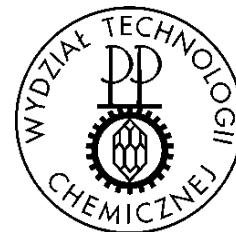




POLITECHNIKA POZNAŃSKA
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
INSTYTUT CHEMII I ELEKTROCHEMII TECHNICZNEJ

Ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań



Dr Małgorzata Osińska

**Synteza oraz badanie wybranych właściwości materiałów
kompozytowych zawierających metale przejściowe**

AUTOREFERAT

**Załącznik 2PL do wniosku
o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego**

Poznań 2017

Spis Treści

1. Dane osobowe.....	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe.....	3
3. Informacje o zatrudnieniu.....	4
4. Wykaz osiągnięć naukowych będących podstawą wniosku (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. 2016 r. poz. 882 ze zm. W Dz.U. z 2016 r. poz. 1311).....	5
5. Omówienie prac będących podstawą wniosku habilitacyjnego	7
5.1. Wprowadzenie	7
5.2. Kompozyty ceramiczne.....	8
5.3. Kompozyty węglowe.....	13
5.4. Kompozyty węglowe otrzymywane metodą zol-żel.....	20
5.5. Podsumowanie.....	29
5.6. Literatura.....	32
6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych	35
7. Plan dalszych badań.....	37

1. Dane osobowe:

Małgorzata Osińska

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe:

- Magister – Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, 1987r.
Tytuł: „*Optymalizacja wytwarzania wskaźników testowych do oznaczania morfiny, twardości wody i żelaza(III)*”
Promotor: doc. dr hab. Henryk Witkowski
- Studia podyplomowe: „Strategia i Planowanie Biznesu” Akademia Ekonomiczna w Poznaniu 1995-1996.
Obrona pracy: „*Analiza sytuacji majątkowo-finansowej Zakładów Chemicznych „Luboń” S.A.*”
Promotor: dr hab. Mirosław Hamrol prof. nadzw.
- Studia doktoranckie “Technologia chemiczna i aparatura badawcza” 1997-2001
Doktor – Wydział Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, 2002r.
Tytuł: „*Ekologiczne aspekty domieszkowania odpadowego wodorotlenku niklu do ceramiki budowlanej*”
Promotor: dr hab. Tadeusz Stefanowicz prof. nadzw.
Recenzent: prof. dr hab. Wiesław Wasiak (UAM Poznań)
Recenzent: prof. dr hab. Andrzej Krysztafkiewicz (Politechnika Poznańska)

3. Informacje o zatrudnieniu:

X.2015	-	obecnie	wykładowca, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej, Zakład Elektrochemii Stosowanej
X.2003	-	IX.2015	adiunkt, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej, Zakład Elektrochemii Stosowanej
XII.1995	-	IX.2003	asystent, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej, Zakład Elektrochemii Stosowanej
I.1995	-	XI.1995	specjalista, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej, Zakład Elektrochemii Stosowanej
VIII.1988	-	XII.1994	chemik, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej, Zakład Elektrochemii Stosowanej
X.1987	-	VII.1988	młodszy asystent, Klinika Nefrologii Państwowego Szpitala Klinicznego nr 2 w Poznaniu

4. Wykaz osiągnięć naukowych będących podstawą wniosku (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. 2016, poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311):.

a) tytuł osiągnięcia naukowego:

Synteza oraz badanie wybranych właściwości materiałów kompozytowych zawierających metale przejściowe

b) wykaz publikacji

Cykl 17 publikacji przedstawionych w porządku chronologicznym, uwzględniającym rok ich ukazania (ich kopie stanowią załącznik 5).

- [H1]. T. Stefanowicz, A. Ptak, **M. Osińska**, S. Napieralska-Zagozda, „Stabilizacja mieszanych odpadów pogałwanicznych w ceramice budowlanej”; *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 5, 3-4, 233-234 (2002).
- [H2]. T. Stefanowicz, **M. Osińska**, M. Nowak, “Examination of building ceramics prepared with Cr(OH)₃ and CrO₃ admixtures”; *Polish Journal of Applied Chemistry*, 47, 1, 23-30 (2003).
- [H3]. **M. Osińska**, T. Stefanowicz, „Badania stabilizacji mieszanych osadów Ni(OH)₂ i Fe(OH)₃ w ceramice budowlanej”; *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, 37, 1-2, 43-48 (2003).
- [H4]. **M. Osińska**, T. Stefanowicz, D. Pauksza, “Nickel immobilization in ceramic matrix admixed with waste nickel hydroxide”, *Waste Management*, 23, 871-877 (2003).
- [H5]. **M. Osińska**, T. Stefanowicz, D. Pauksza, “Nickel hydroxide ageing time influence on its solubility in water acidified with sulfuric acid”, *Journal of Hazardous Materials*, 112, 177-182 (2004).
- [H6]. J.M. Skowroński, **M. Osińska**, „Chemiczne ługowanie niklu ze złomu akumulatorów niklowo-kadmowych”, *Przemysł Chemiczny*, 87/1, 48-51 (2008).
- [H7]. J.M. Skowroński, **M. Osińska**, „Elektrosorpcja wodoru na kompozytowych elektrodach węglowo-metalicznych”, *Przemysł Chemiczny*, 88/4, 385-388 (2009).
- [H8]. J.M. Skowroński, **M. Osińska**, „Określenie warunków chemicznego strącania wodorotlenku niklu z roztworów po ługowaniu złomu baterii Ni-Cd”, *Przemysł Chemiczny*, 88/7, 819-822 (2009).
- [H9]. J.M. Skowroński, **M. Osińska**, „Badania nad określeniem warunków oddzielenia niklu z roztworów po ługowaniu złomu baterii Ni-Cd”, *Przemysł Chemiczny*, 88/7, 826-828 (2009).
- [H10]. J.M. Skowroński, **M. Osińska**, “Effect of nickel catalyst on physicochemical properties of carbon xerogels as electrode materials for supercapacitor”, *Current Applied Physics*, 12, 911-918 (2012).
- [H11]. J.M. Skowroński, **M. Osińska**, „Wpływ obróbki termicznej na właściwości elektrochemiczne karbozeli i kompozytów węgiel-metal”, *Przemysł Chemiczny*, 91/7, 1407-1411 (2012).

- [H12]. **M. Osińska**, “Decomposition of gaseous HCN in the presence of Ni-containing catalysts”, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 109, 57-65 (2013).
- [H13]. J.M. Skowroński, **M. Osińska**, “The influence of thermal treatment on the electrochemical properties of carbon–Ni–Pd composites”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 71, 109-117 (2014).
- [H14]. J.M. Skowroński, T. Rozmanowski, **M. Osińska**, “Reuse of nickel recovered from spent Ni-Cd batteries for the preparation of C/Ni and C/Ni/Pd layered electrodes for energy sources”, *Process Safety and Environmental Protection*, 93, 139-146 (2015).
- [H15]. **M. Osińska**, “Modification of carbon-metal composites using high-energy ball milling”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 214, 95-100 (2015).
- [H16]. **M. Osińska**, “The effect of catalyst and heat treatment on the properties of carbon-metal composites”, *Journal of Porous Materials*, 23, 365-373 (2016).
- [H17]. **M. Osińska**, “Removal of lead(II), copper(II), cobalt(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions using carbon gels” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, (2016) DOI: 10.1007/s10971-016-4256-0.

Tabelaryczne zestawienie publikacji naukowych będących podstawą osiągnięcia naukowego

Lp.	Publikacja	Liczba autorów	IF ^a	IF ^b	M ^c	Udział %
1	[H1]	4	0	0	9	55
2	[H2]	3	0	0	0	65
3	[H3]	2	0	0	0	75
4	[H4]	3	1,088	4,297	35	80
5	[H5]	3	1,433	5,641	45	80
6	[H6]	2	0,254	0,305	15	90
7	[H7]	2	0,332	0,305	15	70
8	[H8]	2	0,332	0,305	15	80
9	[H9]	2	0,332	0,305	15	90
10	[H10]	2	1,814	2,138	30	70
11	[H11]	2	0,344	0,305	15	80
12	[H12]	1	0,983	1,131	15	100
13	[H13]	2	1,532	1,624	35	80
14	[H14]	3	2,078	2,594	30	45
15	[H15]	1	3,349	3,455	35	100
16	[H16]	1	1,385	1,428	20	100
17	[H17]	1	1,473	1,624	35	100
	Razem		16,729	25,457	349	Średnio: 80

^a *impact factor* z roku wydania (opracowano na podstawie Journal Citation Reports).

^b *pięcioletni impact factor*

^c ministerialny wskaźnik punktowy (2015)

Oświadczenia wszystkich współautorów, określające indywidualnych wkład każdego z nich w powstanie wymienionych prac stanowią załącznik 4.

5. Omówienie prac będących podstawą wniosku habilitacyjnego

5.1. Wprowadzenie

Celem badań objętych tematyką mojej rozprawy habilitacyjnej była synteza materiałów kompozytowych zawierających w swoim składzie wybrane metale przejściowe, a następnie zbadanie właściwości fizykochemicznych wytworzonych kompozytów. Istotną częścią wykonanych badań było przeanalizowanie właściwości otrzymanych kompozytów w aspekcie możliwości ich praktycznego wykorzystania w wybranych gałęziach przemysłu. Zadania realizowane w ramach przedstawionej rozprawy wykonywałam w dwóch obszarach tematycznych.

Pierwszy obszar badań dotyczył otrzymywania kompozytów ze szczególnym zwróceniem uwagi na wykorzystanie do ich syntezy materiałów odpadowych powstających w przemyśle elektrochemicznym.

W związku z ogromnym zapotrzebowaniem rynku na nowe materiały kompozytowe, **w drugim obszarze tematycznym niniejszej rozprawy podjęłam się otrzymywania kompozytów metodą zol-żel.** Zainteresowanie tymi kompozytami wynika z tego, że ich strukturę mikro- i mezoporowatą można kształtować poprzez zmianę warunków prowadzenia procesu syntezy, takich jak stosunek molowy głównych substratów, ilość wprowadzanego katalizatora, dodatek surfaktantów czy pH reakcji kondensacji. Kształtowanie i zmiana struktury kompozytów pozwala poszerzyć możliwości ich wykorzystania.

Poniżej wykażę, że waga i znaczenie przeprowadzonych przeze mnie badań jest istotna zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i praktycznego.

Procesy unieszkodliwiania odpadów polegają między innymi na ich obróbce stabilizująco-zestalającej [1,2]. Stabilizacja niebezpiecznych i/lub toksycznych odpadów przez ich zestalanie jest procesem, któremu poddawane są zarówno odpady ciekłe, jak i stałe. Powstające produkty, czyli zestalone odpady, pozostają jednak nadal odpadami, jednak już innej kategorii – stają się odpadami o znacznie obniżonym stopniu zagrożenia lub zupełnie niestwarzającymi bezpośredniego zagrożenia dla środowiska [3]. Warunki ich bezpiecznego składowania są mniej rygorystyczne, niemniej ich docelowym przeznaczeniem nadal pozostaje jedynie składowanie. Aby uniknąć składowania odpadów, stosuje się inne rozwiązania, zmierzające do wytworzenia z otrzymanych zestalonych odpadów materiałów, które mogą być przeznaczone do celów użytkowych [4-13]. Dotyczy

to zwłaszcza takich odpadów, które w swoim składzie zawierają metale ciężkie np: masy formierskie, żużle, popioły czy osady pogalwaniczne [13-15]. Odpady te dodaje się np. do betonów [14-18], dzięki czemu po zestaleniu stają się materiałem użytkowym, bowiem z tak otrzymanych betonów produkuje się: np. kostki brukowe, płyty chodnikowe, trylinki, krawężniki czy płyty jezdne [19,20]. Do użytkowego wykorzystania odpadów zalicza się także wprowadzenie osadów pogalwanicznych do ceramiki budowlanej. Taki sposób utylizacji tego rodzaju odpadów znajduje zwolenników nie tylko wśród wytwórców tych odpadów, ale także wśród producentów ceramiki budowlanej, traktujących domieszki, w postaci osadów pogalwanicznych, jako dodatek „schudzający”, korzystny ze względów technologicznych [4-6,10,13]. Jednak, aby wykorzystać powyżej przedstawione sposoby zestalania odpadów pogalwanicznych do produkcji materiałów użytkowych w jakiegokolwiek postaci powinno przeprowadzić się ich szczegółowe badania zarówno pod względem parametrów użytkowych, jak i bezpieczeństwa zdrowotnego i środowiskowego tak, aby potencjalny nabywca produktu użytkowego był świadomy jakości interesujących go produktów. Biorąc to pod uwagę, podczas realizacji badań obejmujących moją rozprawę postawiłam sobie zadanie polegające na przeprowadzeniu syntezy kompozytów na bazie:

- ceramiki budowlanej,
- węgla.

W tej części badań otrzymywano kompozyty modyfikowane przez wprowadzenie dodatku odpadów galwanicznych zawierających metale przejściowe, takie jak żelazo, cynk, chrom, nikiel czy miedź. Ze względu na zróżnicowany skład odpadów pogalwanicznych jedyną drogą do właściwej oceny możliwości ich zagospodarowania, jako materiałów kompozytowych jest przeprowadzenie badań zarówno właściwości fizykomechanicznych wytworzonych kompozytów, jak też wymywalności z nich jonów metali, każdorazowo po dodaniu danego rodzaju odpadu do ceramiki.

5.2. Kompozyty ceramiczne

We wcześniejszych badaniach wykazano [19-23], że charakterystyka ceramicznych materiałów kompozytowych opartych na dodatkach substancji odpadowych powinna być dwu-płaszczyznowa. Z jednej strony należy liczyć się z tym, że każdy rodzaj wprowadzonej domieszki może wywierać specyficzny wpływ na właściwości fizykomechaniczne

kompozytu, a z drugiej, że immobilizacja danego składnika w kompozycie może być różna, co z kolei może mieć wpływ na stopień jego wymywalności w warunkach użytkowych.

Potwierdziły to **badania dotyczące utylizacji $\text{Cr}(\text{OH})_3$ w ceramice [H2]**. I tak dodatek tego odpadu w ilości do 3% suchej masy (s.m.) do s.m. gliny nie pogarszał wartości badanych parametrów fizykomechanicznych [24] takich jak skurczliwość liniowa suszenia i skurczliwość liniowa wypalania oraz skurczliwość całkowita. Uzyskane nieco wyższe, w porównaniu do ceramiki bez dodatku odpadu, wartości parametrów nasiąkliwości w zimnej i gorącej wodzie dla cegieł z domieszkami wodorotlenku są spowodowane ich wyższą porowatością. Cecha ta jest korzystna, bo wyroby ceramiczne charakteryzujące się wyższą porowatością mają lepsze właściwości izolacyjne. Kompozyty z wodorotlenkiem chromu pod względem wytrzymałości na ściskanie były kwalifikowane do tej samej klasy cegieł, co ceramika wyjściowa (klasy - 200). Najwyższy, 10% dodatek $\text{Cr}(\text{OH})_3$ powodował pogorszenie tego parametru, do niższej klasy - 150 [25].

Niekorzystne jest natomiast to, że podczas wypalania kompozytów wytworzonych z udziałem $\text{Cr}(\text{OH})_3$ dochodzi do utleniania Cr(III) do Cr(VI). Wymywalność jonów chromu (VI) w eluacie wodnym [26] z kompozytów otrzymanych już z 1% dodatkami $\text{Cr}(\text{OH})_3$ znacznie przekraczała wartości dopuszczalne Rozporządzeniem MOŚZNiL [27]. Oznacza to, że produkcja kompozytów z udziałem $\text{Cr}(\text{OH})_3$ nie jest bezpieczna ze względów ekologicznych, pomimo że dodatek tego odpadu w ilości do 3% nie pogarszał wartości badanych parametrów fizykomechanicznych.

Także w **badaniach dotyczących dodatku do ceramiki budowlanej wieloskładnikowych szlamów pogalwanicznych**, których głównym składnikiem było żelazo, cynk miedź i nikiel [H1] wykazano, że zastosowanie dodatku już w ilości 3% s.m. w stosunku do s.m. gliny pomimo tego, że nie wpływa na pogorszenie właściwości fizykomechanicznych (skurczliwość liniową suszenia, wypalania i całkowitą, straty masy podczas wypalania, nasiąkliwość w wodzie zimnej i gorącej, a także wytrzymałość na ściskanie i mrozoodporność) otrzymywanych kompozytów, to jednak nie jest bezpieczne pod względem ekologicznym. Mimo, że badania wymywalności prowadzone w wodzie destylowanej [26] nie wykazały przekroczenia stężenia żadnego z metali obecnych w osadzie to jednak odnotowano wysoką wymywalność jonów miedzi w wodzie nasyconej CO_2 – metodą TVA AS. 1991 [28]. Przyjmując kryteria metody TVA AS. 1991 wykazano, że dopuszczalne stężenie jonów miedzi zostało przekroczone już przy 1% domieszce osadu pogalwanicznego.

W następnym etapie prac prowadzonych, w ramach założonego zadania badano procesy stabilizacji osadów zawierających **mieszaninę $\text{Ni}(\text{OH})_2$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (w stosunku wagowym 1 : 1) w ceramice budowlanej [H3]**. Mieszaninę wodorotlenków dodawano do ceramiki w ilości 1, 2, 3 i 10% s.m. w stosunku do s.m. gliny. Analizując uzyskane wyniki wykazano, że wprowadzenie wymienionych wodorotlenków w ilości do 3% nie wpływa negatywnie na właściwości fizykomechaniczne ceramiki budowlanej. Właściwości takie jak: skurczliwość liniowa suszenia, skurczliwość liniowa wypalania i skurczliwość całkowita, straty masy podczas wypalania, nasiąkliwość w zimnej i we wrzącej wodzie oraz mrozoodporność nie ulegały pogorszeniu po modyfikacji ceramiki dodawanymi wodorotlenkami. Wytrzymałość na ściskanie po zastosowaniu 1, 2 i 3% dodatku mieszaniny wodorotlenków, była większa niż dla wyrobów wykonanych bez tych dodatków. We wspomnianych przypadkach wytrzymałość zwiększyła się do wartości odpowiadającej najwyższej klasie cegieł, tj. 200 [25]. Najwyższy, 10% dodatek wodorotlenków spowodował, że kompozyty wykazały znaczny spadek wytrzymałości na ściskanie i zostały zakwalifikowane do najniższej klasy cegieł – 50. Negatywnie dla tej wielkości domieszki w ceramice wypadły także testy mrozoodporności.

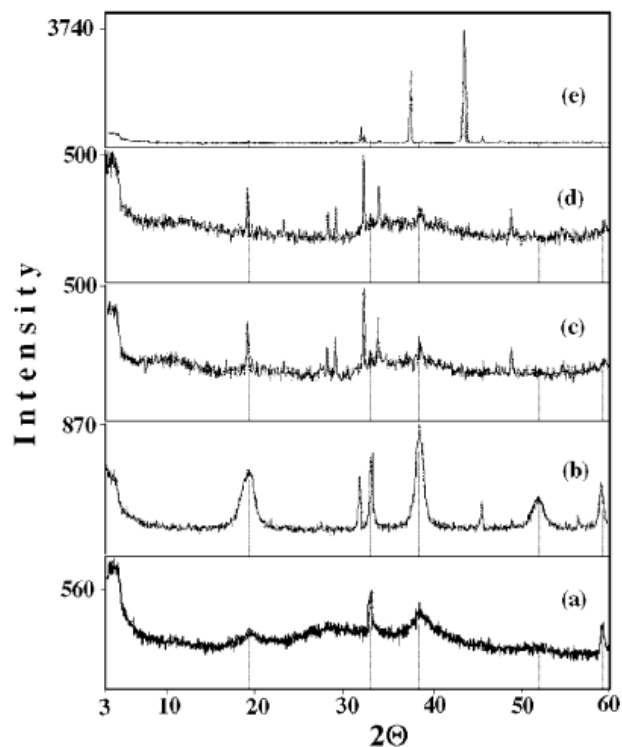
Wymywalność jonów niklu i żelaza w przypadku wszystkich stosowanych domieszek (1, 2, 3, 10%), także po rozkruszeniu materiału kompozytowego, nie przekraczała wartości stężeń dopuszczalnych według normy TVA AS.1991 [28].

W celu określenia ewentualnej emisji niklu i żelaza podczas wypalania ceramiki domieszkowanej wyżej wymienionym osadem wodorotlenków przeprowadzono badania stopnia zanieczyszczenia powietrza zgodnie z Rozporządzeniem MOŚZNiL [29]. Wykazały one brak emisji niklu i jedynie nieznaczną emisję żelaza do atmosfery, która w tym przypadku nie stanowiła zagrożenia dla środowiska, ponieważ nie przekraczała wartości dopuszczalnych w emitowanych gazach [30].

Ponieważ wcześniej przeprowadzone badania związane z domieszkowaniem wodorotlenku niklu(II) [23] czy wodorotlenku niklu(II) w mieszaninie z wodorotlenkiem żelaza(III) [H3] do ceramiki budowlanej, wykazały jego dobrą immobilizację w matrycach ceramicznych, dlatego wybrano go do szczegółowych badań dotyczących rozpuszczalności w różnych warunkach.

Przeprowadzono badania, które miały na celu wykazać, **wpływ rodzaju strukturalnych form wodorotlenku i tlenku niklu(II) tworzących się w trakcie obróbki w różnych temperaturach na ich rozpuszczalność** w roztworach kwasu siarkowego.

Wyniki badań metodą dyfraktometrii rentgenowskiej [X-ray Diffraction (XRD)] dowiodły, że zarówno sam wodorotlenek niklu(II) (rys. 1), jak i wodorotlenek niklu(II) zmieszany z gliną, podczas wypalania w temperaturze ok. 980°C przekształca się w trudno rozpuszczalny krystaliczny NiO [H4]. Zarówno świeżo strącony amorficzny, jak również nieuporządkowany α -Ni(OH)₂, w temperaturze otoczenia powoli przekształca się w krystaliczny β -Ni(OH)₂, który przy wzroście temperatury powyżej 110°C zmienia się w mniej rozpuszczalny amorficzny NiO. W 980°C, czyli temperaturze, w której prowadzi się produkcję ceramiki budowlanej, amorficzny NiO przekształcany jest w krystaliczną formę, stając się bardzo trudno rozpuszczalnym. Uzasadniony jest zatem wniosek, że efektywna immobilizacja niklu w matrycy ceramicznej jest konsekwencją właśnie takiej transformacji wodorotlenku niklu(II) [H4].



Rys. 1. Dyfraktogramy wodorotlenku niklu(II): (a) świeżo strąconego, (b) suszonego w temp. pokojowej, (c) suszonego w 110°C, (d) suszonego w 250°C, (e) prażonego w 980°C

Dalsze badania dotyczyły **wplywu czasu przechowywania szlamów wodorotlenku niklu(II) na jego rozpuszczalność**. Badania rozpuszczalności prowadzono w roztworach kwasu siarkowego o wartościach pH 1,9 oraz 2,8. Wyniki analiz rentgenograficznych (XRD) świeżo strąconego wodorotlenku niklu(II) wykazały, obecność nieuporządkowanej formy α -

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ oraz niewielkich ilości fazy krystalicznego wodorotlenku niklu(II). W trakcie upływu czasu przechowywania wodorotlenku w warunkach otoczenia zaobserwowano wzrost fazy krystalicznej $\text{Ni}(\text{OH})_2$ w porównaniu ze świeżo strąconym wodorotlenkiem. Spowodowane jest to tym, że w miarę upływu czasu, cząsteczki wody znajdujące się między płaszczyznami wodorotlenku niklu opuszczają te warstwy i powodują powstawanie bardziej zwartej konstrukcji. To z kolei oznacza wystąpienie wtórnych skutków, takich jak zmniejszenie się jego powierzchni właściwej. Należy podkreślić fakt, że próbki wodorotlenku niklu wraz ze wzrostem czasu przechowywania wykazywały zwiększenie krystaliczności i nie towarzyszyła temu zmiana polimorficzności. Obserwacje te potwierdzają, że niska krystaliczność świeżo strąconego wodorotlenku niklu(II) sprzyja łatwemu dostępowi roztworu kwasu do nieregularnie rozmieszczonych cząstek. Ponieważ wraz z upływem czasu przechowywania rośnie krystaliczność, w efekcie rozpuszczalność powinna maleć. Powyższą hipotezę potwierdziły wyniki badań rozpuszczalności wodorotlenku niklu prowadzone w środowisku kwaśnym (pH 1,9 i 2,8). Wykazano znaczne obniżenie rozpuszczalności wodorotlenku niklu(II) wraz ze wzrostem czasu jego przechowywania. Można zatem wyciągnąć wniosek, że rozpuszczalność wodorotlenku niklu w wodach obojętnych (gruntowych i deszczowych), a także w warunkach lekko kwaśnych wód pochodzących np. z kwaśnych opadów będzie jeszcze niższa. Ponieważ ze wzrostem czasu przechowywania wodorotlenku niklu wzrasta jego krystaliczność, a rozpuszczalność ulega obniżeniu, zatem długotrwałe przechowywanie odpadów wodorotlenku niklu (np. pochodzących z galwanizerni) nie powinno prowadzić do zwiększenia zagrożenia związanego z zanieczyszczeniem środowiska jonami niklu uwalnianymi podczas rozpuszczania wodorotlenku. Wyniki badań omówione powyżej zostały opisane w artykule [H5].

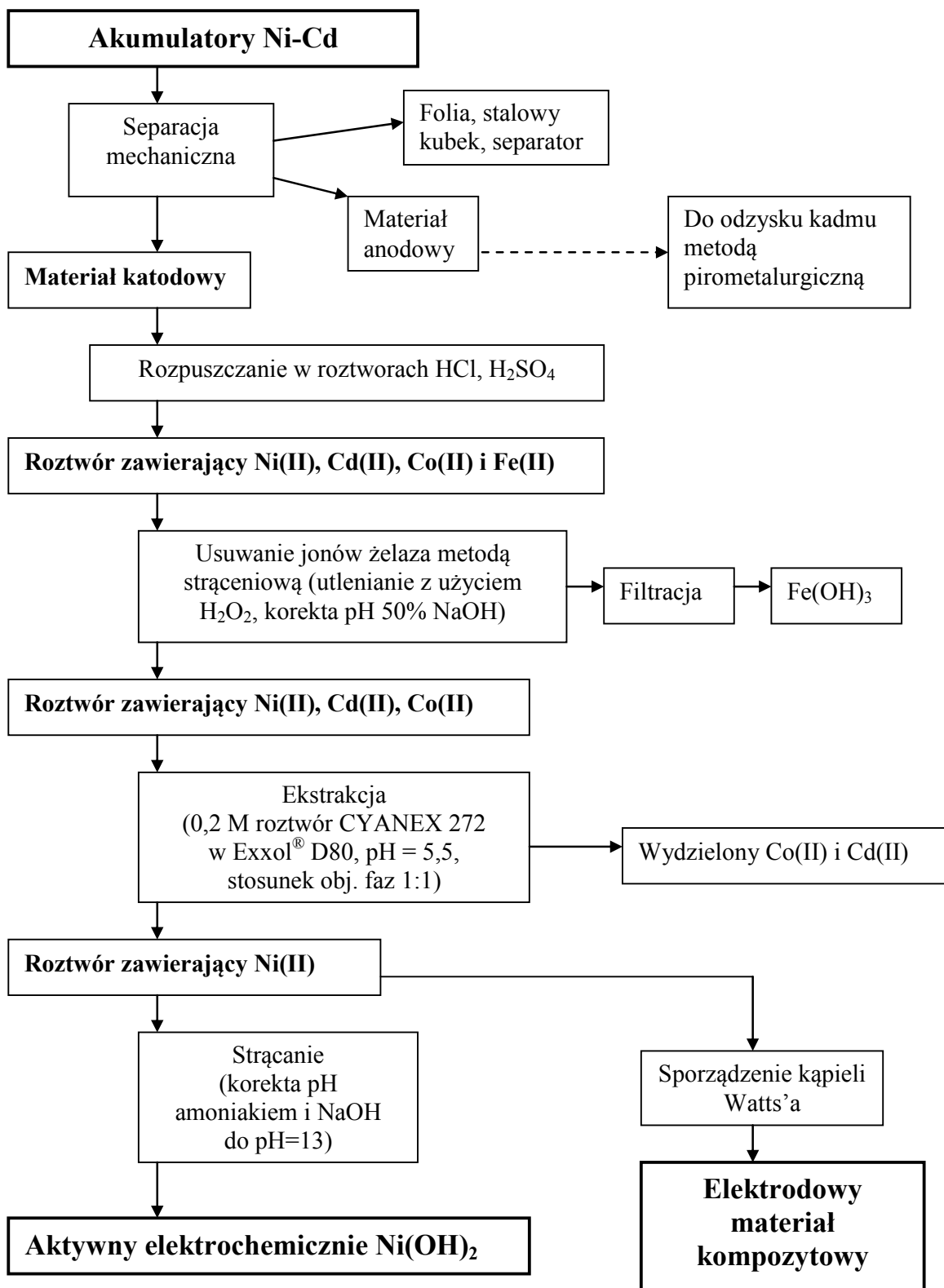
Ze względu na to, że odpady przemysłowe utylizowane poprzez ich dodatek do ceramiki budowlanej często zawierają cyjanki, stąd kolejne badania poświęcone zostały tego rodzaju odpadom. Istnieje niebezpieczeństwo, że śladowe ilości cyjanków, które mimo neutralizacji osadów znalazły się w wypalonym materiale ceramicznym, mogą wydzielać się do gazów odlotowych, np. w postaci cyjanowodoru. Rozwiązaniem tego niebezpiecznego problemu może być zastosowanie dodatkowej komory dopalania gazów spalinowych w złożu katalitycznym. W przypadku gdyby cyjanowodor był obecny w gazach odlotowych dodatkowa obróbka doprowadziłaby do jego usunięcia. Dlatego kolejny etap badań służył poszukiwaniu skutecznego katalizatora, który mógłby być wykorzystany w trakcie obróbki

dopalającej. Zmierając do wyjaśnienia, **czy nikiel**, będący efektywnym katalizatorem w reakcjach uwodorniania (np. przy produkcji margaryny), czy syntezy (np. przy produkcji metanu z tlenku węgla i wodoru) **będzie również skutecznym katalizatorem w reakcjach utleniania cyjanowodoru, zawartego w odpadach dodawanych do ceramiki**, przeprowadzono badania mające na celu określenie katalitycznej aktywności niklu i tlenków niklu we wspomnianym procesie. Jak już wyżej powiedziano, wodorotlenek niklu także może być składnikiem odpadów galwanicznych. W takiej sytuacji wydawało się istotnym wyjaśnienie czy np. dodatek wodorotlenku niklu(II) do ceramiki wraz z innymi odpadami galwanicznymi, zawierającymi HCN, może pełnić rolę katalizatora procesu utleniania HCN. Ponieważ wypalana ceramika ma odczyn alkaliczny, a w piecu panują warunki utleniające to sprzyja to utlenianiu zarówno niklu, jak i HCN. Na podstawie analizy wyników oznaczeń stężenia emitowanego cyjanowodoru wykazano, że nikiel w postaci metalicznej nie wykazuje katalitycznych właściwości w procesie termicznego rozkładu HCN. Natomiast NiO oraz elektrochemicznie preparowane $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ i $(\beta, \gamma)\text{-NiOOH}$ demonstrowały dużą aktywność podczas katalitycznego utleniania HCN prowadzonego w temperaturze 400°C . Przy zastosowaniu wymienionych tlenków niklu osiągnięto ponad 90% rozkład HCN [H12].

5.3. Kompozyty węglowe

W ramach tego obszaru badań przeprowadzono odzysk niklu ze zużytych akumulatorów niklowo-kadmowych (Ni-Cd). Odzyskany nikiel zastosowano do otrzymania materiałów kompozytowych, które następnie wykorzystano do wytworzenia elektrod stosownych np. w ogniwach niklowo-wodorkowych (NiMH). Schematycznie proces ten przedstawiono na rysunku 2.

Badania prowadzone w ramach tego zadania stanowiły część badań objętych Projektem Badawczym Zamawianym pt. „Opracowanie systemu zrównoważonego recyklingu chemicznych źródeł prądu”.



Rys. 2. Schemat technologiczny otrzymywania aktywnego elektrochemicznie wodorotlenku niklu oraz elektrod kompozytowych ze złomu baterii nikielowo-kadmowych

W tym celu najpierw **określono metody i warunki rozpuszczania niklu i wodorotlenków niklu z porowatych nośników elektrodowych** wchodzących w skład zużytych akumulatorów Ni-Cd. Akumulatory, po rozdrobnieniu i rozseparowaniu poszczególnych składników, poddawano rozpuszczaniu w mieszaninie (1:1) kwasu solnego i azotowego oraz ługowaniu roztworami kwasu siarkowego i solnego o różnych stężeniach. Stwierdzono, że mieszanina kwasów azotowego i solnego pozwala prawie całkowicie (w ok. 96%) rozpuścić akumulator Ni-Cd (pozbawiony foliowej osłonki) i całkowicie rozpuścić wydzielony ze złomu akumulatora materiał katodowy i anodowy.

Zastosowanie roztworów kwasu siarkowego do rozpuszczania materiału katodowego, uzyskanego z demontażu akumulatorów Ni-Cd, miało na celu przygotowanie materiałów do kolejnego etapu badań. Badania te związane były z określeniem optymalnych warunków elektrochemicznego wydzielania niklu z roztworów powstałych po ługowaniu złomu akumulatorów. Stwierdzono, że zastosowanie 0,1M kwasu siarkowego do ługowania materiału katodowego pozwala wydzielić tylko 14,60% składników. Natomiast zwiększenie stężenia kwasu siarkowego do 2,3M pozwala ługować materiał w 95,46% i w 97,80%, gdy do roztworu 2,3M kwasu siarkowego dodano nadtlenek wodoru. Stwierdzono, że w każdym przypadku wraz z niklem, z materiału katodowego wyługowaniu ulegają kobalt i kadm, a przy zastosowaniu wyższych stężeń kwasu również żelazo. Celem ubocznym realizowanym w ramach niniejszego zadania było zbadanie wpływu dodatku H_2O_2 na przebieg procesu ługowania materiału katodowego złomu Ni-Cd. Stwierdzono, że podczas ługowania materiału katodowego nie jest konieczne dodawanie nadtlenu wodoru do roztworu kwasu siarkowego. Przy wysokich stężeniach kwasu, dodatek ten nie wpływa znacząco na proces ługowania, natomiast przy niższym stężeniu (0,5M H_2SO_4), dodatek H_2O_2 pogarsza efekt wyługowania na skutek obniżania rozpuszczalności materiału katodowego.

Zastosowanie kwasu solnego do ługowania niklu z materiału katodowego zostało przeprowadzone z myślą o kolejnym etapie prac związanych z recyklingiem akumulatorów niklowo-kadmowych. Celem tych badań było określenie warunków chemicznego strącania związków niklu lub odzysku niklu z zastosowaniem metod ekstrakcyjnych z roztworów po ługowaniu, które prowadzi się najczęściej z roztworów kwasu solnego [31,32]. Także w przypadku stosowania roztworów tego kwasu, podobnie jak w przypadku stosowania roztworów kwasu siarkowego, nie udało się wyługować niklu bez domieszek żelaza, kadmu i kobaltu. Tylko w roztworze po ługowaniu materiału katodowego najniższym, stosowanym

stężeniem roztworu HCl (0,1M) nie stwierdzono obecności żelaza. Podczas stosowania do ługowania wyższych stężeń kwasu solnego udało się rozpuścić ponad 90% materiału elektrodowego.

W wyżej opisanych badaniach wykazano, że głównym składnikiem substancji nie ulegających ługowaniu zarówno w roztworach kwasu siarkowego, jak i roztworach kwasu solnego był nikiel, który stanowił ponad 80% nierozpuszczonej pozostałości. Podczas ługowania roztworami kwasu siarkowego (przy wszystkich stężeniach kwasu) w składzie nierozpuszczonej pozostałości obecne były także kadm, kobalt i żelazo. Metale te były obecne również w składzie substancji nieługujących się 0,1M roztworem kwasu solnego. Natomiast w pozostałości po ługowaniu tym kwasem o wyższych stężeniach nie stwierdzono obecności kobaltu. Oznacza to, że w zależności od stosowanego roztworu ługującego możliwe jest rozpuszczenie całego akumulatora lub czynnego materiału elektrodowego z zachowaniem kolektora niklowego do dalszego ługowania chemicznego lub/i roztwarzania elektrochemicznego. Stwierdzono, że mechaniczne separowanie kolektora niklowego pozwala uzyskać roztwory bez lub z niewielkimi domieszkami jonów innych metali. Opierając się na tych wynikach stwierdzono, że w kolejnym etapie badań, poświęconych elektrochemicznemu wydzielaniu niklu z roztworów, do ługowania złomu akumulatorów Ni-Cd należy wykorzystać gorący 2M kwas siarkowy. Natomiast roztwory, które w następnym etapie badań posłużyły do określenia warunków chemicznego strącania związków niklu, przygotowano stosując do ługowania materiału katodowego gorący roztwór kwasu solnego o stężeniu, nie mniejszym niż 1M. Wyniki przeprowadzonych badań opublikowano w artykule [H6].

Roztwór uzyskany w wyniku ługowania kwasem siarkowym materiału katodowego zużytych akumulatorów Ni-Cd zawierał jony niklu, kadmu, kobaltu i żelaza, dlatego aby **uzyskać z niego roztwór niklu bez domieszek jonów innych metali** w dalszej części prac w pierwszej kolejności przeprowadzono usuwanie jonów żelaza. Stwierdzono, że można to skutecznie osiągnąć metodą strącaniową usuwając jony żelaza w postaci wodorotlenku żelaza(III), utleniając wcześniej Fe(II) do Fe(III) za pomocą 30% H₂O₂.

Po wytrąceniu jonów żelaza przystąpiono do wydzielenia z pozostałego roztworu jonów kadmu, prowadząc proces elektrolizy przy różnych natężeniach prądu, stwierdzając, że takie usuwanie kadmu wiąże się również ze stratami niklu, który też redukował się na katodzie. Przeprowadzone próby elektrolitycznego usuwania jonów kadmu pozwoliły uzyskać roztwór, w którym udało się obniżyć stężenie kadmu do 24mg/dm³, kobaltu do 350mg/l z równoczesnymi stratami niklu od 3 do 28,6%. Efekt ten osiągnięty został

po przepuszczeniu ładunku elektrycznego równego 2,5Ah, prowadząc proces elektrolizy przy gęstości prądowej 20mA/cm².

Ponieważ z przeprowadzonych badań wynika, że elektrolityczne uzyskanie roztworu pozbawionego domieszek jonów innych metali wiąże się z pewnymi stratami niklu, dlatego podjęto też próby wydzielenia z roztworu niklu, po ługowaniu materiału katodowego i oddzieleniu Fe(III) metodą strąceniową, jonów kadmu i kobaltu z zastosowaniem metody ekstrakcyjnej. Metoda ta okazała się skuteczna, ponieważ umożliwiła oddzielenie roztworu jonów niklu jedynie z niewielką domieszką kadmu i kobaltu. Po zastosowaniu 3-stopniowej ekstrakcji za pomocą 0,2M roztworu CYANEX 272 w Exxol[®]D80 obniżono stężenie kadmu w roztworze do 3,5mg/dm³, a kobaltu do 0,3mg/dm³ [H9].

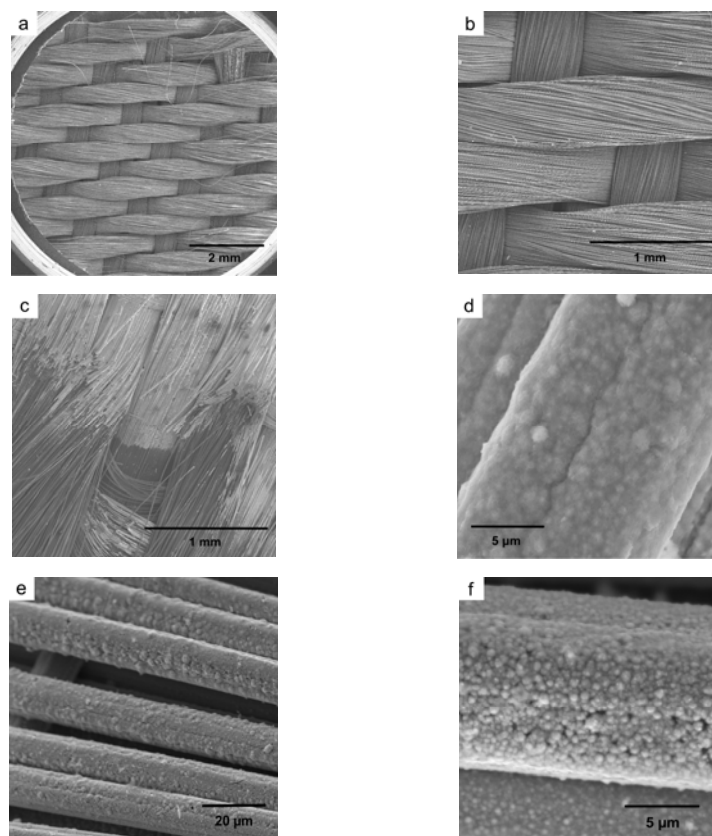
Kolejnym etapem prac było **uzyskanie aktywnego elektrochemicznie wodorotlenku niklu(II)** wykorzystując otrzymane według powyżej opisanych metod roztwory. W tym celu podjęto próby zdefiniowania optymalnych warunków wytrącenia wodorotlenku niklu(II), co umożliwiło z kolei opracowanie metody jego wykorzystania w technologii wytwarzania m.in. np. kompozytowych elektrod niklowych stosowanych w ogniwach NiMH. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że z roztworów, z których wcześniej usunięto jony żelaza oraz kadmu i kobaltu można odzyskać nikiel wytrącając go w postaci wodorotlenku. Badania rentgenograficzne pozwoliły ustalić, że wzrost krystaliczności wodorotlenku niklu(II) uzyskano wytrącając go przy wyższych wartościach pH, tj. pH = 13, stosując do wytrącania roztwory amoniaku i wodorotlenku sodowego. Wyniki badań struktury krystalicznej Ni(OH)₂ metodą XRD pozwoliły stwierdzić, że podwyższanie temperatury strącania nie wpływa na poprawę krystaliczności otrzymywanego wodorotlenku. Ponadto, we wszystkich przypadkach, w wodorotlenku niklu(II) strącanym z roztworów zawierających w swoim składzie kadm w stężeniu od około 24mg/dm³ i kobalt w stężeniu od 300mg/dm³ (czyli w roztworach, z których wcześniej usuwano te metale elektrochemicznie) obecne były domieszki wodorotlenku kobaltu(II) w ilości 1,5 – 2,8% oraz około 1% wodorotlenku kadmu(II). Domieszek takich nie stwierdzono natomiast w próbkach wodorotlenku niklu(II) strącanego z roztworów, w których zmniejszono stężenie kadmu i kobaltu metodą ekstrakcyjną odpowiednio do 3,5mg/dm³ i 0,3mg/dm³. Wyniki pomiarów woltamperometrycznych wykazały, że otrzymany w procesie recyklingu akumulatorów Ni-Cd wodorotlenek niklu(II) jest formą aktywną elektrochemicznie i może być ponownie wykorzystany jako elektroda ogniwa NiMH [H8].

W następnym etapie prowadzonych prac, objętych tematyką habilitacyjną, podjęto próby wykorzystania niklu, uzyskanego w wyniku procesu recyklingu akumulatorów Ni-Cd, w procesie **wytwarzania materiałów elektrodowych**, mogących znaleźć zastosowanie w nowoczesnych źródłach energii, takich jak ogniwa NiMH, czy ogniwa paliwowe. Nikiel odzyskany w procesie recyklingu akumulatorów Ni-Cd, w postaci NiSO₄, wykorzystany został jako główny składnik kąpieli Watts'a, powszechnie stosowanej w procesie elektrochemicznego niklowania. Materiałem wyjściowym pełniącym funkcję nośnika dla otrzymywanych elektrod kompozytowych była tkanina węglowa firmy Carbone Industrie. Tkaninę tę w pierwszym etapie badań pokryto elektrochemicznie warstwą niklu, wykorzystując do tego celu metodę galwanostatyczną. Proces niklowania prowadzono przez 5h stosując gęstość prądu równą 5mA/cm². W wyniku tak przeprowadzonego procesu otrzymano kompozyt dwuwarstwowy typu węgiel (tkanina węglowa)/nikiel (C/Ni). Przyrost masy wyniósł ponad 90%, co odpowiadało zawartości niklu wynoszącej ~30mg Ni/cm². Następnie część otrzymanych elektrod kompozytowych typu węgiel-nikiel pokryto cienką warstwą palladu. Osadzanie warstwy palladu prowadzono metodą chemiczną, umieszczając elektrody C/Ni w 0,11M PdCl₂ rozpuszczonym w 0,1M HCl [33]. W wyniku powyższego procesu otrzymano kompozyt trójwarstwowy typu węgiel/nikiel/pallad (C/Ni/Pd). W celu oceny morfologii nośnika i wytworzonych materiałów kompozytowych, poddano je analizie z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) połączonego ze spektrometrem dyspersji energii (energy dispersive spectrometer - EDS), umożliwiającym przeprowadzenie analizy ilościowej i jakościowej chemicznego składu powierzchni badanych próbek.

Na rys. 3 przedstawiono morfologię tkaniny węglowej (a, b) stanowiącej nośnik elektrodowy, warstwy niklu osadzonej na nośniku (c, d) oraz palladu osadzonego na warstwie niklu (e, f). Teksturę tkaniny węglowej tworzą wiązki splecionych włókien węglowych o średnicy ~6 μm (rys. 2a). Przy większym powiększeniu (rys. 2b) zauważyć można, że powierzchnia włókien węglowych nie jest gładka.

W wyniku procesu osadzania niklu na tkaninie węglowej wytworzono cienką, a jednocześnie szczelną warstwę niklu. W celu ukazania różnic w morfologii pomiędzy otrzymanym kompozytem a wyjściowym materiałem węglowym przedstawiono fragment częściowo poniklowanej tkaniny węglowej (rys. 2c). Zdjęcie SEM uzyskane z większym powiększeniem (rys. 2d) przedstawia pojedyncze poniklowane włókno węglowe. Na jego podstawie stwierdzić można, iż wytworzona w procesie elektrochemicznym warstwa niklu nie jest

gładka, w jej obrębie wyróżnić można liczne narosty, co korzystnie wpływa na zwiększenie powierzchni warstwy niklowej i może skutkować podwyższeniem aktywności elektrochemicznej. Efekt pokrycia kompozytu C/Ni palladem jest widoczny w postaci grudkowatego depozytu (rys. 2e,f).



Rys. 3. Zdjęcia SEM przedstawiające morfologię: (a, b) tkaniny węglowej, stosowanej jako nośnik elektrodowy, (c, d) warstwy niklu osadzonego na tkaninie węglowej oraz (e, f) palladu osadzonego na warstwie niklu

Wyniki analiz XRD i EDS potwierdziły, że kompozyt C/Ni/Pd zawiera jedynie cząstki niklu i palladu, bez domieszek innych metali. Przeprowadzona dodatkowo liniowa analiza EDS prowadzona wzdłuż osi włókna wykazała jednorodność składu chemicznego powierzchni otrzymanego kompozytu.

Wytworzone materiały kompozytowe zostały następnie zbadane pod kątem możliwości ich praktycznego wykorzystania jako materiałów elektrodowych w ogniwach niklowo-wodorkowych. Syntetyzowane materiały kompozytowe rozważane były również z punktu widzenia ich zastosowania jako elektrod w procesach elektrochemicznego

magazynowania (sorpcji/desorpcji) wodoru i elektrochemicznego utleniania metanolu, stanowiącego paliwo w alkalicznym metanolowym ogniwie paliwowym.

Badania prowadzono z użyciem metody woltamperometrii cyklicznej. Na krzywych CV zarejestrowanych dla kompozytów typu C/Ni zaobserwowano pik anodowy odpowiadający procesowi utleniania wodorotlenku niklu do hydroksytlenku niklu ($\text{Ni(OH)}_2 \rightarrow \beta, \gamma\text{-NiOOH}$) oraz pik katodowy przedstawiający proces redukcji $\beta, \gamma\text{-NiOOH} \rightarrow \beta\text{-Ni(OH)}_2$. W kolejnych cyklach efekty te powtarzały się, co świadczy o wysokiej stabilności badanych elektrod w odwracalnej reakcji $\text{Ni(OH)}_2 \leftrightarrow \beta\text{-NiOOH}$.

W ramach prowadzonych prac badana również była przydatność syntezowanych kompozytów w elektrochemicznym magazynowaniu wodoru i utlenianiu metanolu, stanowiącego paliwo w metanolowym ogniwie paliwowym. Opisywane materiały kompozytowe okazały się elektrochemicznie aktywne w wymienionych procesach. Na szczególną uwagę zasługuje proces utleniania metanolu, w którym badane elektrody wykazują dużą aktywność, utrzymującą się na stałym poziomie w trakcie rejestrowania kolejnych cykli CV, co świadczy o stabilności badanego kompozytu [H14].

Na podstawie otrzymanych wyników wyżej opisanych badań (dla przejrzystości przedstawionych schematycznie na rys. 2) można wyciągnąć wniosek, że otrzymany w procesie recyklingu akumulatorów niklowo-kadmowych nikiel z powodzeniem może być stosowany do wytwarzania elektrod kompozytowych przydatnych w procesach elektrochemicznego magazynowania i konwersji energii [H14].

5.4. Kompozyty węglowe otrzymywane metodą zol-żel

Celem badań związanych z realizacją drugiego obszaru tematycznego mojej rozprawy habilitacyjnej było uzyskanie kompozytów węglowych zawierających w swoim składzie metale przejściowe, które można zastosować w praktyce do usuwania zanieczyszczeń ze ścieków lub, wykorzystując ich aktywność elektrochemiczną, do gromadzenia energii w superkondensatorach elektrochemicznych.

W ramach tego zadania prowadzone były badania nad otrzymywaniem innego rodzaju, niż dotychczas opisywane w literaturze, kompozytów węglowych otrzymywanych metodą zol-żel z dodatkami jednego bądź dwu metali przejściowych.

Pierwszym etapem syntezy prowadzącej do powstania żelu węglowego, zwanego inaczej karbożelem, jest otrzymanie żelu organicznego. Żele organiczne są stosunkowo

nowymi związkami, które po raz pierwszy otrzymał Pekala wykorzystując rezorcynę (R) i formaldehyd (F) jako substraty [34]. R i F miesza się w wodzie w odpowiednich proporcjach, z dodatkiem katalizatora (K), którym najczęściej jest Na_2CO_3 .

W następnym etapie wodny roztwór pozostawia się do polikondensacji, po której poddaje się go procesowi odwadniania, najczęściej przez wymianę rozpuszczalnika i suszenie. Wysuszone żele poddaje się procesowi karbonizacji w wysokiej temperaturze [35-37].

Żele otrzymane przez suszenie w warunkach nadkrytycznych nazywa się aerożelami, a przez suszenie w warunkach otoczenia – kserożelami. Gdy woda usuwana jest przez wymrażanie powstają żele nazywane kriożelami.

Struktura i właściwości karbożeli zależą przede wszystkim od stosunku molowego R/K oraz warunków polikondensacji. Ważną cechą karbożeli jest to, że można domieszkować monolityczny organiczny aerożel metalem, tworząc w ten sposób kompozyt typu węgiel-metal [38-45]. Kompozyty takie można otrzymać na przykład poprzez dodatek rozpuszczalnej soli metalu do początkowego roztworu RF [40,46]. Podczas procesu żelowania sól metalu jest zamykana wewnątrz struktury żelu i jony metalu mogą być chelatowane przez grupy funkcyjne matrycy polimerowej. Dodatek soli metalu może także katalizować zmianę stopnia polikondensacji lub żelowania, wpływać na morfologię i strukturę porów organicznego aerożelu. Strukturę porów karbożeli można także modyfikować przez dodatek np. surfaktantów [47-50].

Jednymi z badanych przeze mnie kompozytów były kompozyty węglowo-metaliczne otrzymane metodą karbonizacji żeli organicznych. Kompozyty te były wytwarzane na drodze polikondensacji rezorcyny i formaldehydu z dodatkiem soli metalu przejściowego (octan niklu), jako katalizatora. Wytworzono też karbożel i kompozyty, które dodatkowo zawierały surfaktant, którym był bromek N-cetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy (CTAB). Żele organiczne, po wysuszeniu i po operacji wymiany wody z acetonem, poddano 3 godzinnej karbonizacji w atmosferze obojętnego gazu - azotu w temp. 900°C . Tak wytworzone kompozyty poddano badaniom elektrochemicznym metodą cyklicznej woltamperometrii w środowisku alkalicznym, zwracając szczególną uwagę na wpływ metalu obecnego w strukturze karbożelu na przebieg procesów elektrochemicznych związanych z sorpcją/desorpcją wodoru.

Dla karbożeli bez dodatku niklu rejestrowano procesy odwracalnej sorpcji wodoru. Natomiast dzięki obecności aktywnego niklu w matrycy węglowej, **kompozyty typu**

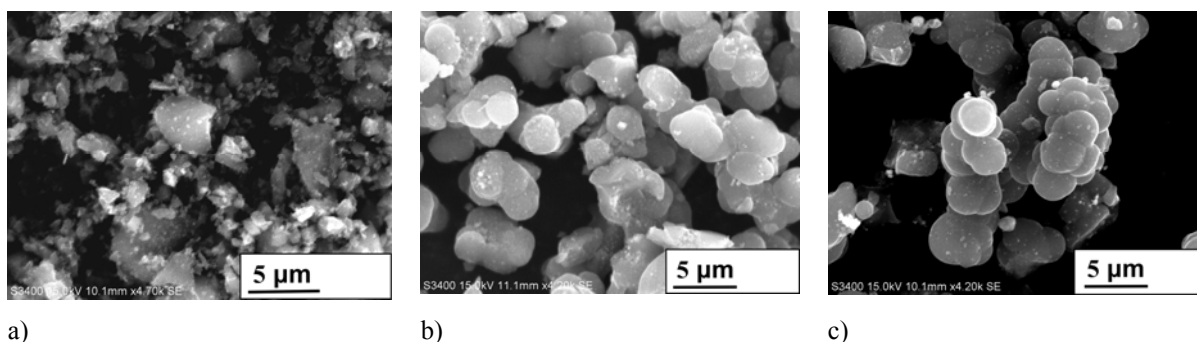
karbożel-nikiel wykazywały zwiększoną aktywność w procesach sorpcji i wydzielania wodoru, w porównaniu z karbożelami bez dodatku niklu. Przeprowadzone badania woltamperometryczne wykazały, że w porównaniu z elektrodą wykonaną z karbożelu nie zawierającego niklu prąd katodowy obserwowany na cyklicznym woltamperogramie (CV) przy potencjale $-1,1V$ vs. Hg/HgO/6M KOH jest prawie czterokrotnie wyższy dla kompozytów z surfaktantem i dodatkiem niklu i około sześciokrotnie wyższy dla kompozytów typu karbożel-nikiel wykonanych bez dodatku surfaktanta. Zaskakujący jest fakt, że reakcja utleniania $Ni(OH)_2 \rightarrow NiOOH$ ma charakter nieodwracalny, o czym świadczy brak pików katodowych na cyklicznych woltamperogramach przypisywanych reakcjom redukcji jonów niklu $Ni(III) \rightarrow Ni(II)$ po zmianie polaryzacji z anodowej na katodową. W trakcie polaryzacji katodowej, na krzywych woltamperometrycznych nie obserwuje się żadnych wyraźnych efektów prądowych związanych z reakcjami redukcji, zarówno jonów niklu $Ni(III) \rightarrow Ni(II)$ i $Ni(II) \rightarrow Ni$, jak i matrycy węglowej. Dopiero po przekroczeniu potencjału $-0,95V$ vs. Hg/HgO/6M KOH na krzywych CV widoczny jest gwałtowny wzrost prądu reakcji, który należy przypisać reakcji redukcji wodoru, poprzedzonym przez procesy jego sorpcji na badanym kompozytowym materiale elektrodowym oraz zachodzącej równolegle z reakcją wydzielania wodoru reakcji redukcji $Ni(OH)_2 \rightarrow Ni$.

Również w reakcjach anodowego utleniania omawiane elektrody z dodatkiem niklu (syntezowanie zarówno z dodatkiem jak i bez dodatku surfaktantu) wykazują większą aktywność elektrochemiczną, mierzoną zwiększonymi wartościami prądu, w porównaniu z elektrodami bez dodatku niklu [H7]. Dla badanych elektrod kompozytowych stwierdzono obecność rozległego plateau w strefie potencjałów od $-0,9$ do $-0,2V$ vs. Hg/HgO/6M KOH zarówno po stronie prądów anodowych, jak i katodowych, co sugerowało możliwość wykorzystania tych materiałów do wytworzenia superkondensatorów elektrochemicznych.

W następnym etapie badań potwierdzono powyższe przypuszczenia, że dodatek niklu w karbożelach wpływa w znacznym stopniu na zwiększenie pojemności podwójnej warstwy elektrycznej w zakresie potencjałów od $-0,9$ do $0V$ vs. Hg/HgO/6M KOH, co wskazuje na możliwość wykorzystania tego rodzaju kompozytów do wytwarzania superkondensatorów elektrochemicznych. Badano **karbożele z dodatkiem 7 i 10% niklu**. Wyniki badań elektrochemicznych (chronopotencjometria, woltamperometria cykliczna) zostały poparte analizą struktury porowatej badanych materiałów kompozytowych (BET, SEM), ponadto

badaniami struktury krystalicznej (XRD) oraz chemicznego składu ich powierzchni XPS (rentgenowska spektrometria fotoelektronowa).

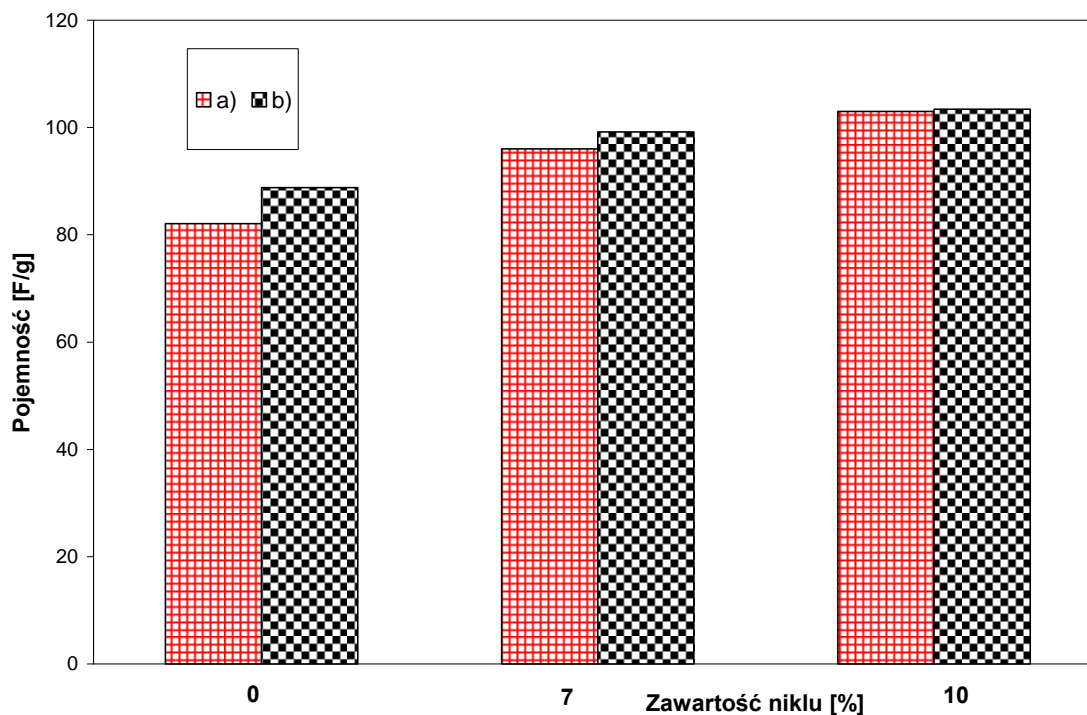
Na rys. 4 przedstawiono zdjęcia SEM karbożelu i kompozytów z dodatkami niklu, które pozwalają zaobserwować zmiany w morfologii spowodowane dodaniem soli niklu do roztworu R/F. Kształt cząstek kompozytów zmienił się z nieregularnego, obserwowanego dla karbożelu, w kulisty, a jasne plamki, które można zaobserwować na powierzchni węgla odpowiadają cząstkom metalicznego katalizatora – niklu.



Rys. 4. Zdjęcia mikroskopowe SEM: (a) karbożelu, (b) kompozytu z 7% Ni, (c) kompozytu z 10% Ni

W trakcie realizacji pomiarów woltamperometrycznych odnotowano, że pojemność elektrod węglowych zmierzona w dziesiątym cyklu skanowania potencjałowego w powyższym zakresie potencjałów wynosiła 82,1F/g dla karbożelu bez dodatku niklu oraz 103F/g dla kompozytu z 10% dodatkiem niklu. Warto zauważyć, że karbożel bez dodatku niklu charakteryzował się rozwinięciem powierzchni równym $595\text{m}^2/\text{g}$ i średnicą porów równą 11,35nm, podczas gdy dla kompozytu z 10% dodatkiem niklu opisywane parametry wynosiły odpowiednio $600\text{m}^2/\text{g}$ i 5,71nm. Z porównania wartości pojemności badanych elektrod kompozytowych można wnioskować, że obecność Ni w matrycy węglowej w ilościach 7% i 10% wagowych doprowadziła odpowiednio do 16% i 25% wzrostu pojemności podwójnej warstwy elektrycznej (rys. 5).

Wyniki pomiarów woltamperometrycznych były zgodne z wynikami uzyskanymi metodą galwanostatyczną.



Rys. 5. Pojemność właściwa elektrod wykonanych z karbożelu i kompozytów z 7 i 10% zawartością Ni obliczona z (a) pomiarów woltamperometrycznych i (b) i galwanostatycznych

Uzyskane wyniki pozwalają założyć, że cząstki niklu biorą udział w reakcjach redoks, przyczyniając się do wystąpienia efektów pseudopojemnościowych, czyli modyfikacji procesów pojemnościowych, związanych z kumulowaniem energii w obrębie podwójnej warstwy elektrycznej. Pozostałymi czynnikami korzystnie wpływającymi na kinetykę procesu ładowania/rozładowania podwójnej warstwy elektrycznej, i w konsekwencji na poprawę pojemności właściwej badanych elektrod, są obecne na powierzchni węgla grupy C=O, zwłaszcza te o niższej energii wiązań. Na podstawie badań przeprowadzonych metodą XPS stwierdzono, że ich ilość zwiększa się wraz ze wzrostem zawartość niklu w matrycy węglowej [H10].

W ramach dalszych prac związanych z realizowanym zadaniem badawczym wytworzono także **materiały kompozytowe węgiel-nikiel-pallad (C-Ni-Pd)** i zbadano ich aktywności elektrochemiczne. Kompozyty te wytworzono metodą karbonizacji żeli

organicznych, preparowanych przez polikondensację rezorcyny i formaldehydu z dodatkiem octanu niklu i chlorku palladu oraz octanów niklu i palladu.

Ponadto dokonano ich modyfikacji termicznej i modyfikacji metodą wysokoenergetycznego mielenia (high-energy ball milling - HEBM) celem uzyskania informacji o ich wpływie na aktywność elektrochemiczną kompozytów. Z przeglądu literatury wynika, że do tej pory aktywację karbozeli przeprowadzono w atmosferze CO₂ w różnych temperaturach [51-55] oraz aktywowano je chemicznie z zastosowaniem NaOH i KOH [51,52,56].

W prezentowanych badaniach przeprowadzono **modyfikację termiczną kompozytów** typu węgiel-metal w atmosferze powietrza. Miała ona na celu poprawę aktywności elektrochemicznej wytworzonych wcześniej kompozytów węglowych modyfikowanych Ni i Pd. Określenie termicznej trwałości kompozytów przeprowadzono w oparciu o analizę termogravimetryczną i różnicową kalorymetrię skaningową (thermogravimetric analysis/differential scanning calorimetry TG/DSC), z której wynika, że w celu uniknięcia spalenia obróbkę termiczną kompozytu C-Ni-Pd należy prowadzić w temp. poniżej 500°C. Przeprowadzone badania wykazały, że kompozyty węglowe są aktywne elektrochemicznie w wodnym roztworze 6M KOH.

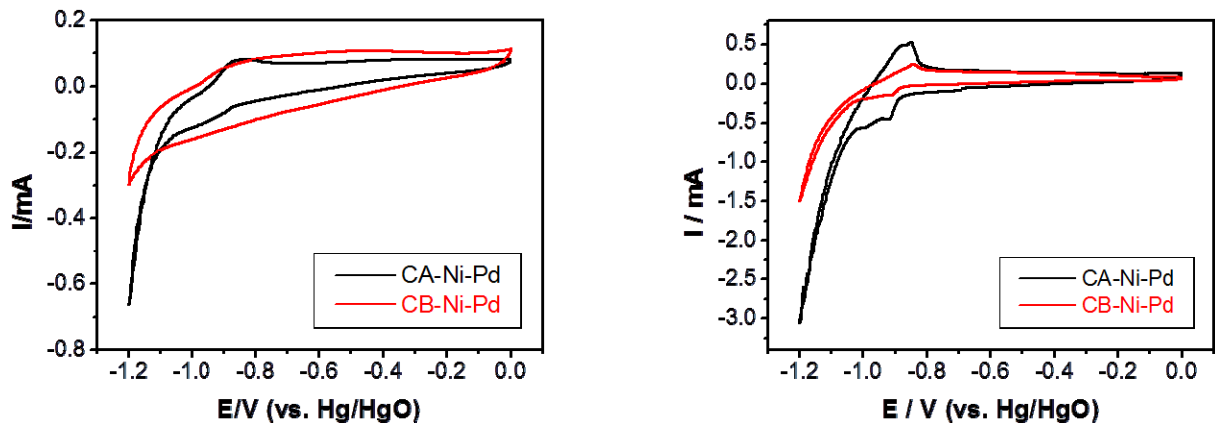
Na voltamperogramach zarejestrowanych w pierwszych cyklach skanowania dla elektrod C-Ni-Pd nie odnotowano efektów anodowych i katodowych związanych z procesami utleniania/redukcji niklu i palladu obecnych w matrycy węglowej, co można przypisać ich enkapsulacji w matrycy węglowej. Wstępna aktywacja elektrochemiczna, obejmująca 10 cykli skanowania potencjałowego w przedziale od -1,2 do 0,0V vs. Hg/HgO/6M KOH z szybkością 1mV/s oraz 30 minutowa katodowa potencjostatyczna polaryzacja w trzecim cyklu przy potencjale -1,2V vs. Hg/HgO/6M KOH, spowodowała zmiany w elektrochemicznych właściwościach badanych kompozytów C-Ni-Pd.

W wyniku tak przeprowadzonej aktywacji elektrody kompozytowej doszło do polepszenia warunków transportu elektrolitu umożliwiając w ten sposób kontakt jonów z cząstkami niklu i palladu obecnymi w matrycy węglowej, o czym świadczą zmiany zaobserwowane na krzywych CV. Przez analogię z synergicznym oddziaływaniem pomiędzy niklem i platyną w bimetalicznych katalizatorach Ni-Pt [57,58] można przypuszczać, że również w kompozytach C-Ni-Pd nikiel wywiera pozytywny wpływ na aktywność katalityczną cząstek palladu rozproszonych w matrycy węglowej.

Dalszą poprawę dyfuzji elektrolitu do cząstek niklu i palladu uzyskano w wyniku obróbki termicznej badanego kompozytu w temp. 450°C przeprowadzonej w atmosferze

powietrza. Podczas tego procesu nastąpiła modyfikacja takich cech materiału, jak min. powierzchnia właściwa, średnica i objętość porów czy chemiczny skład powierzchni, w konsekwencji prowadząc do zmiany właściwości elektrochemicznych kompozytów C-Ni-Pd. W przypadku termicznie modyfikowanych kompozytów już w pierwszych cyklach skanowania potencjałowego, na krzywych CV, stwierdzono wzrost rejestrowanych prądów związanych z elektrochemiczną sorpcją/desorpcją wodoru. Uzyskane wyniki omówiono w artykułach: [H11, H13].

Porównanie właściwości elektrochemicznych kompozytów preparowanych z dodatkiem octanu niklu i chlorku palladu oraz octanów niklu i palladu zostało opisane w artykule [H16]. Z przeprowadzonych badań porównawczych wynika, że zmiany w kinetyce i mechanizmie procesów sorpcji/desorpcji wodoru determinuje rodzaj soli palladu zastosowanych do wytworzenia kompozytów. Wyższą aktywność wyrażoną zwiększonymi wartościami gęstości prądu uzyskano dla kompozytów wykonanych z dodatkami octanów niklu i palladu, co może świadczyć o tym, że stosowanie octanu prowadzi do otrzymywania układu Ni-Pd o wyższej aktywności elektrochemicznej. Opisywany wzrost aktywności tych kompozytów i dwufazową reakcję można zauważyć już przed utleniającą aktywacją termiczną (rys. 6a). Jest to prawdopodobnie związane z aktywnym oddziaływaniem ze szkieletem węglowym dwutlenku węgla, który uwalniany jest w wyniku termicznego rozkładu octanu. Wzrost aktywności elektrochemicznej tych kompozytów preparowanych zarówno z dodatkiem octanów niklu i palladu, jak i octanu niklu i chlorku palladu w wyniku obróbki cieplnej (rys. 6b) można przypisać tworzeniu porowatej struktury zapewniającej lepszy transport jonów do cząstek Ni-Pd, co potwierdzono wykonanymi badaniami SEM, EDS, XRD i CV.



a)

b)

Rys. 6. Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane dla kompozytu z dodatkiem octanów niklu i palladu (CA-Ni-Pd) i octanu niklu i chlorku palladu (CB-Ni-P) przed (a) i po (b) obróbce termicznej. Zakres potencjałów $-1,2 \text{ V} \leftrightarrow 0,0 \text{ V}$.

W kolejnych badaniach **do modyfikacji kompozytów węglowych typu węgiel-metal zastosowano wysokoenergetyczne mielenie (HEBM) [H15]**, które do tej pory było stosowane między innymi do modyfikacji struktury wodorotlenku niklu [59], związków intermetalicznych [60], nanomateriałów [61], ekspandowanego grafitu [62] czy węgla szklanego [63]. Wysokoenergetyczne mielenie otrzymanych kompozytów spowodowało zmiany zarówno morfologii, jak i struktury krystalicznej opisywanych wcześniej kompozytów C-Ni-Pd, o czym świadczą wyniki badań SEM, EDS, XRD, BET. W trakcie procesu HEBM ma miejsce strukturalna modyfikacja materiału, co w konsekwencji prowadzi do pozytywnych zmian w elektrochemicznych właściwościach kompozytu. Dla kompozytów modyfikowanych poprzez wysokoenergetyczne mielenie osiągnięto wyraźny wzrost intensywności obserwowanych pików prądowych na krzywych CV. Wydaje się, że obróbka HEBM ułatwia dostęp elektrolitu do cząstek niklu i palladu. Kompozyty po tej obróbce wykazywały ponad trzykrotnie większą aktywność w procesach sorpcji i wydzielania wodoru, w porównaniu z kompozytami nie poddawanyymi wysokoenergetycznemu mieleniu.

Przeprowadzona dalsza obróbka termiczna kompozytów w 300°C nie wpłynęła na poprawę ich właściwości elektrochemicznych. Efektem elektrodowym widocznym na cyklicznych woltamperogramach przypisywanym obróbce termicznej zmielonego (HEBM)

kompozytu, jest pojawienie się, na krzywych CV, rozległej anodowej fali prądowej z maksimum przy $-0,45\text{V}$ vs. Hg/HgO/6M KOH. Jej obecność może świadczyć o procesach związanych z utlenianiem obecnego w kompozycie palladu.

Dobrze rozwinięta i kontrolowana struktura mikro- i mezoporowata karbożeli i kompozytów typu węgiel-metal stwarzają potencjalne możliwości ich zastosowania do wytwarzania adsorbentów i katalizatorów różnych procesów chemicznych. Pomimo wyjątkowych właściwości karbożeli niewiele jest dostępnych w literaturze opisów badań dotyczących ich zastosowania do **adsorpcji jonów metali ciężkich**. Może to być spowodowane wysokimi kosztami syntezy tych materiałów. Jedną z prac dotyczących adsorpcji jonów metali ciężkich na karbożelach jest praca Meena i wsp. [64]. Autorzy badali usuwanie jonów Cd(II), Pb(II), Hg(II), Cu(II), Ni(II), Mn(II) i Zn(II) z roztworów wodnych na handlowym karbożelu. Z kolei badania Goel [65] i Kadirvelu [66] potwierdziły dużą skuteczność aerożeli w usuwaniu Pb(II), Hg(II), Ni(II) i Cd(II). Kadirvelu dodatkowo sprawdził zdolności sorpcyjne aerożeli w roztworze wieloskładnikowym, zawierającym jony kilku metali jednocześnie. Girigs i in. [67] wykazali, że zdolność adsorpcji kserożeli w stosunku do jonów miedzi z roztworów wodnych zależy od struktury porowatej i właściwości chemicznych powierzchni (kwasowych grup funkcyjnych). W związku z małą ilością danych literaturowych na temat zastosowania karbożeli do wytwarzania adsorbentów i katalizatorów, w ramach tematyki obejmującej moją rozprawę habilitacyjną, wykonałam badania adsorpcji jonów metali na karbożelach. Podjęte przeze mnie badania zmierzają do zastosowania kompozytów w procesie eliminacji zanieczyszczeń obecnych w ściekach.

W ramach tego zadania zsyntezowano i przebadano zdolności adsorpcyjne **kompozytów węgiel-interkalacyjny związek grafitu (C-IZG)** w stosunku do jonów metali ciężkich. Kompozyty C-IZG otrzymano dodając interkalacyjny związek grafitu typu NiCl₂-FeCl₃-IZG do roztworu R/F, spodziewając się, że dodatek IZG wpłynie na rozwinięcie powierzchni właściwej otrzymanego produktu **[H17]**. Powierzchnia właściwa (BET) kompozytów z dodatkami IZG była od 5 do 23% wyższa w porównaniu do powierzchni karbożelu. Dodatek interkalacyjnego związku grafitu spowodował także zwiększenie średnicy mezoporów (average pore diameter) i ich całkowitej objętości.

Karbożel i kompozyty z dodatkami 0,5, 1 i 2% IZG zastosowano jako adsorbenty jonów niklu, ołowiu, kobaltu i miedzi z roztworów wodnych. Zbadano wpływ na proces adsorpcji takich parametrów jak czas kontaktu, stężenie jonów metali oraz pH. Stwierdzono,

że stopień usunięcia Pb(II), Cu(II), Co(II) i Ni(II) zależy od stężenia początkowego jonów tych metali w roztworze. Wzrost stężenia początkowego metali wpływał na obniżenie stopnia ich usunięcia z roztworów wodnych.

Do opisanego stanu równowagi tego procesu zastosowano izotermę adsorpcji Langmuira i Freundlicha. Stwierdzono, że w przypadku wszystkich badanych adsorbentów otrzymane dane dobrze korelują z modelem adsorpcji Langmuira. Najlepszym adsorbentem był kompozyt z 2% dodatkiem IZG. Maksymalna pojemność adsorpcyjna dla tego kompozytu obliczona z modelu Langmuira dla procesu adsorpcji prowadzonego z roztworu o pH 3.0 była najwyższa dla Pb(II) i wynosiła 17,7mg/g. Uzyskana wartość maksymalnej pojemności była ponad 23 razy wyższa od pojemności, jaką otrzymał Meena [64] dla handlowego karbożelu przy adsorpcji prowadzonej w roztworze o pH=6. Może to wynikać z lepszego rozwinięcia powierzchni właściwej kompozytów C-IZG oraz większej liczby grup kwasowych obecnych na powierzchni tych ostatnich.

5.5. Podsumowanie

Do najważniejszych osiągnięć przedstawionych w cyklu prac stanowiących niniejszą rozprawę zaliczam:

Prace badawcze przeprowadzone w ramach nurtu badań poświęconego syntezie materiałów kompozytowych zawierających metale przejściowe oraz badaniu ich właściwości, w których jednoznacznie udowodniłam, że ze względu na zróżnicowany skład odpadów przemysłu elektrochemicznego należy każdorazowo ocenić wpływ danego rodzaju odpadów na charakterystyki fizyko-mechaniczne uzyskanych kompozytów oraz immobilizację składników odpadów w matrycy kompozytu [H1-H3]. Wykazałam, że ewentualne dodawanie osadów poneutralizacyjnych do ceramiki powinno być poprzedzone badaniami laboratoryjnymi w celu określenia dopuszczalnej wielkości domieszki o określonym składzie, ponieważ wpływ zarówno wielkości, jak i rodzaju dodatku na charakterystyki fizykomechaniczne i na wymywalność metali może być różny.

Po raz pierwszy w literaturze udowodniłam, że skuteczna immobilizacja odpadów poneutralizacyjnych zawierających Ni(OH)₂ w matrycy ceramicznej spowodowana jest przekształceniem Ni(OH)₂ w trakcie procesu wypalania w temperaturze 980°C, w bardzo trudno rozpuszczalny krystaliczny NiO. Konsekwencją takiej przemiany strukturalnej jest efektywna immobilizacja niklu w matrycy ceramicznej [H4].

Przedstawiłam dowody na obniżanie się rozpuszczalności, a co za tym idzie na obniżenie szkodliwości dla środowiska odpadów zawierających Ni(OH)_2 w trakcie ich przechowywania. Wykazałam, że dobra rozpuszczalność świeżo strąconego Ni(OH)_2 wynika przede wszystkim z jego występowania w formie amorficznego i nieuporządkowanego $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, który wraz z upływem czasu przechodzi w krystaliczną, trudniej rozpuszczalną formę Ni(OH)_2 [H5].

Wykazałam, że skutecznym katalizatorem, który można zastosować podczas wypalania ceramiki z dodatkiem odpadów zawierających cyjanki może być NiO oraz elektrochemicznie preparowane $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ i $(\beta, \gamma)\text{-NiOOH}$. Związki te demonstrowały dużą aktywność podczas katalitycznego utleniania HCN prowadzonego w temperaturze 400°C [H12].

Określiłam warunki procesu odzyskiwania niklu z akumulatorów Ni-Cd oraz strącania z roztworów uzyskanych po rozpuszczeniu materiału katodowego aktywnego elektrochemicznie Ni(OH)_2 , który może być ponownie wykorzystany, np. do wytwarzania elektrod niklowych, stosowanych w ogniwach niklowo-wodorkowych (Ni-MH) [H6, H8, H9].

Jako pierwsza przedstawiłam fakty pozwalając na zastosowanie odzyskanego w procesie recyklingu akumulatorów Ni-Cd do wytworzenia zarówno materiału katodowego dla ogniw Ni-Cd , jak i Ni-MH oraz ogniw paliwowych [H14]. Wykazałam, że nikiel, uzyskany w wyniku recyklingu może być z powodzeniem użyty do wytworzenia elektrod kompozytowych typu C/Ni i C/Ni/Pd , które można wykorzystać w procesach elektrochemicznego magazynowania i konwersji energii. Wykazałam, że ilość metali potrzebna do wytworzenia elektrod kompozytowych w połączeniu z wysoką aktywnością elektrod może dodatkowo przyczynić się do obniżenia zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi [H14].

Dokonałam modyfikacji karbożeli otrzymywanych metodą zol-żel przez dodatek do początkowego roztworu rezorcyny i formaldehydu soli niklu i surfaktantu [H7] uzyskując, dzięki obecności aktywnego niklu w matrycy węglowej, zwiększoną aktywność kompozytów węgiel/nikiel w procesach sorpcji i wydzielania wodoru.

Wykazałam, że obecność niklu w kompozytach węgiel/nikiel wpływa w znacznym stopniu na zwiększenie pojemności podwójnej warstwy elektrycznej, co dowodzi możliwości wykorzystania tego rodzaju kompozytów do wytwarzania superkondensatorów

elektrochemicznych [H10]. Wyniki badań elektrochemicznych (chronopotencjometria, woltamperometria cykliczna) poparłam analizą struktury porowatej badanych materiałów kompozytowych (BET, SEM), ponadto badaniami struktury krystalicznej (XRD) oraz chemicznego składu ich powierzchni (XPS).

Udowodniłam, że dodatek soli niklu i palladu do karbożelu powoduje zmianę mechanizmu procesu polikondensacji, morfologii powierzchni i struktury porowatej wytworzonego kompozytu [H11, H13]. W oparciu o rezultaty uzyskane w badaniach elektrochemicznych wykazałam, że w wyniku wstępnej obróbki elektrochemicznej można polepszyć warunki transportu elektrolitu umożliwiając w ten sposób kontakt jonów z cząstkami niklu i palladu obecnymi w matrycy węglowej.

Wykazałam, że dalszą poprawę dyfuzji elektrolitu do cząstek niklu i palladu uzyskuje się w wyniku obróbki termicznej kompozytu w temp. 450°C w atmosferze powietrza. Udowodniłam, że podczas tego procesu następuje modyfikacja struktury materiału, która w konsekwencji powoduje zmiany właściwości elektrochemicznych kompozytów C-Ni-Pd. Stwierdziłam, że w przypadku termicznie modyfikowanych kompozytów następuje wzrost prądów związanych z elektrochemiczną sorpcją/desorpcją wodoru [H11, H13, H16].

Udowodniłam, że zmiany w kinetyce i mechanizmie procesów sorpcji/desorpcji wodoru determinuje rodzaj soli palladu zastosowanej do wytworzenia kompozytów [H16]. Stwierdziłam, że stosowanie octanów niklu i palladu prowadzi do powstania kompozytów z układem Ni-Pd o wyższej aktywności elektrochemicznej w stosunku do kompozytów syntezowanych z octanem niklu o chlorkiem palladu.

Jako pierwsza wykazałam, że istnieje możliwość modyfikacji właściwości kompozytów węglowych syntezowanych metodą zol-żel przez zastosowanie procesu wysokoenergetycznego mielenia (HEBM) [H15]. Udowodniłam, że obróbka metodą HEBM wpływa na właściwości kompozytów, m.in. ich strukturę porowatą, morfologię powierzchni oraz chemiczny skład powierzchni, a otrzymane wyniki uzasadniają stwierdzenie, że poprzez modyfikację wymienionych właściwości można w znaczący sposób wpływać na wzrost aktywności elektrochemicznej kompozytów demonstrowany np. w procesie elektrochemicznej sorpcji/desorpcji wodoru.

W ramach prac objętych tematyką rozprawy, włączyłam się, w jak dotąd, słabo udokumentowany w literaturze, nurt badań związanych z zastosowaniem karbożeli do adsorpcji jonów metali ciężkich z roztworów wodnych. Wykazałam, że modyfikacja

karbożeli przez dodatek interkalacyjnego związku grafitu (IZG) wpływa na rozwinięcie struktury porowatej otrzymanych kompozytów oraz na zmianę chemicznego składu powierzchni, a przez to na ich właściwości adsorpcyjne [H17]. Wykazałam, że kompozyty z IZG są skutecznymi adsorbentami metali ciężkich z roztworów wodnych.

5.6. Literatura

- [1].J.R. Conner, S.L. Hoeffner, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 28:4, 325 (1998).
- [2].C.S. Poon, Z.Q.Chen, O. Wai, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 49, 569 (1999).
- [3].J.R. Conner, S.L. Hoeffner, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 28:8, 397 (1998).
- [4].J.A. Cusidó, M. Devant, M. Celebrovsky, J. Riba, F. Artega, *Renewable Energy*, 8, 327 (1996).
- [5].J.H. Tay, *Journal of Environmental Engineering*, 113, 278 (1987).
- [6].M.I.A. Almeida, M.R. Amaral, A.M. Sousa Correia, M. Fonesca Almeida, *Key Engineering Materials*, 132, 2280 (1997).
- [7].J.A. Pérez, R. Terradas, M.R.M. Manenet, S. Martinez, *Ceramurgia*, 26, 353 (1996).
- [8].A.R. Boccaccini, M. Bücker, J. Bossert, *Tile & Brick International*, 12, 515 (1996).
- [9]. A.R. Boccaccini, M. Bücker, J. Bossert, K.Marszalek, *Waste Management*, 17, 39 (1997).
- [10].I. Queralt, X. Querol, A. Lopez-Soler, F. Plana, *Fuel*, 76, 789 (1997).
- [11].A.M. Marabini, P. Plescia, D. Maccari, F. Burragato, M. Pelino, *International Journal of Mineral Processing*, 53, 121 (1999).
- [12].J.J. Cudahy, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 18, 285 (1999).
- [13].V.K. Marghussian, A. Maghsoodipoor, *Ceramic International*, 25, 617 (1999).
- [14].M. Ferratis, M. Salvo, F. Smeacetto, L. Augier, L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, *Journal of European Ceramic Society*, 21, 453 (2001).
- [15].M. Pelino, *Waste Management*, 20, 561 (2000).
- [16].J.E. Chang, T-T. Lin, M-S. Ko, D-S. Liaw, *Journal of Environmental Health*, A34, 1143 (1999).
- [17].J. Pera, G. Thevenin, M. Chabannet, *Ceramic and Concrete Research*, 27, 1533 (1997).
- [18].C.K. Park, *Ceramic and Concrete Research*, 30, 429 (2000).
- [19].T. Stefanowicz, M. Osińska, S. Napieralska-Zagozda, *Archiwum Ochrony Środowiska*, 26, 137 (2000).
- [20].T. Stefanowicz, M. Słowik, M. Osińska, *Chemik*, 54, 111 (2001).
- [21].T. Stefanowicz, M. Osińska, E. Kostka, *Ekologia i Technika*, 1, 24 (2001).

- [22].T. Stefanowicz, S. Napieralska-Zagozda, M. Osińska, A. Skotarczyk, *Polish Journal of Applied Chemistry*, 44, 33 (2001).
- [23].M. Osińska, T. Stefanowicz, *Polish Journal of Applied Chemistry*, 45, 109 (2001).
- [24].Polska Norma PN-70/B-12016. Wyroby ceramiki budowlanej. Badania techniczne.
- [25].Polska Norma PN-75/B-12001. Cegła pełna wypalana z gliny – zwykła.
- [26].Polska Norma PN-Z-15009, Odpady stałe. Przygotowanie wyciągu wodnego.
- [27].Rozporządzenie MOŚZNiL Dz. U 1991 nr 116, poz 503.
- [28].Norma *Technische Verordnung über Abfälle*, (TVA) AS. 1991 vom 10 Dezember 1990, der Schweizerische Bundesrat.
- [29].J. Iwanek, Eco-Soft® - Ochrona Środowiska, Pakiet Programów do Rozporządzenia MOŚZNiL z 1998 r, Warszawa 1998.
- [30].Rozporządzeniem MOŚZNiL z 1998 r, Dz.U. Nr 55, poz. 355.
- [31].B.R Reddy, D.N. Priya, S.V. Rao, P. Radhika, *Hydrometallurgy*, 77, 253 (2005).
- [32].K. Sarangi, B.R. Reddy, R.P. Das, *Hydrometallurgy*, 52, 253 (1999).
- [33].J.M. Skowroński, A. Czerwiński, T. Rozmanowski, Z. Rogulski, P. Krawczyk, *Electrochimica Acta*, 52, 5677 (2007).
- [34].R.W. Pekala, *Journal of Materials Science*, 24, 3221 (1989).
- [35].A.H. Moreno, A. Arenillas, E.G. Calvo, J.M. Bermúdez, J.A. Menéndez, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 111 (2013).
- [36].S. Chandra, S. Bag, R. Bhar, P. Pramanik, *Microporous and Mesoporous Materials*, 138,149 (2011).
- [37].C.I. Fort, L.C. Cotet, V. Danciu, G.L. Turdean, I.C. Popescu, *Materials Chemistry and Physics*, 138, 893 (2013).
- [38].N. Yoshizawa, H. Hatori, Y. Soneda, Y. Hanzawa, K. Kaneko, M.S. Dresselhaus, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330, 99 (2003).
- [39].N. Job, R. Pirard, B. Vertruyen, J.-F. Colomer, J. Marien, J.-P. Pirard, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353, 2333 (2008).
- [40].F.J. Maldonado-Hodar, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Y. Hanzawa, Y. Yamada, *Langmuir*, 16, 4367 (2000)..
- [41].T.F. Baumann, G.A. Fox, J.H. Sachter, N. Yosizawa, R. Fu, M.S. Dresselhaus, *Langmuir*, 18, 7073 (2002)..
- [42].L.C. Cotet, M. Baia, I.C.Popescu, V. Cosoveanu, E. Indrea, J. Popp, V. Danciu, *Journal of Alloys and Compounds*, 434, 854 (2007)..
- [43].N. Job, F. Maillard, J. Marie, S. Berthon-Fabry, J.-P. Pirard, M. Chatenet, *Journal of Materials Science*, 44, 6591 (2009).
- [44].J. Aguado-Serrano, M.L. Rojas-Cervantes, R.M. Martín-Aranda, A.J. López-Peinado, V. Gómez-Serrano, *Applied Surface Science*, 252, 6075 (2006).
- [45].Z. Zapata-Benabithé, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla, *Materials Chemistry and Physics*, 138, 6075 (2013).

- [46].C. Moreno-Castilla, F. J. Maldonado-Hodar, J. Rivera-Utrilla, E. Rodriguez-Castellon, *Applied Catalysis A*, 183, 345 (1999).
- [47].D. Wu, R. Fu, S. Zhang, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Carbon*, 44, 675 (2006).
- [48].M.M. Bruno, N.G. Cotella, M.C. Miras, T. Koch, S. Seidler, C. Barbero, *Colloids and Surfaces A*, 358, 13 (2010).
- [49].N. Nishiyama, T. Zheng, Y. Yamane, Y. Egashira, K. Ueyama, *Carbon*, 43, 269 (2005).
- [50].K.T. Lee, S.M. Oh, *Chemical Communications*, 2722 (2002).
- [51].Y.Z. Wei, B. Fang, S. Iwasa, M. Kumagai, *Journal of Power Sources*, 14, 386 (2005).
- [52].C. Robertson, R. Mokaya, *Mesostructured Materials*, 179, 151 (2013).
- [53].E. Guilminot, F. Fisher, M. Chatenet, A. Rigacci, S. Berthon-Fabry, P. Achard, E. Chainet, *Journal of Power Sources*, 166, 104 (2007).
- [54].G. Rasines, C. Macias, M. Haro, J. Jagiello, C.O. Ania, *Microporous and Mesoporous Materials*, 209, 18 (2015).
- [55].T.F. Baumann, M.A. Worsley, T. Y.J. Han, J.H.Satcher Jr., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 3513 (2008).
- [56].L. Zubizarreta, A. Arenillas, J.A. Menéndez, J.J. Pis, J.P. Pirard, N. Job, *Journal of Materials Science*, 44, 6583 (2009).
- [57].J.M. Skowroński, A. Ważny, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 9, 890 (2005).
- [58].J.M. Skowroński, A. Ważny, *Materials Science-Poland*, 24, 91 (2006).
- [59].H. Chen, J.M. Wang, T. Pan, H.M. Xiao, J.Q. Zhang, C.N. Cao, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 119 (2003).
- [60].D.P. Xiang, L. Ding, Y.Y. Li, G.B. Chen, Y.W. Zhao, *Journal of Alloys and Compounds*, 562, 19 (2013).
- [61].R.Floriano, D.R. Leiva, S. Deledda, B.C. Hauback, W.J. Botta, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 4404 (2014).
- [62].L. Wang, X. Yue, F. Zhang, R. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds*, 497, 344 (2010).
- [63].R.G. Kempegowda, P. Malingappa, *Talanta*, 126, 545 (2014).
- [64].A.K. Meena, G.K. Mishra, P.K. Rai, C. Rajagopal, P.N. Nagar, *Journal of Hazardous Materials B*, 122, 161(2005).
- [65].J. Goel, K. Kadirvelu, C. Rajagopal, V.K. Garg, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 469 (2005).
- [66].K. Kadirvelu, J. Goel, C. Rajagopal, *Journal of Hazardous Materials* 153, 502 (2008).
- [67].B.S. Girigs, I.Y. El-Sherif, A.A. Attia, N.A. Fathy, *Journal of Non-Crystalline Solids* 358, 741 (2012).

6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Moje zainteresowania badawcze spoza tematyki objętej zagadnieniem właściwości materiałów kompozytowych zawierających metale przejściowe dotyczyły także szeroko rozumianej problematyki z zakresu elektrochemicznego generowania i magazynowania energii elektrycznej w obrębie chemicznych źródeł prądu. Uczestniczyłam w pracach związanych z wytwarzaniem oraz badaniem aktywnych elektrochemicznie materiałów przeznaczonych do wykorzystania jako materiały elektrodowe w różnego rodzaju ogniwach czy jako superkondensatory. Prace nad tymi zagadnieniami prowadzone były w ramach prac konsorcjum powołanego do realizacji badań w ramach projektu badawczego rozwojowego NCBiR NR05-0038-10/2010 „Technologia recyklingu odpadów baterii cynkowo-węglowych i alkalicznych”.

Badania spoza tematyki habilitacyjnej dotyczyły także procesów odwracalnej sorpcji/desorpcji wodoru przeprowadzanych na elektrodach utworzonych z interkalacyjnych związków grafitu (IZG) zawierających w swoich strukturach związki metali (Ni, Pd). Dzięki dużej aktywności katalitycznej metali oraz unikalnej strukturze grafitu, wspomniane IZG charakteryzowały się znaczną aktywnością w procesach sorpcji oraz utleniania wodoru.

Badania, w których uczestniczyłam poświęcone były także zagadnieniu elektrochemicznego utleniania fenolu na elektrodzie z ekspandowanego grafitu (EG) z późniejszą jej anodową regeneracją.

Podjęłam także badania doboru odpowiedniego upłynniacza do mas ceramicznych służących do produkcji ceramiki sanitarnej i określenia wpływu wybranych upłynniaczy na parametry technologiczne produkowanych wyrobów.

W ramach prowadzonych badań, nieobjętych tematyką rozprawy, nawiązałam współpracę z prof. nadz. dr hab. Teresą Łuczak z Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu dotyczącą elektROUTLENIANIA amin katecholowych. O ile elektrody wykonane z czystych (niemodyfikowanych) metali lub węgla mogą być wykorzystane do detekcji amin alifatycznych, o tyle w przypadku amin z układem katecholowym w cząsteczce, problem jest złożony ze względu na blokowanie powierzchni elektrod przez produkty pośrednie i/lub końcowe oraz ze względu na współistnienie tych amin w środowisku naturalnym z innymi związkami o znaczeniu biologicznym, (między innymi z kwasami askorbinowym i moczowym), które utleniają się w takim samym zakresie potencjału elektrod

niemodyfikowanych. W ramach podjętej współpracy, w związku z wyraźnym zapotrzebowaniem na sensory elektrochemiczne o podwyższonej czułości i selektywności, w prowadzonych badaniach zwrócono uwagę na możliwość wykorzystania elektrod złotych modyfikowanych samoorganizującymi się warstwami (SAM) w oznaczeniach analitycznych dopaminy jako przedstawiciela amin katecholowych.

Dopamina jest odpowiedzialna za szereg cywilizacyjnych chorób np. schizofrenię, chorobę Alzheimera czy Parkinsona oraz niektóre rodzaje nowotworów. Stąd znalezienie odpowiedniego czujnika do ilościowego oznaczania tego neuroprzekaźnika jest bardzo poważnym wyzwaniem współczesnej neurochemii. W toku prowadzonych badań opracowano metodykę otrzymywania modyfikowanej elektrody złotej z wykorzystaniem kwasu dihydroksyliponowego, cysteaminy i nanocząstek złota. W prowadzonych, w tej tematyce, badaniach stosowano metody zarówno spektroskopowe, mikroskopowe jak i elektrochemiczne (spektroskopię fourierowską FT-IR, spektroskopię UV-vis, SEM, transmisyjną mikroskopię elektronową TEM, CV i impulsową voltamperometrię różnicową DPV). Zmodyfikowana elektroda posłużyła do oznaczania dopaminy w roztworze o pH fizjologicznym w obecności związków interferujących. Elektrochemiczną odpowiedzią badanego układu na zmianę materiału elektrody było obniżenie potencjału utleniania aminy oraz wzrost gęstości prądowej w stosunku do wyników uzyskanych na elektrodzie z litego złota. Na zmodyfikowanych elektrodach złotych uzyskano także znaczne obniżenie poziomu detekcji neuroprzekaźnika, jak również rozszerzenie zakresu prostoliniowej zależności między gęstością prądu a stężeniem dopaminy w roztworze w porównaniu do wyników uzyskanych na elektrodzie niemodyfikowanej. W badaniach tych dowiedziono, że wykonana elektroda modyfikowana wykazuje bardzo dobrą elektrokatalityczną aktywność podczas utleniania dopaminy z zachowaniem wysokiej czułości przy jednoczesnym wyeliminowaniu interferencji pochodzących od kwasów askorbinowego i moczowego, co jest bardzo ważne zarówno w aspekcie zastosowania spreparowanej elektrody w sensorze elektrochemicznym jak i dla rozwoju współczesnej chemii.

Jeszcze inną tematyką zajmowałam się podejmując współpracę międzyuczelnianą, z zespołem prof. dr hab. V. Patroniak z Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W ramach tej współpracy przeprowadziłam szczegółowe badania właściwości elektrochemicznych kompleksów miedzi z 6,6''-dimetylo-2,2':6',2'':6'',2'''-tetrapirydyną (L): $\text{Cu}^{\text{II}}\text{LCl}_2$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}(\text{BF}_4)_2$ oraz

$[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{L}_2][\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$, $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{L}_2][\text{Cu}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_4]$, $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{L}_2][\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_4]$, $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{L}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ i $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{L}_2(\text{BF}_4)_2$. Interkonwersja między formą dimeryczną helikatów miedzi(I) a formą monomeryczną kompleksów miedzi(II) z **L** może być przeprowadzona przez zmianę potencjałów, stąd badane związki mogą pełnić rolę przełączników molekularnych. Co interesujące, obecność jonów chlorkowych akceleroje interkonwersję (reorganizację), na co wskazują obniżone wartości potencjałów utleniająco-oksydacyjnych na woltamperogramach cyklicznych. Efekt ten tłumaczy się wysokimi zdolnościami koordynującymi jonów chlorkowych, które stabilizują produkty pośrednie.

Spis publikacji, nie będących podstawą wniosku habilitacyjnego został przedstawiony w załączniku 3 (rozdz. 3.3.).

7. Plany dalszej pracy badawczej

W najbliższych planach naukowych zamierzam kontynuować badania związane z modyfikacją procesów otrzymywania materiałów kompozytowych na drodze reakcji zol-żel oraz badania korelacji pomiędzy właściwościami strukturalnymi i powierzchniowymi karbożeli i kompozytów a ich właściwościami chemicznymi, elektrochemicznymi i katalitycznymi. Modyfikacja metod wytwarzania karbożeli oraz kompozytów węglowo-metalicznych będzie zmierzała do podwyższenia chemicznej i elektrochemicznej aktywności kompozytów np. w wyniku wprowadzenia domieszek różnych metali przejściowych do karbożeli organicznych. Celem realizowanych badań będzie również określenie wpływu różnego rodzaju sposobów i parametrów aktywacji na właściwości katalityczne i sorpcyjne otrzymanych karbożeli i kompozytów. Planowane badania będą miały także na celu zwiększenie pojemności podwójnej warstwy elektrycznej elektrod otrzymywanych z materiałów kompozytów, a co za tym idzie umożliwią ich wykorzystanie jako materiałów elektrodowych do superkondensatorów elektrochemicznych.

