

AUTOREFERAT

1. Imię Nazwisko:

Marek Nowak

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne - z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

- dyplom ukończenia z wynikiem bardzo dobrym i wyróżnieniem dziennych studiów magisterskich na Wydziale Budowy Maszyn i Zarządzania Politechniki Poznańskiej, na kierunku Inżynieria materiałowa. Temat pracy dyplomowej magisterskiej: "Stabilność austenitu szczątkowego w stalach konstrukcyjnych hartowanych bainitycznie", Rok ukończenia studiów: 1999.

- dyplom uzyskania stopnia naukowego doktora nauk technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa nadany uchwałą Rady Wydziału Budowy Maszyn i Zarządzania Politechniki Poznańskiej z dnia 25 kwietnia 2003 na podstawie przedstawionej rozprawy doktorskiej pt. „Wpływ częściowej substytucji niklu przez Al, Mn, Co na właściwości fizyczne i elektrochemiczne nanokrystalicznych stopów typu LaNi₅”, promotor prof. dr hab. Mieczysław Jurczyk.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych

- od 01.10.1999 do 30.09.2000 na stanowisku asystenta stażysty w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Poznańskiej

- od 01.03.2001 do 30.09.2003 na stanowisku asystenta w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Poznańskiej

- od 01.10.2003 do chwili obecnej na stanowisku adiunkta w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Poznańskiej

- od 01.10.2009 do 30.09.2012 na stanowisku wykładowcy w Wyższej Szkole Edukacji i Terapii w Poznaniu

- od 1.10. 2008 do chwili obecnej zastępca Dyrektora Instytutu Inżynierii Materiałowej

Parametryczne zestawienie osiągnięć naukowych (stan na 7.11.2014)

Liczba publikacji: 41 w tym 24 z listy Journal Citation Reports.

Liczba prac konferencyjnych: 25.

Sumaryczny IF (impact factor): 65,67.

Łączna liczba cytowań (bez autocytowań) wszystkich publikacji wg bazy Web of Science: 198.

Indeks Hirscha wg bazy Web of Science: 9.

Liczba punktów publikacji według wykazów MNiSW: 818.

4. Osiągnięcie naukowe

Osiągnięciem naukowym, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.), jest jednotematyczny cykl publikacji nt.: „Nanomateriały kompozytowe na bazie magnezu odwracalnie absorbujące wodór wytwarzane metodą mechanicznej syntezy”.

Na cykl składa się 10 publikacji, jeden uzyskany patent i jedno zgłoszenie patentowe ora jedno opracowanie na zamówienie dla wydawnictwa Springer (LB VIII/8)

- [A1] M. Jurczyk, **M. Nowak**, A. Szajek, A. Jezierski, Hydrogen storage by Mg-based nanocomposites, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, (2012), 3652-3658
- [A2] L. Smardz, **M. Nowak**, M. Jurczyk, XPS valence band studies of hydrogen storage nanocomposites, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, (2012), 3659-3664
- [A3] **M. Nowak**, M. Jurczyk, Physical and chemical properties of Mg-based nanomaterials, *Inżynieria materiałowa*, 189, (2012), 374-376
- [A4] L.W. Huang, O. Elkedim, **M. Nowak**, M. Jurczyk, R. Chassagnon, D.W. Meng, Synergistic effects of multiwalled carbon nanotube and Al on the electrochemical hydrogen storage properties of Mg₂Ni-type alloy prepared by mechanical alloying, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, (2012), 1538-1545
- [A5] L.W. Huang, O. Elkedim, **M. Nowak**, R. Chassagnon, M. Jurczyk, Mg_{2-x}Ti_xNi (x = 0, 0.5) alloys prepared by mechanical alloying for electrochemical hydrogen storage: Experiments and first-principles calculations, *International Journal of Hydrogen Energy* 37, (2012), 14248-14256
- [A6] **M. Nowak**, M. Jurczyk, Mg-based nanocomposites for room temperature hydrogen storage, *Physica status solidi (A)*, 207, (2010), 1144–1147
- [A7] **M. Nowak**, M. Jurczyk, Nanocomposite LaNi₅/Mg₂Ni- and ZrV₂/Mg₂Ni-type hydrides, *Inżynieria Materiałowa*, 2, (2010) 167-170
- [A8] **M. Nowak**, I. Okonska, L. Smardz, M. Jurczyk, Segregation Effect on Nanoscale Mg – based Hydrogen Storage Materials, *Materials Science Forum*, 610-613, (2009), 431-440
- [A9] M. Jurczyk, **M. Nowak**, I. Okonska, L. Smardz, A. Szajek, Nanocomposite Hydride LaNi₅/A- and Mg₂Ni/A-Type Materials (A=C, Cu, Pd), *Materials Science Forum*, 610-613, (2009), 472-479
- [A10] I. Okonska, **M. Nowak**, E. Jankowska, M. Jurczyk, Hydrogen storage by Mg-based nanomaterials, *Reviews on Advanced Materials Science*, 18, (2008), 632-636
- [A11] M. Jurczyk, **M. Nowak** Zgłoszenie patentowe na wynalazek pt.: Sposób wytwarzania dwufazowego nanokompozytu odwracalnie absorbującego wodór na bazie stopu magnezu modyfikowanego stopem TiNi, zgłoszenie nr P.398882
- [A12] M. Jurczyk, **M. Nowak**, Sposób wytwarzania dwufazowego nanokompozytu odwracalnie absorbującego wodór w temperaturze otoczenia na bazie stopu magnezu modyfikowanego stopem typu AB₅, patent nr PL 210555 B1
- [A13] Landolt-Börnstein, VIII/8: Hydrogen Storage - editor Emil Burzo, Author of Chapter- M. Jurczyk, **M. Nowak**: Application - Hydrogen Technology - w druku

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

Moje zainteresowania naukowe obejmują obszar inżynierii materiałowej związany z wytwarzaniem i modyfikacją właściwości materiałów wodorochłonnych opartych o stopy na bazie Mg odwracalnie absorbujące wodór. W ramach prowadzonych prac wykonałem badania destabilizacji wodorkowych związków chemicznych na bazie Mg metodami nanostrukturyzacji, zbadałem wpływ dodatków katalitycznych oraz zaprojektowałem układy nanokompozytowe odwracalnie absorbujące wodór w temperaturze pokojowej.

Duże zanieczyszczenie środowiska produktami spalania paliw węglowodorowych oraz prognozy kryzysu energetycznego na świecie przyczyniły się do wzrostu zainteresowania

alternatywnymi źródłami energii. Obecnie największe nadzieje pokładane są w technologiach wodorowych, wyróżniających się czystością ekologiczną i bazujących na dużej wartości energetycznej tego pierwiastka. Tradycyjne sposoby przechowywania wodoru w postaci sprężonej lub skroplonej charakteryzują się znacznymi niedogodnościami. Na efektywne magazynowanie wodoru pozwalają rozwiązania z wykorzystaniem ciał stałych. Stopy metali mogą odwracalnie absorbować do kilku procent wagowych gazu tworząc wodorki. Przyczyną intensywnych badań nad stopami odwracalnie magazynującymi wodór są ich zalety jako bezpiecznych i nietoksycznych źródeł energii, które mają szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach techniki. Przykładem już stosowanych rozwiązań technicznych wykorzystujących wodór są odwracalne zasadowe ogniwa niklowo-wodorkowe (Ni-MH), których działanie oparte jest na odwracalnej absorpcji wodoru przez materiał elektrody ujemnej. Baterie zbudowane na bazie faz międzymetalicznych pochłaniających i uwalniających wodór, w których anodą jest wodorek metalu, a katodą aktywowane wodorotlenki niklu, stanowią ekologiczne źródło energii elektrycznej. Istotnym atrybutem stosowania stopów odwracalnie absorbujących wodór w ogniwach jest spadek zawartości metali toksycznych w porównaniu z konwencjonalnymi bateriami, takimi jak kwasowy akumulator ołowiowy czy akumulator zasadowy typu Ni-Cd. Dobrej jakości ogniwo niklowo-wodorkowe (Ni-MH) jest bezprzewodowym, czystym ekologicznie odwracalnym źródłem zasilania. Obecnie na skalę przemysłową wytwarza się i stosuje w ogniwach Ni-MH wieloskładnikowe układy odwracalnie absorbujące wodór, które zostały opracowane na bazie dwuskładnikowych związków międzymetalicznych typu: LaNi_5 i ZrV_2 .

Stopy typu TiFe i Mg_2Ni są perspektywnymi materiałami na elektrody w ogniwach Ni-MH. Układ TiFe z grupy AB charakteryzuje się większą pojemnością wodoru niż LaNi_5 , a jego składniki są tańsze.

Szczególne duże zainteresowanie dotyczy stopów odwracalnie magazynujących wodór opartych na magnezie. Zdolność magnezu do pochłaniania wodoru jest bardzo duża i wynosi 7,7 % wag. Cecha ta w połączeniu z niskim ciężarem właściwym tego pierwiastka czyni go atrakcyjnym materiałem magazynującym wodór. Jednakże, pomimo wysokiej absorpcji wodoru przez magnez, reakcja uwalniania wodoru (desorpcja) jest utrudniona – przebiega bardzo wolno i w wysokich temperaturach. Spowodowane jest to powstawaniem powłok tlenkowych na powierzchni pierwiastka co utrudnia dysocjację molekuł wodoru na powierzchni. Z tego względu jako materiały odwracalnie absorbujące wodór stosowane są stopy magnezu z niklem, gdzie Ni jest katalizatorem reakcji absorpcji-desorpcji. Układy takie mogą być wykorzystane w ogniwach niklowo-wodorkowych, ogniwach paliwowych oraz jako magazyny wodoru charakteryzujące się niewielką masą, dużą pojemnością i stosunkowo niską ceną. Zważywszy na powyższe cechy tego pierwiastka celowym wydaje się być wykorzystanie magnezu – metalu o stosunkowo niskiej masie właściwej - jako głównego składnika magazynów wodoru w stałym stanie skupienia.

Celem prowadzonych prac badawczych było opracowanie technologii wytworzenia nanokrystalicznych stopów na bazie magnezu odwracalnie absorbujących wodór w temperaturze pokojowej z zastosowaniem nierównowagowych procesów wytwarzania oraz zbadanie wpływu mikrostruktury, składu chemicznego na wybrane właściwości fizyczne i elektrochemiczne wytworzonych nanomateriałów i nanokompozytów.

Procesem użytym do wytworzenia materiałów była mechaniczna synteza (MA). Proces ten polega na generowaniu dużej liczby defektów struktury krystalicznej. Prowadzony jest w wysokoenergetycznych młynach, w których mielone są składniki wyjściowe stopu mające postać proszków o dużej czystości. Zmianę zarówno składu chemicznego jak i mikrostruktury warunkują równoległe przebiegające procesy kruszenia i stapiania.

Właściwości fizykochemiczne materiału otrzymanego przez zastosowanie mechanicznej syntezy zależą jednocześnie od warunków i parametrów procesu, które są ze sobą skorelowane. Czynniki te decydują o składzie fazowym materiału, przebiegu amorfizacji, wielkości ziarna oraz kinetyce procesu. Głównymi parametrami procesu są energia mielenia, czas oraz temperatura. Do warunków MA, rozumianych jako czynniki narzucone przez technologię lub infrastrukturę, zalicza się typ młynka, atmosferę syntezy. Generalnie, nie można rozpatrywać wpływu wyszczególnionych czynników oddzielnie, ponieważ są one względem siebie relatywne i uwarunkowane często wspólnymi zależnościami. Należy zaznaczyć, iż mechaniczna synteza pozwala ominąć ograniczenia szybkości przemian fazowych, związanych z małą szybkością dyfuzji w metalach w temperaturze przeprowadzania procesu (kilkadziesiąt stopni Celsjusza). W przypadku mechanicznej syntezy występuje kilka czynników intensyfikujących procesy dyfuzyjne. Pierwszym z nich jest duża powierzchnia kontaktu, na której zachodzi dyfuzja. Rośnie ona w czasie trwania procesu, w związku z tworzeniem się struktury płytkowej zbudowanej z coraz cieńszych warstw składników. Wzrost szybkości dyfuzji jest również wynikiem zwiększonej gęstości dyslokacji oraz znacznie większego od równowagowego stężenia wakansów.

W ramach badań wytworzyłem i badałem właściwości dwuskładnikowych stopów nanokrystalicznych: Mg_2Ni , Mg_2Cu . Otrzymałem je w procesie mechanicznej syntezy z następującą po nim rekrytalizującą obróbką cieplną. Proszki mieliłem przez okres 40 h, syntetyzując stop Mg_2Cu , oraz 90 h w przypadku układów Mg_2Ni . Materiały proszkowe wyżarzyłem w temperaturze $450^{\circ}C$ w atmosferze ochronnej argonu w czasie 1 h – stop Mg_2Cu , oraz 0,5 h stopy z grupy Mg_2Ni [A8, A9, A10]

Wpływ procesu mechanicznej syntezy na strukturę tworzonych materiałów badałem metodą dyfrakcji rentgenowskiej oraz z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej. Wraz ze wzrostem czasu mielenia piki dyfrakcyjne pochodzące od składników wyjściowych poszerzały się, a ich intensywność malała. Po 18 h trwania procesu MA mieszanina proszków magnezu i miedzi ulegała transformacji w fazę rombową Mg_2Cu bez tworzenia się faz pośrednich. Uzyskany proszek poddałem następnie wyżarzaniu rekrytalizującemu. Podobne zmiany strukturalne obserwowałem również w przypadku pozostałych badanych materiałów.

Na podstawie uzyskanych dyfraktogramów rentgenowskich, stosując metodę Scherrera, wyznaczyłem średni rozmiar ziaren proszków po procesie mechanicznej syntezy i obróbce cieplnej. Wielkość kryształitów wynosiła około 50 nm dla stopu Mg_2Cu . Przeprowadzone obserwacje pozwoliły stwierdzić, że metoda mechanicznej syntezy pozwala na wytworzenie nanokrystalicznych stopów typu Mg_2Ni , Mg_2Cu bezpośrednio z proszków czystych pierwiastków bez tworzenia się faz przejściowych i zmiany stanu skupienia materiału.

Na bazie otrzymanych nanokrystalicznych stopów wytworzyłem nanokompozyty z dodatkiem 10 % wag. grafitu, miedzi, palladu oraz niklu [A8, A9, A10]. Zastosowałem w tym celu proces wysokoenergetycznego rozdrabniania (HEBM) trwający 1 h w atmosferze ochronnej argonu. Synteza układów kompozytowych pozwoliła na określenie właściwości katalitycznych rozdrobnionych proszków niklu, miedzi, grafitu i palladu rozproszonych w stopach typu Mg-3d.

Wytworzone materiały poddałem badaniom termodynamicznym i elektrochemicznym. Wyniki tych badań wykazały istotny wpływ mikrostruktury i składu fazowego na wymienione właściwości. Wyznaczenie izoterm zmian ciśnienia wodoru w funkcji jego zawartości w materiale wodorowanym (krzywe p-c-T "pressure-composition-temperature") pozwoliło na ocenę pojemności wytworzonych stopów magazynujących wodór.

Badania wykazały, że maksymalna zawartość wodoru w stopie nanokrystalicznym Mg_2Cu wynosiła 2,25 % wag. przy ciśnieniu równowagowym 0,5 MPa. Jest to wartość mniejsza w porównaniu ze stopem mikrokrystalicznym o tym samym składzie, który absorbował 2,6 %

wag. Różnica ta spowodowana jest obecnością licznych naprężeń, defektów struktury oraz nieporządkiem chemicznym, będących konsekwencją stosowania do jego produkcji wysokoenergetycznego procesu mechanicznej syntezy powodującego duże odchylenie od warunków równowagi termodynamicznej. Zawartość wodoru w nanokompozycie Mg_2Cu/Pd była mniejsza w stosunku do stopu dwuskładnikowego i wynosiła 1,75 % wag.

Badania elektrochemiczne umożliwiły ocenę materiałów pod kątem zastosowania ich w ogniwach elektrochemicznych. Zaobserwowałem istotny wpływ mikrostruktury na wartość ciśnienia równowagowego. Wartość tego ciśnienia jest znacznie wyższa w przypadku stopu o strukturze nanokrystalicznej w porównaniu z ciśnieniem, jakie zarejestrowano dla materiału mikrokrystalicznego. Wzrost ciśnienia równowagowego jest pożądanym, ponieważ jest dowodem na obniżenie się stabilności tworzącego się wodoru, co ułatwia proces desorpcji wodoru. Jednak należy zauważyć, iż zawartość wodoru w stopie z nanostrukturą była prawie dwukrotnie mniejsza w porównaniu do stopu o strukturze mikrokrystalicznej. W przypadku nanokompozytu Mg_2Cu/Pd dodatek palladu spowodował zwiększenie zawartości wodoru w materiale elektrodowym jak i wzrost ciśnienia równowagowego podczas absorpcji wodoru.

Elektrochemiczne izotermie p-c-T wyznaczyłem dla nanokrystalicznego stopu Mg_2Ni . Stop ten nie wykazuje wyraźnego plateau ciśnienia przy absorpcji wodoru. Zaobserwowałem jedynie dwa bardzo wąskie zakresy na krzywej p-c-T ze stałym ciśnieniem wodoru zarejestrowane podczas pierwszego ładowania stopu, które występują przy zawartości wodoru bliskiej wartości maksymalnej. Na kolejnych cyklach ładowania i wyładowania stopu Mg_2Ni ciśnienie wodoru maleje co oznacza mniejszą ilość tego pierwiastka w objętości stopu. Podobnie jak w przypadku nanokompozytu Mg_2Cu/Pd dodanie Pd spowodowało wzrost ilości absorbowanego wodoru, jednak bez istotnego wzrostu ciśnienia równowagowego.

Korzystne właściwości nanokompozytów zaobserwowałem również w przypadku zastosowania ich jako materiałów elektrodowych. Elektrody wykonane ze stopów typu Mg_2Cu wykazywały zbliżone wartości pojemności wyładowania po pierwszym cyklu niezależnie od posiadanej struktury. Maksymalna pojemność wyładowania dla stopu nanokrystalicznego wynosiła 26,5 mAh/g. Znaczące różnice zaobserwowano jednak na kolejnych cyklach pracy ładowanie-wyładowanie. Podczas kolejnych cykli pracy pojemność wyładowania stopów jednofazowych gwałtownie obniża się niezależnie od wielkości ziarna. Natomiast nanokompozyt z Pd wykazuje zdecydowanie mniejszy spadek pojemności wyładowania. Przeprowadzone badania XPS potwierdziły przypuszczenia, że spowodowane jest to tworzeniem się na powierzchni elektrody szczelnej warstwy wodorotlenku $Mg(OH)_2$ podczas cyklicznej pracy w ogniwie. Na podstawie porównania wyników badań stopu Mg_2Cu oraz nanokompozytu Mg_2Cu/Pd stwierdziłem, że proces utleniania materiału elektrody jest znacznie mniejszy w przypadku układu z palladem. Tym samym, nanokompozyt wykazywał dłuższą trwałość podczas pracy cyklicznej i mniejszy stopień spadku pojemności.

Zmiana mikrostruktury (mikro \rightarrow nano) poprawia właściwości wodorowania stopów na bazie magnezu. Mikrokrystaliczny stop Mg_2Ni był nieaktywny elektrochemicznie (nie absorbował wodoru w reakcji elektrochemicznej). Wytworzony metodą mechanicznej syntezy nanokrystaliczny stop o tym samym składzie po absorpcji wodoru w temperaturze 300^oC osiągał podczas reakcji w ogniwie pojemność wyładowania równą 100 mAh/g. Dla nanokrystalicznego stopu Mg_2Cu pojemność wyładowania zmierzona w pierwszym cyklu pracy wynosiła 26,5 mAh/g. Jednocześnie, w wyniku tworzenia się $Mg(OH)_2$ na powierzchni elektrody następuje bardzo szybka degradacja stopu w czasie pracy cyklicznej.

Zmniejszenie pojemności wyładowania stopów podczas pracy cyklicznej w ogniwie wskazuje na degradację chemiczną materiałów podczas powtarzających się procesów ładowania/wyładowania w środowisku zasadowym (6M KOH). Poprawę kinetyki tych procesów umożliwia wprowadzenie jako dodatkowego składnika katalizatorów oraz innych pierwiastków pochłaniających wodór. Otrzymane drogą łączenia w procesie

wysokoenergetycznego rozdrabniania nanokompozyty typu $Mg_2Ni(Cu)/M$ ($M = Pd, C, Ni, Cu$) charakteryzują się lepszą stabilnością podczas pracy cyklicznej. Szczególnie korzystnie na trwałość materiału elektrodowego wpływał pallad oraz grafit. Odnotowałem znaczny wzrost pojemności nanokompozytów zawierających dodatek Pd lub C w porównaniu do stopów wyjściowych. Cząstki palladu rozproszone jednorodnie w stopie poprawiają efektywność reakcji dysocjacji wodoru na powierzchni materiału, zwiększając stopień jego absorpcji oraz poprawiając kinetyki wodorownia.

Istotnym czynnikiem mającym wpływ na efektywność wodorowania, jest struktura elektronowa pasma walencyjnego badanego materiału. Obliczenia numeryczne przeprowadzone w ramach współpracy z dr hab. A. Szajkiem, prof. IFM PAN powiązałem z badaniami eksperymentalnymi. Oba podejścia bardzo często wzajemnie się uzupełniają i weryfikują. Głównym celem metod *ab-initio* jest interpretacja rezultatów laboratoryjnych, dotyczących właściwości, budowy i składu nowych materiałów. Dysponując wyznaczoną strukturą elektronową można wykorzystać obliczenia od podstaw do projektowania nowych materiałów o lepszych parametrach. Zmiana struktury i składu chemicznego materiałów pochłaniających wodór, w tym stopów na bazie magnezu, pozwala na optymalizację właściwości decydujących o możliwości stosowania ich w ogniwach elektrochemicznych. Efektywność procesów wodorowania jest zależna od struktury elektronowej pasma walencyjnego stopów wodorochłonnych. Uzyskane wyniki badań eksperymentalnych prowadzonych z zastosowaniem metody XPS zostały porównane z wynikami obliczeń, umożliwiającymi wyznaczenie widm emisyjnych gęstości stanów elektronowych dla poszczególnych materiałów [A2, A8, A9].

Kolejnym zagadnieniem które postanowiłem zweryfikować eksperymentalnie, mając na uwadze aspekt praktyczny, były metody syntezy dwufazowych nanokompozytów polegające na odrębnym wytworzeniu w procesie mechanicznej syntezy i obróbce cieplnej faz/składników kompozytu ($Mg_{1,5}Mn_{0,5}Ni$, $LaNi_{3,75}Mn_{0,75}Al_{0,25}Co_{0,25}$, $Zr_{0,35}Ti_{0,65}V_{0,85}Cr_{0,26}Ni_{1,30}$, $TiFe_{0,25}Ni_{0,75}$) z proszków wyjściowych w postaci czystych pierwiastków i następnie poddanie tak wytworzonych faz międzymetalicznym procesowi mielenia, który prowadził do powstania dwufazowych kompozytów o strukturze nanokrystalicznej [A1, A2, A3, A6, A7, A11, A12, A13].

Warunki proces mechanicznej syntezy przedstawiłem poniżej:

1. Proces mechanicznej syntezy prowadziłem z pomocą młyna SPEX 8000D Mixer Mill. Proces syntezy w młynie zachodzi w wyniku wprawiania komory wypełnionej mielnikami i mielonym materiałem w ruch drgający o częstotliwości 800 drgań/min.

Komorę/reaktor do prowadzenia mechanicznej syntezy wykonałem ze stali narzędziowej niskostopowej 102Cr6 o twardości 62 HRC, poddanej obróbce cieplnej polegającej na hartowaniu i odpuszczaniu w temperaturze 200 °C. Objętość komory wynosi 50 ml, mielniki w ilości 3 sztuk wykonano ze stali 102Cr6 o twardość 62 HRC, miały one postać kul o średnicy 12 mm, masa jednej kuli wynosiła 7,0 g. Stosunek masy mielników do masy proszku wynosił 12:1. Temperatura procesu mechanicznej syntezy była kontrolowana i nie przekraczała 30°C.

2. Materiałami wyjściowymi do wyprodukowania stopów były proszki metali (Mg, La, Mn, Al, Co, Ni, Zr, Ti, V, C oraz Fe). W celu ochrony przed utlenianiem, proszki pierwiastków były przechowywane w komorze z atmosferą ochronną argonu. W niej wykonano także czynności odważenia, oraz napełniania reaktora młynka. Proces MA prowadziłem w atmosferze argonu przy kontrolowanej zawartości tlenu i H_2O na poziomie ≤ 1 ppm.

3. Czas trwania procesu mechanicznej syntezy był zróżnicowany i wynosił 72h w przypadku fazy $Mg_{1,5}Mn_{0,5}Ni$, 48 h w przypadku fazy $LaNi_{3,75}Mn_{0,75}Al_{0,25}Co_{0,25}$, 15h w przypadku fazy $Zr_{0,35}Ti_{0,65}V_{0,85}Cr_{0,26}Ni_{1,30}$ oraz 4h w przypadku fazy $TiFe_{0,25}Ni_{0,75}$.

Kolejnym etapem technologicznym było poddanie wytworzonych, w procesie mechanicznej syntezy, materiałów o strukturze amorficznej wyżarzaniu w celu umożliwienia zajścia zjawiska rekrytalizacji. Proces obróbki cieplnej prowadziłem w atmosferze ochronnej argonu. Kluczowe parametry: temperatura i czas, zostały dobrane tak by materiał po procesie wyżarzania uzyskał nanostrukturę. W przypadku stopu $Mg_{1,5}Mn_{0,5}Ni$ proces wyżarzania prowadzono w temperaturze $450^{\circ}C$ i czasie 1 godz., a wytworzony materiał rekrytalizował w układzie regularnym ($a=3,137 \text{ \AA}$). Stop $LaNi_{3,75}Mn_{0,75}Al_{0,25}Co_{0,25}$ wyżarzałem w temperaturze $700^{\circ}C$ i czasie 0,5 godz., a wytworzony materiał rekrytalizował w układzie heksagonalnym typu $CaCu_5$ ($a = 5,075 \text{ \AA}$, $c = 4,039 \text{ \AA}$), stop $TiFe_{0,25}Ni_{0,75}$ poddałem wyżarzaniu w temperaturze $750^{\circ}C$ i czasie 0,5 godz., a wytworzony materiał rekrytalizował w układzie regularnym typu $CsCl$ ($a = 3,010 \text{ \AA}$). Stop $Zr_{0,35}Ti_{0,65}V_{0,85}Cr_{0,26}Ni_{1,30}$ wyżarzałem w temperaturze $800^{\circ}C$ i czasie 0,5 godz., a otrzymany materiał rekrytalizował w układzie heksagonalnym typu $MgZn_2$.

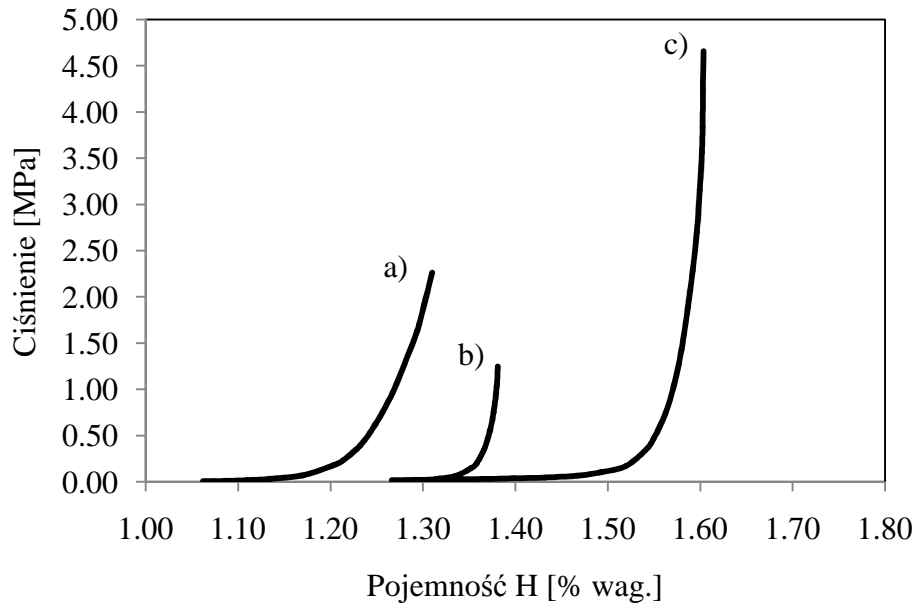
Kolejnym etapem było wytworzenie nanokompozytów z wcześniej przygotowanych faz międzymetalicznych. Etap ten polegał na 1 godzinnym mieleniu mieszaniny faz w młynku SPEX 8000 z 5 kulami o średnicy 8 mm w atmosferze argonu.

Otrzymane nanokompozyty następnie poddałem badaniom termodynamicznym polegającym na wyznaczeniu izoterm p-c-T. Do wyznaczenia izoterm p-c-T wykorzystałem reaktor o objętości 5 cm^3 , wykonany ze stali nierdzewnej. Do procesu nawodorowywania otrzymanego stopu, wykorzystałem wysokiej czystości gazowy wodór, uzyskany z odwodorowania układu $LaNi_5H_6$. Przed wykonaniem badań każda próbka była wygrzewana przez 4 godziny w próżni rzędu $4 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ w temperaturze $400^{\circ}C$. Zabieg ten miał na celu usunięcie lotnych zanieczyszczeń z badanego materiału. Pomiar krzywych desorpcji p-c-T poprzedzony był aktywacją próbek, na którą składały się trzy cykle absorpcji-desorpcji wodoru w temperaturze $400^{\circ}C$. Ciśnienie wodoru w komorze ustalono z dokładnością $\pm 1 \cdot 10^4 \text{ MPa}$, przy zachowaniu stałej temperatury. Ilość zaabsorbowanego wodoru wyznaczono z dokładnością $\pm 0,02$ atomu wodoru na jednostkę wzoru, poprzez wprowadzenie do reaktora określonej porcji wodoru, a następnie rejestracji spadku ciśnienia gazu.

Wyniki badań absorpcji/desorpcji wodoru wykazały, że wytworzone nanokompozyty $Mg_{1,5}Mn_{0,5}Ni/LaNi_{3,75}Mn_{0,75}Al_{0,25}Co_{0,25}$ wykazują absorpcję i desorpcję wodoru już w temperaturze pokojowej w przeciwieństwie do stopów magnezu. Na rysunku 1 zestawilem wyniki badań desorpcji wodoru wytworzonych materiałów (krzywe p-c-T). W każdym z przypadków ilość desorbowanego wodoru przez nanokompozyt przewyższa ilość desorbowanego wodoru faz go tworzących [A1,A2].

Wytworzone dwufazowe nanokompozyty typu $LaNi_5/Mg_2Ni$, ZrV_2/Mg_2Ni i $TiNi/Mg_2Ni$ charakteryzują się lepszymi właściwościami wodorownia w temperaturze pokojowej w porównaniu do faz międzymetalicznych je tworzących, a występujące w nanokompozytach fazy $LaNi_{3,75}Mn_{0,75}Al_{0,25}Co_{0,25}$, $Zr_{0,35}Ti_{0,65}V_{0,85}Cr_{0,26}Ni_{1,30}$ oraz $TiFe_{0,25}Ni_{0,75}$ pełnią rolę katalizatora pozwalającego na reakcję desorpcji wodoru z fazy magnezowej w temperaturze pokojowej [A3,A6, A7, A11, A12].

Istotnym osiągnięciem przeprowadzonych badań jest wykazanie, że faza A_2B oparta na magnezie wykazuje odwracalną reakcję z wodorem w temperaturze pokojowej jako jedna z faz składowych otrzymanych nanokompozytów. Przeprowadzone badania wykazały, iż wytworzenie nanokompozytów zbudowanych z fazy magnezowej modyfikowanej dodatkiem stopów wodorochłonnych typu AB , AB_2 i AB_5 , wpływa na właściwości fazy magnezowej i umożliwia otrzymanie materiałów, w których ilość desorbowanego wodoru w temperaturze pokojowej jest większa od ilości wodoru desorbowanej przez te fazy niezależnie [A6, A7, A11, A12].



Rys. 1. Izotermy p-c desorpcji wodoru wyznaczona w układzie faza stała/faza gazowa w $T = 23^{\circ}\text{C}$ (a) - nanokompozyt- $\text{Mg}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Ni}/\text{TiFe}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}$ (b) nanokompozyt- $\text{Mg}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Ni}/\text{Zr}_{0,35}\text{Ti}_{0,65}\text{V}_{0,85}\text{Cr}_{0,26}\text{Ni}_{1,30}$ (c) nanokompozyt- $\text{Mg}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Ni}/\text{LaNi}_{3,75}\text{Mn}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{Co}_{0,25}$ [A 12]

Zaproponowana powyżej metoda wytwarzania jest jedną z nielicznych metod dotąd opracowanych na świecie, pozwalającą na uzyskanie materiałów wodorochłonnych z udziałem stopów magnezu, wykazujących istotną poprawę procesów absorpcji/desorpcji wodoru z fazy magnezowej w temperaturze pokojowej [przyznany patent A12].

W ramach współpracy z prof. Omar Elkedim z University of Technology of Belfort-Montbéliard badałem wpływ dodatku MWCNTs (wielościennie nanorurki węglowe) i aluminium na właściwości elektrochemiczne stopu Mg_2Ni [A4]. Nanokompozyt $\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_x\text{Ni}$ -MWCNTs posiada najwyższe pojemności wyładowania w związku z wystąpieniem efektu synergii. Przeprowadzone wspólnie badania pozwoliły stwierdzić, iż dodatek MWCNT's do stopów wpływa na spadek wielkość ziaren proszku wytworzonych materiałów. Nanorurki węglowe w procesie syntezy pełnią rolę smaru i zmniejszają adhezję pomiędzy cząstkami proszku co prowadzi do spadku wielkości ziaren proszku i jednocześnie utrudnia powstawanie aglomeratów. Natomiast częściowe zastąpienie Mg przez Al w stopie Mg_2Ni nie prowadzi do znacznych zmian w morfologii proszku. Jedyną zaobserwowaną różnicą jest niewielki spadek średniej wielkości ziarna proszku w stopie. Uzyskane wyniki pozwoliły również na określenie wpływu Al i MWCNT's na właściwości elektrochemiczne. Wytworzone materiały maksymalną pojemność wyładowania osiągają na pierwszym cyklu ładowania/wyładowania. Porównując pojemności wyładowania stopów Mg_2Ni i $\text{Mg}_{1,75}\text{Al}_{0,25}\text{Ni}$ wyższe pojemności wyładowania wykazuje stop z dodatkiem Al. Taki wpływ Al na pojemność wyładowania został wykazany też w innych badaniach. Dodatek Al poprawia odporność korozyjną stopu w roztworze KOH a tym samym poprawia jego właściwości elektrochemiczne. W przypadku nanokompozytów, uzyskanych w wyniku wytworzenia kompozytu składającego się proszków stopów Mg_2Ni i $\text{Mg}_{1,75}\text{Al}_{0,25}\text{Ni}$ z nanorurkami węglowymi, obserwuje się wyraźny wzrost pojemności wyładowania. Nanorurki są odpowiedzialne za powstanie proszku o mniejszej aglomeracji i mniejszym ziarnie a tym samym o większej powierzchni. Powoduje to iż droga dyfuzji wodoru jest krótsza a tym samym proces wodorowania/odwodorowania łatwiejszy, po drugie polepszenie właściwości elektrochemicznych jest wynikiem szczególnej budowy nanorurek oraz sposobem ich rozłożenia w kompozycie. Jak wykazano nanorurki zachowują swoją specyficzną budowę,

pozostają puste w środku, pomimo ich skrócenia w trakcie trwania procesu mechanicznej syntezy. Jednocześnie proces mielenia prowadzi do takiego rozłożenia nanorurek iż znajdują się one pomiędzy ziarnami/aglomeratami proszku. Tak więc specyficzna budowa nanorurek wraz z ich korzystnym rozłożeniem w kompozycji dodatkowo ułatwiają proces transportu wodoru wewnątrz materiału. Przeprowadzone badania wykazały, iż podstawienie części magnezu przez Al w stopie Mg_2Ni powoduje zwiększenie pojemności wyładowania a istotnym elementem wpływającym na polepszenie właściwości elektrochemicznych są wielościenne nanorurki węglowe. W pracy uzyskano efekt synergii poprzez odpowiednie połączenie dwóch korzystnie oddziałujących dodatków Al i nanorurek węglowych, efektem tego było uzyskanie stopu o właściwościach lepszych od stopów modyfikowanych tylko przez jeden z dodatków.

Prowadziłem również badania wpływu struktury i morfologii proszków typu $Mg_{2-x}Ti_xNi$ ($x = 0, 0.5$) na ich właściwości elektrochemiczne [A5]. Istotnym moim osiągnięciem jest wskazanie na związek wpływu czasu trwania procesu MA na finalny skład fazowy syntetyzowanego materiału. Zastąpienie Mg przez Ti w stopie Mg_2Ni powoduje powstanie faz międzymetalicznych typu: TiNi (*Pm-3m*) i Ni_3Ti . Stopy $Mg_{2-x}Ti_xNi$ otrzymano w procesie mechanicznej syntezy. Analiza rentgenowska wykazała, iż po 20h procesu MA, z proszków wyjściowych (Mg, Ni) tworzy się faza Mg_2Ni i niewielka ilość fazy $MgNi_2$. Wielkość kryształitów utworzonej fazy Mg_2Ni wyniosła 8,5 nm.

Wraz z wydłużeniem czasu mielenia zachodzi coraz większa amorfizacja stopu. Pomimo prowadzenia wszystkich czynności technologicznych w atmosferze ochronnej argonu wykazano występowanie fazy MgO przy czasach mielenia 40 i 60h.

W przypadku syntezy stopu $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Ni$ podczas procesu MA oprócz fazy Mg_2Ni występują fazy międzymetaliczne TiNi i $TiNi_3$. Można zaobserwować, że wraz ze wzrostem czasu mielenia spada intensywność pików pochodzących od fazy TiNi, natomiast wzrasta intensywność pików pochodzących od fazy $TiNi_3$. Wyznaczona średnia wielkość kryształitów dla TiNi i Mg_2Ni wyniosła odpowiednio 8,7 i 12,1 nm.

Wyniki badań SEM po 20h mielenia wykazały, iż wytworzone proszki składają się z cząstek o różnych rozmiarach i nieregularnym kształcie. W przypadku stopu Mg_2Ni można zaobserwować zmniejszanie się rozmiaru cząstek wraz z wydłużaniem się czasu mielenia z 20 h do 60 h. Natomiast w przypadku stopu $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Ni$ zaobserwowano wzrost wielkości cząstek proszku dla dłuższych czasów mielenia.

Maksymalne pojemności wyładowania uzyskano dla wszystkich stopów na pierwszym cyklu pracy. Wszystkie badane stopy wykazują tendencje do degradacji wraz ze wzrostem liczby cykli pracy. Jest to wynikiem utleniania się materiału w kolejnych cyklach ładowania/wyładowania. W przypadku stopu Mg_2Ni , jego maksymalna pojemność wyładowania wzrasta stopniowo wraz ze wzrostem czasu mielenia z 20 godzin do 60 godzin. Za to zjawisko są odpowiedzialne dwa czynniki. Po pierwsze wraz z wydłużeniem czasu mielenia z 20 do 60h zwiększa się udział fazy amorficznej. Proces amorfizacji powoduje wzrost ilości miejsc zdefektowanych czyli obszarów o niskiej energii aktywacji dyfuzji wodoru. W przypadków stopów posiadających zarówno fazę amorficzną jak i nanokrystaliczną powierzchnia rozdziału pomiędzy tymi fazami może być znaczna jednocześnie faza amorficzna charakteryzuje się większą pojemnością wodoru w porównaniu do obszarów składających się z nanoziaren. Dodatkowo obszary amorficzne ułatwiają dostęp wodoru do obszarów złożonych z nanoziaren. W efekcie uzyskuje się znaczną poprawę pojemności wyładowania. Taki wzrost pojemności wyładowania jest obserwowany, przy wydłużeniu czasu mielenia stopu Mg_2Ni który prowadzi do zwiększenia udziału fazy amorficznej. Drugim powodem wzrostu pojemności wyładowania w przypadku stopu Mg_2Ni jest mniejsza średnia wielkości cząstek proszku uzyskana przy dłuższych czasach mielenia. Zwiększa to znacznie aktywną powierzchnię cząstek proszku jednocześnie skracając drogę

dyfuzji wodoru w głąb materiału, w konsekwencji ułatwia to absorpcję i dyfuzję wodoru w stopie Mg_2Ni .

Większa pojemność wyładowania uzyskana dla stopu $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$ jest wynikiem jego większej odporności korozyjnej. W przypadku stopu Mg_2Ni , w roztworach alkalicznych, zachodzi zjawisko utleniania co prowadzi do powstania na powierzchni warstwy $Mg(OH)_2$.

Podsumowanie osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich wykorzystania

Wyeliminowanie toksycznego kadmu z anody, przez zastąpienie go materiałem odwracalnie absorbującym wodór oraz jednoczesne obniżenie zawartości niklu w nowoczesnym akumulatorze Ni-MH_x, stanowić będzie praktyczne spełnienie ostrych i naglących postulatów ekologicznych stawianych chemicznym źródłom prądu. Idea ta wymaga opracowania podstaw technologii otrzymywania nowoczesnych związków międzymetalicznych odwracalnie absorbujących wodór.

Jednym z głównych wyzwań w rozwoju materiałów magazynujących wodór jest obniżenie temperatury desorpcji stopów lekkich na bazie magnezu bez znaczącego obniżenia ich pojemności w stosunku do wodoru. Najbardziej obiecującym wydaje się być stop Mg_2Ni ze względu na dużą pojemność absorpcji wodoru (3,6 % wag.). Materiały mikrokrystaliczne na bazie Mg z uwagi na konieczność stosowania podwyższonej temperatury (200-300°C) i wysokiego ciśnienia nie spełniają wymagań stawianym stopom odwracalnie absorbującym wodór.

Poprawę kinetyki wodorowania stopów na bazie Mg można osiągnąć poprzez: zmianę mikrostruktury, dodatki katalizatorów, częściowe podstawienie składników, tworzenie kompozytów z innymi materiałami absorbującymi wodór. Modyfikacja mikrostruktury stopów przez zastosowanie niekonwencjonalnych metod syntezy (procesy MA i HEBM) umożliwiła rozwinięcie powierzchni materiałów magazynujących wodór i polepsza ich właściwości.

Objektami analiz były stopy na bazie Mg_2A/B , gdzie $A=Ni, Fe, Cu, Al, Mn$ oraz $B=TiNi, ZrV_2, LaNi_5$. Przeprowadziłem badania struktury i morfologii otrzymanych proszków, wykonałem badania fizykochemiczne, termodynamiczne i elektrochemiczne otrzymanych nanomateriałów, nanokompozytów i ich wodoroków oraz przeprowadziłem optymalizację składu chemicznego badanych nanomateriałów kompozytowych, w szczególności procentowego udziału składnika A i B i jego wpływu na właściwości. W ramach współpracy z IFM PAN zbadałem także wpływ bliskiego uporządkowania na właściwości elektronowe, wyznaczyłem skład chemiczny, grubość warstwy wierzchniej i strukturę elektronową pasma walencyjnego wybranych materiałów. Opracowałem nowe materiały dla potrzeb projektowania i budowy infrastruktury wodorowej oraz zbadałem ich właściwości:

Istotnym czynnikiem, który ma wpływ na charakterystykę wodorowania jest między innymi struktura elektronowa pasma walencyjnego badanego materiału. W ramach realizowanych prac zbadałem również (metodą XPS) strukturę elektronową pasma walencyjnego mikrokrystalicznych i nanokrystalicznych stopów na bazie Mg. Wyniki badań eksperymentalnych zostały porównane z obliczeniami teoretycznymi struktury elektronowej pasma walencyjnego metodą LMTO. Generalnie wyniki eksperymentalne XPS dla stopów mikrokrystalicznych wykazują dobrą zgodność z obliczeniami teoretycznym.

Wyniki badań XPS wskazują na istotną modyfikację kształtu pasma walencyjnego nanokrystalicznych stopów typu $Mg_2Ni, LaNi_5$ i ZrV_2 (również nanokompozytów Mg_2A/B , gdzie $A=Ni, Fe$ oraz $B=TiNi, ZrV_2, LaNi_5$) w porównaniu z pasmem walencyjnym cienkowarstwowych materiałów mikrokrystalicznych o identycznym składzie chemicznym. Zachowanie takie wynika z szerokiego rozkładu odległości międzyatomowych w nanokrystalitach ze względu na ich silną deformację. Znaczna modyfikacja struktury

elektronowej nanokrystalicznych stopów i kompozytów w porównaniu z materiałami mikrokystalicznymi może mieć istotny wpływ na ich właściwości wodorownia.

Przeprowadzone badania wykazały, że właściwości elektrochemiczne i termodynamiczne materiałów na bazie magnezu są funkcją mikrostruktury, składu chemicznego i stopnia uporządkowania stopów. Wykazałem, iż tworzenie materiałów nanokompozytowych opartych na magnezie istotnie poprawia jego właściwości aplikacyjne. Otrzymane wyniki badań pozwoliły na opracowanie technologii otrzymywania nanokrystalicznych kompozytów na bazie magnezu posiadających możliwość absorpcji i desorpcji wodoru w temperaturze pokojowej co stanowi istotny postęp w obszarze zastosowań magnezu jako materiału odwracalnie absorbującego wodór.

5. Pozostałe osiągnięcia naukowo-badawcze

Od 1999 roku zajmowałem się opracowaniem podstaw technologii otrzymywania nanokrystalicznych materiałów odwracalnie absorbujących wodór typu AB_5 metodą mechanicznej syntezy.

Główny obszarem moich zainteresowań naukowych były jednofazowe stopy odwracalnie absorbujące wodór wytwarzane metodą mechanicznej syntezy. Jednym z głównych celów, prowadzonych przeze mnie w tym okresie badań, było określenie wpływu dodatków stopowych na właściwości fizyczne i elektrochemiczne stopu $LaNi_5$ i opracowanie stopu o takim składzie chemicznym, który umożliwiłoby zastosowanie go w ogniwach wodorowych (Ni-MH) jak materiału anodowego.

W tym celu wykonałem następujące prace badawcze:

- wytworzyłem metodą mechanicznej syntezy nanokrystaliczne materiały wodorokowe typu AB_5 ,
- zbadałem strukturę krystalograficzną oraz morfologię otrzymanych proszkowych materiałów nanokrystalicznych,
- przeprowadziłem analizę składu chemicznego oraz czystości badanych stopów,
- wykonałem badania nad wpływem zmian składu chemicznego i mikrostruktury badanych stopów na ich wybrane właściwości termodynamiczne,
- przeprowadziłem badania elektrochemiczne otrzymanych materiałów.

Sukcesem przeprowadzonych badań było opracowanie jednofazowego, wieloskładnikowego stopu opartego na fazie $LaNi_5$ o strukturze nanokrystalicznej i zmodyfikowanym składzie chemicznym, który cechuje wysoka pojemność magazynowania wodoru oraz szybka aktywacja elektrochemiczna. Stwierdziłem, iż zastąpienie części niklu w stopie $LaNi_5$, przez Co, Mn i Al pozwala otrzymać elektrody wodorokowe o pojemności wyładowania 240 mAh g^{-1} . Natomiast częściowe zastąpienie Ni przez Co powoduje, że otrzymany materiał elektrodowy charakteryzuje się bardzo dobrą stabilnością podczas pracy cyklicznej ładowanie/wyładowanie. Obserwowałem proces segregacji atomów La na powierzchni stopów nanokrystalicznych. Efekt segregacji powierzchniowej La może tłumaczyć większą absorpcję wodoru obserwowaną w materiałach nanokrystalicznych. Segregacja do powierzchni atomów lantanu odgrywa istotną rolę w procesie wodorowania materiałów typu $LaNi_5$, ponieważ atomy La tworzą warstwę tlenków, która chroni podpowierzchniową warstwę metalicznego niklu przed utlenianiem. Obecność metalicznej warstwy Ni przy powierzchni stopu powoduje, że badany stop posiada doskonałe właściwości wodorowania. Badania AES i XPS pokazały, że segregacja atomów La zależy od mikrostruktury i jest silniejsza dla stopów nanokrystalicznych w porównaniu z materiałem mikrokystalicznym o takim samym składzie chemicznym.

Ponadto, badania składu chemicznego na powierzchni i w objętości nanokrystalicznego stopu $LaNi_{4,2}Al_{0,8}$ pozwoliły na wykrycie i lokalizację śladowej ilości zanieczyszczeń w postaci

atomów żelaza. Śladowa zawartość Fe (pochodzącego z erozji kul mielących i ścian pojemnika) wpływa istotnie na proces wodorowania w tego typu materiałach, ponieważ atomy Fe (podobnie jak atomy La) ulegają segregacji na powierzchni. Znaczący udział atomów Fe w powierzchniowym składzie stopów nanokrystalicznych typu LaNi_5 osłabia funkcję atomów La jako czynnika chroniącego podpowierzchniową warstwę Ni przed utlenianiem. Zgodnie z obowiązującym modelem wodorowania, utrzymanie podpowierzchniowej warstwy Ni w postaci metalicznej jest kluczowym czynnikiem odpowiedzialnym za znakomite własności wodorowania stopów typu LaNi_5 .

Przeprowadzono analizy porównawcze wpływu nano- i mikrokystalicznej struktury stopów na ich pojemności absorpcji/desorpcji wodoru z fazy gazowej oraz w układzie elektrochemicznym. Zaobserwowałem, że nanokrystaliczne stopy $\text{LaNi}_{4,2}\text{Al}_{0,8}$ posiadają niższą pojemność wodoru w porównaniu z mikrokystalicznymi fazami. Powodem tego może być wspomniane powyżej zanieczyszczenie stopu Fe lub silna segregacja La na powierzchni materiału. Wpływ modyfikacji składu stopów na jego pojemności i równowagowe ciśnienie absorpcji wodoru z fazy gazowej uwidacznia się w przebiegu izoterm absorpcja/desorpcja wodoru (p-c-T) wyznaczonych w układzie faza stała/faza gazowa dla poszczególnych grup badanych materiałów. Analizując otrzymane izoterm stwierdziłem, że amorfizacja stopów powoduje zanik „plateau”, a pojemność stopu względem wodoru ulega obniżeniu.

Izoterm absorpcji/desorpcji wodoru dla stopów LaNi_5 w układzie faza gazowa/faza stała i w układzie elektrochemicznym wykazały różnice w uzyskanych pojemnościach. Rezultaty te potwierdzają występowanie różnic w składzie warstwy powierzchniowej stopu w atmosferze wodoru gazowego i w roztworze alkalicznym (6M KOH). Zaobserwowałem, że izoterm absorpcji/desorpcji wodoru wyznaczone w układzie faza stała/faza gazowa mogą stanowić tylko wstępne kryterium oceny przydatności stopów jako materiału elektrody ujemnej w ogniwie Ni-MH, ponieważ izoterm wyznaczone dla elektrod w roztworze alkalicznym podają informację o rzeczywistej pojemności stopów.

Zmodyfikowane pod względem składu chemicznego i struktury stopy, typu LaNi_5 okazały się dobrymi materiałami do zastosowań w ogniwach Ni-MH. Ich właściwości elektrochemiczne zależą głównie od składu chemicznego oraz metody otrzymywania. Nanokrystaliczne materiały elektrodowe charakteryzują się dużymi pojemnościami wyładowania oraz cechują się szybką aktywacją elektrochemiczną.

Uzyskane wyniki badań dotyczące jednofazowych stopów nanokrystalicznych typu LaNi_5 , zostały opublikowane w kilkunastu pracach naukowych w tym 7 w czasopismach z listy Journal Citation Reports : Physica status solidi (a), Journal of Solid State Chemistry, Journal Alloys Compounds, Crystal Research & Technology, Journal of Rare Earths.

Zmodyfikowane pod względem składu chemicznego i struktury stopy, typu LaNi_5 okazały się dobrymi materiałami do zastosowań w ogniwach Ni-MH_x.

Poza stopami opartymi na fazie LaNi_5 przedmiotem moich badań były jednofazowe materiały odwracalnie absorbujące wodór na bazie stopów typu TiNi także Ti_2Ni i ZrV_2 . Charakteryzują się one stosunkowo niską ceną materiałów wchodzących w skład stopu oraz szerokim dostępem do surowców. Niestety wykorzystanie praktyczne niezmodyfikowanych stopów jest niemożliwe np: stop TiFe wykazuje nieodwracalną absorpcję wodoru w środowisku alkalicznym a stop ZrV_2 wykazuje zerową pojemnością wyładowania. Celem pracy badawczej było określenie wpływ zmiany składu chemicznego i struktury na właściwości stopów otrzymanych z wykorzystania niekonwencjonalnych metod syntezy.

Wyniki badań dotyczące jednofazowych stopów nanokrystalicznych typu TiNi i Ti_2Ni i ZrV_2 zostały opublikowane w czasopismach z listy Journal Citation Reports: Renewable Energy, International Journal Of Hydrogen Energy, Journal of Alloys and Compounds.

Obszar moich zainteresowań naukowych nie dotyczy tylko materiałów wodorochłonnych, obejmuje on również inne materiały o strukturze nanokrystalicznej. Prowadzone w tym

obszarze badania pozwoliły mi na opracowanie technologii otrzymywania, z wykorzystaniem metody mechanicznej syntezy, dwusiarczku molibdenu - MoS_2 , w postaci nanokrystalicznej. Przeprowadzone przezemnie badania pozwoliły na określenie wpływ czasu trwania procesu mechanicznej syntezy oraz temperatury obróbki cieplnej na strukturę i morfologię otrzymanych proszków. Badania polegały na wytworzeniu materiału w młynie kulowym SPEX 8000 w atmosferze czystego argonu. Mieleniu poddano mieszaninę proszków czystych pierwiastków Mo i S o składzie stechiometrycznym. Zmiany zachodzące w strukturze oraz morfologii syntetyzowanych materiałów badano odpowiednio metodami rentgenowską (XRD) oraz mikroskopii elektronowej (SEM). Przeprowadzone badania strukturalne wykazały, że w miarę postępowania procesu MS, poszerzeniu ulegają linie dyfrakcyjne poszczególnych pierwiastków aż do zaniknięcia linii dyfrakcyjnych siarki po około 72 h. Przeprowadzona po procesie mechanicznej syntezy obróbka cieplna prowadzi do krystalizacji materiału (struktura heksagonalna, odpowiadającej strukturze MoS_2) z charakterystycznym dla materiałów nanokrystalicznych poszerzeniem linii dyfrakcyjnych a morfologia otrzymanych ziaren proszku ma postać płytek o grubości kilkudziesięciu nanometrów.

Osiągnięciem przeprowadzonych badań było wykazanie możliwości otrzymania nanokrystalicznego MoS_2 metodą mechanicznej syntezy, określenie czynników wpływających na strukturę i morfologię otrzymanych proszków.

Wyniki badań dotyczące nanokrystalicznego MoS_2 zostały opublikowane w Acta Metallurgica Slovaca, Inżynierii Materiałowej oraz w materiałach z U.S.-Poland Workshop on Nanoscience and Nano-Structured Materials, 26-28 czerwiec 2006

Uzyskane wyniki badań były podstawą współpracy z INOP Poznań w zakresie wykorzystania nanokrystalicznego MoS_2 jako materiału mającego zastosowanie przy produkcji części maszyn o podwyższonych właściwościach trybologicznych

Uczestniczyłem także w realizacji sześciu projektów badawczych. Nanomateriały metaliczne (Nanomateriały do zastosowań w elektronice) - (PBZ-KBN-013/T08/02), Nanokrystaliczne materiały odwracalnie absorbujące wodór typu AB oraz kompozyty typu AB/Ni(Mg) - (KBN-8T10A 001 20), Nanomateriały kompozytowe odwracalnie absorbujące wodór (Nr 3 T10A 033 29), „Materiały i technologie dla rozwoju gospodarki wodorowej w oparciu o przemysłowe gazy procesowe” – zadanie Opracowanie materiałów dla potrzeb projektowania i budowy infrastruktury wodorowej (PBZ KBN – 117/T08/07) i „Opracowanie technologii otrzymywania nanokompozytów na bazie magnezu odwracalnie absorbujących wodór w temperaturze pokojowej” – 5907/MNiSzW/10 były przedmiotem badań moich badań. Dodatkowo, w latach 2011-2014, byłem kierownikiem projektu COST MP0904 – Jedno i wielofazowe ferroiki i multiferroiki - realizując liczne prace z zakresu syntezy i badań multiferroików otrzymywanych metodą mechanicznej syntezy.

W ramach działalności naukowo - organizacyjnej byłem inicjatorem powstania pracowni i stanowisk badawczych rozszerzających możliwości badawcze dotyczące materiałów odwracalnie absorbujących wodór. Utworzenie pracowni elektrochemicznej, której jestem obecnie opiekunem, pozwala na przeprowadzenie badań korozyjnych, na wyznaczania charakterystyk ładowania/wyładowania ogni. Utworzenie pracowni mechanicznej syntezy pozwoliło na opracowanie nowych materiałów wytwarzanych metodami mechanicznej syntezy, wysokoenergetycznego rozdrabniania, umożliwia przeprowadzanie procesów obróbki cieplnej w próżni lub w atmosferze ochronnej. Uruchomienie stanowiska do wykonywania badań w zakresie oceny zdolności sorpcyjnych materiałów oraz kinetyki absorpcji – desorpcji gazów w zakresie ciśnień od 0 do 20 MPa i temperatur do 500°C umożliwiło rozszerzenie badań materiałów wodorochłonnych o analizę ich zdolności absorpcji/desorpcji wodoru z fazy gazowej. Zaprojektowałem i zbudowałem stanowisko/piec łukowy pozwalający na wytwarzanie stopów oraz stanowisko do badań zużycia wykorzystywane do badań prowadzonych przez magistrantów i doktorantów.

**Publikacje w czasopismach wyróżnionych przez Journal Citation Reports
opublikowane po uzyskaniu stopnia dr nauk technicznych**

Lp.	Publikacja	Rok publikacji	Impact Factor (zgodnie z rokiem opublikowania)	Impact Factor (2013)	5-Year Impact Factor	Liczba punktów MNiSW (2013)
1	X.D.Li, O.Elkedim, M.Nowak , M.Jurczyk, Characterization and first principle study of ball milled Ti-Ni with Mg doping as hydrogen storage alloy, International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014), 9735-9743	2014	2,930 (2013 r.)	2,930	3,448	35
2	M.Balcerzak, M.Nowak , J.Jakubowicz, M.Jurczyk, Electrochemical behavior of nanocrystalline TiNi doped by MWCNTs and Pd, Renewable Energy 62 (2014), 432 – 438	2014	3,361 (2013 r.)	3,361	3,842	35
3	X.D.Li, O.Elkedim, M.Nowak , M.Jurczyk, R.Chassagnon, Structural characterization and electrochemical hydrogen storage properties of $Ti_{2-x}Zr_xNi$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) alloys prepared by mechanical alloying, International Journal Of Hydrogen Energy, 38 (2013), 12126-12132	2013	2,930	2,930	3,448	35
4	M.Jurczyk, M.Nowak , A.Szajek, A.Jeziński, Hydrogen storage by Mg-based nanocomposites, International Journal of Hydrogen Energy Volume 37 (2012), 3652-3658	2012	3,548	2,930	3,448	35
5	L.W.Huang, O.Elkedim, M.Nowak , M.Jurczyk, R.Chassagnon, D.W.Meng, Synergistic effects of multiwalled carbon nanotubes and Al on the electrochemical hydrogen storage properties of Mg_2Ni -type alloy prepared by mechanical alloying, International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012), 1538-1545	2012	3,548	2,930	3,448	35
6	L. Huang, O. Elkedim, M. Nowak , R. Chassagnon, M. Jurczyk, $Mg_{2-x}Ti_xNi$ ($x = 0, 0.5$) alloys prepared by mechanical alloying for electrochemical hydrogen storage: Experiments and first-principles calculations, International Journal Of Hydrogen Energy, 37 (2012), 14248-14256	2012	3,548	2,930	3,448	35
7	L.Smardz, M.Nowak , M.Jurczyk, XPS valence band studies of hydrogen storage nanocomposites, International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012), 3659-3664	2012	3,548	2,930	3,448	35

Lp.	Publikacja	Rok publikacji	Impact Factor (zgodnie z rokiem opublikowania)	Impact Factor (2013)	5-Year Impact Factor	Liczba punktów MNiSW (2013)
8	M.Nowak , M.Jurczyk, Mg-based nanocomposites for room temperature hydrogen storage, <i>Physica Status Solidi (A)</i> , 207 (2010), 1144–1147	2010	1,472	1,525	1,476	25
9	A.Szajek, A.Jeziński, M.Nowak , M.Jurczyk, , The electronic and electrochemical properties of the LaNi ₅ -based alloys, <i>Acta Physica Polonica A</i> , 115 (2009), 247-250	2009	0,433	0,604	0,511	15
10	I.Okonska, M.Nowak , E.Jankowska, M.Jurczyk, Hydrogen storage by Mg-based nanomaterials, <i>Reviews on Advanced Materials Science</i> , 18 (2008), 627-631	2008	0,891	1,287	0,920	20
11	L.Smardz, M.Jurczyk, K.Smardz, M.Nowak , M.Makowiecka, I.Okonska, Electronic structure of nanocrystalline and polycrystalline hydrogen storage materials, <i>Renewable Energy</i> , 33 (2008), 201-210	2008	1,663	3,361	3,842	35
12	M.Jurczyk, L.Smardz, I.Okonska, E.Jankowska, M.Nowak , K.Smardz, Nanoscale Mg-based materials for hydrogen storage, <i>International Journal of Hydrogen Energy</i> , 33 (2008), 374-380	2008	3,452	2,930	3,448	35
13	K.Smardz, L.Smardz, I.Okonska, M.Nowak , M.Jurczyk, XPS valence band and segregation effect in nanocrystalline Mg ₂ Ni - type materials, <i>International Journal of Hydrogen Energy</i> , 33 (2008), 387-392	2008	3,452	2,930	3,448	35
14	M.Jurczyk, I.Okonska, M.Jarzebski, M.Nowak , Mg-based nanomaterials for energy storage, <i>Journal of Optoelectronics and Advanced Materials</i> , 10 (2008), 907-912	2008	0,577	0,563	0,504	15
15	I.Okońska, W.Iwasieczko, M.Jarzebski, M.Nowak , M.Jurczyk, Hydrogenation properties of amorphous 2Mg+Fe/x wt% Ni materials prepared by mechanical alloying (x=0, 100, 200), <i>International Journal of Hydrogen Energy</i> , 32 (2007), 4166-4190	2007	-	2,930	3,448	35
16	M.Jurczyk, M.Nowak , Application of Nanocrystalline LaNi ₅ -type Hydrogen Absorbing Alloys in Ni-MH _x Batteries, <i>Journal of Rare Earths</i> , 22 (2004), 596-599	2004	-	1,342	1,395	20

Lp.	Publikacja	Rok publikacji	Impact Factor (zgodnie z rokiem opublikowania)	Impact Factor (2013)	5-Year Impact Factor	Liczba punktów MNiSW (2013)
17	A.Szajek, M.Jurczyk, M.Nowak , M.Makowiecka, The electronic and electrochemical properties of the LaNi ₅ -based alloys, Physica status solidi (a), 196 (2003), 252-255	2003	-	1,525	1,476	25
18	M.Jurczyk, K.Smardz, L.Smardz, M.Nowak , E.Jankowska, Nanocrystalline LaNi ₅ -type electrode materials for Ni-MH _x batteries, Journal of Solid State Chemistry, 171 (2003), 30-37	2003	-	2,200	2,386	30
SUMA				42,138	47,384	535

Publikacje w czasopismach wyróżnionych przez Journal Citation Reports opublikowane przed uzyskaniem stopnia dr nauk technicznych

Lp.	Publikacja	Rok publikacji	Impact Factor (zgodnie z rokiem opublikowania)	Impact Factor (2013)	5-Year Impact Factor	Liczba punktów MNiSW (2013)
1	M.Jurczyk, L.Smardz, K.Smardz, M.Nowak , E.Jankowska, Nanocrystalline LaNi ₅ -type electrode materials for Ni-MH _x batteries, Journal Alloys Compounds, 171 (2003), 30-37	2003	-	2,930	3,448	35
2	M.Jurczyk, M.Nowak , E.Jankowska, Nanocrystalline LaNi _{4-x} Mn _{0.75} Al _{0.25} Co _x electrode materials produced by mechanical alloying, Journal Alloys Compounds, 340 (2002), 281-285	2002	-	2,930	3,448	35
3	M.Jurczyk, M.Nowak , E.Jankowska, J.Jakubowicz, Structure and electrochemical properties of the mechanically alloyed La(Ni,M) ₅ materials, Journal Alloys Compounds, 339 (2002), 339-343	2002	-	2,930	3,448	35
4	M.Jurczyk, E.Jankowska, M.Nowak , J.Jakubowicz, Nanocrystalline titanium-type metal hydride electrodes prepared by mechanical alloying, Journal Alloys Compounds, 336 (2002), 265-269	2002	-	2,930	3,448	35
5	M.Jurczyk, W.Majchrzycki, M.Nowak , E.Jankowska, Electrochemical properties of nanocrystalline (Zr,La)(V,Ni) _{2.25} alloy, Journal Alloys Compounds, 322 (2001), 233-237	2001	-	2,930	3,448	35
6	L.Smardz, K.Smardz, M.Jurczyk, M.Nowak , Structure and electronic properties of La(Ni,Al) ₅ alloys, Crystal Research & Technology, 36 (2001), 1385-1392	2001	-	1,164	1,046	20
Suma				15,814	18,286	195

Publikacja w recenzowanym czasopiśmie krajowym lub zagranicznym wymienionym w wykazie ministra opublikowane po uzyskaniu stopnia dr nauk technicznych

L.p.	Publikacja	Rok publikacji	Liczba punktów MNiSW(2013)
1	M.Nowak , M.Jurczyk, Physical and chemical properties of Mg-based nanomaterials, Inżynieria materiałowa, 189 (2012), 374-376	2012	7
2	M.Nowak , M.Jurczyk, Nanocomposite LaNi ₅ /Mg ₂ Ni- and ZrV ₂ /Mg ₂ Ni-type hydrides, Inżynieria Materiałowa, 2 (2010), 167-170	2010	7
3	K.Smardz, L.Smardz, M.Nowak , M.Jurczyk, Segregation effect and XPS valence band studies in hydrogen storage nanocomposites, Inżynieria Materiałowa, 1 (2010), 67-70	2010	7
4	M.Nowak , Nanoscale Ti-based hydrogen storage materials, Inżynieria Materiałowa, 2 (2010), 171-174	2010	7
5	M.Nowak , I.Okonska, L.Smardz, M.Jurczyk, Materials Science Forum, Segregation Effect on Nanoscale Mg – based, Hydrogen Storage Materials, 610-613 (2009), 431-440	2009	10 (2012)
6	M.Jurczyk, M.Nowak , I.Okonska, L.Smardz, A.Szajek, Nanocomposite Hydride LaNi ₅ /A- and Mg ₂ Ni/A-Type Materials (A=C, Cu, Pd), Materials Science Forum, 610-613 (2009), 472-479	2009	10 (2012)
7	I.Okońska, M.Jarzebski, M.Nowak , M.Jurczyk, Mg ₂ Ni/M type nanocomposites for hydrogen storage (M=C,Ni,Cu,Pd); Inżynieria Materiałowa, 157-158 (2007), 317-319	2007	7
8	M.Nowak , Nanokrystaliczny MoS ₂ otrzymany metodą mechanicznej syntezy, Inżynieria Materiałowa, 3 (2006), 640-642	2006	7
9	M.Jurczyk, M.Nowak , K.Niespodziana, M.Tuliński, Metallic nanomaterials for advanced applications, Obróbka Plastyczna Metali, 17 (2006), 27- 36	2006	5
10	M.Nowak , Nanocrystalline LaNi ₅ -type electrode materials, Inżynieria Materiałowa, 3 (2004), 228-230	2004	7
		Suma	74

Publikacja w recenzowanym czasopiśmie krajowym lub zagranicznym wymienionym w wykazie ministra opublikowane przed uzyskaniem stopnia dr nauk technicznych

L.p.	Publikacja	Rok publikacji	Liczba punktów MNiSW(2013)
1	L.Smardz, M.Jurczyk, K.Smardz, M.Nowak , Comparative studies of surface composition in polycrystalline and nanocrystalline LaNi _{4.2} Al _{0.8} alloy, Inżynieria Materiałowa, 2001 5, 854-856	2001	7
2	M.Jurczyk, M.Nowak , E.Jankowska, A.Gąsiorowski, Nanocrystalline alloy hydrides formed by mechanical alloying, Inżynieria Materiałowa, 2001, 4, 416-418	2001	7
		Suma	14