nagroda Indywidualna II^o stopnia Rektora UJD za szczególne osiągnięcia w pracy w 2019 roku

Nagroda Indywidualna III^o stopnia Rektora UJD za szczególne osiągnięcia w pracy w 2021 roku

1. Srebrny medal za technologię wytwarzania innowacyjnych nutraceutyków i kosmetyków z wykorzystaniem odpadów winiarskich. Twórcy: dr hab. Wojciech Ciesielski, prof. UJD, dr Tomasz Girek, mgr Damian Kulawik, mgr Sandra Źarska, mgr Agnieszka Folentarska, mgr Katarzyna Ciesielska, mgr Beata Girek, dr hab. Maciej Gąstoł, prof. Elżbieta Pisulewska, Dżakarta, Indonezja 2019
2. XIII Warszawska Międzynarodowa Wystawa Wynalazków IWIS 2019 otrzymała: Złoty medal za Technologię wytwarzania innowacyjnych nutraceutyków i kosmetyków z wykorzystaniem odpadów winiarskich. Twórcy: dr hab. Wojciech Ciesielski, prof. UJD, dr Tomasz Girek, mgr Damian Kulawik, mgr Sandra Źarska, mgr Agnieszka Folentarska, mgr Katarzyna Ciesielska, mgr Beata Girek, dr hab. Maciej Gąstoł, prof. Elżbieta Pisulewska, Warszawa, Polska
3. Złoty medal na Międzynarodowej Warszawskiej Wystawie Wynalazków IWIS 2018: „Baterie prototype with cell based in carbon nanostructures” - technologia produkcji ogniw elektrycznych opartych na nanorurkach węglowych, W. Ciesielski, J. Drabowicz, S. Źarska, D. Kulawik, A. Folentarska, V. Pavlyuk
4. Wyróżnienie Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego za prototyp baterii z ogniwem na bazie nanostruktur węglowych”, na Międzynarodowej Warszawskiej Wystawie Wynalazków IWIS 2018 W. Ciesielski, J. Drabowicz, S. Źarska, D. Kulawik, A. Folentarska, V. Pavlyuk
5. Złoty medal na Seoul International Invention Fair 2018: „Baterie prototype with cell based in carbon nanostructures” - technologia produkcji ogniw

elektrycznych opartych na nanorurkach węglowych, W. Ciesielski, D. Kulawik, A. Folentarska, S. Żarska, J. Drabowicz, V. Pavlyuk

6. Srebrny medal na Międzynarodowej Warszawskiej Wystawie Wynalazków IWIS 2017: "A method for obtaining modern cells based on carbon nanostructures" - technologia produkcji ogniw elektrycznych opartych na nanorurkach węglowych
7. Złoty medal na the International Invention and Innovation "Show INTARG 2017" for the invention: n-Alkanosulfonian O-(1R,2S)-N-metylofedryny, sposób wytwarzania estrów sulfinowych pochodnych (-)-(1R,2S)-N-metylofedryny, oraz ich zastosowanie