

# **AUTOREFERAT**

dr inż. Wojciech WRÓBEL

Politechnika Warszawska Wydział Fizyki

Warszawa, grudzień 2014

## Spis treści

Dane osobowe.....	3
Wykształcenie.....	3
Zatrudnienie .....	3
1 Osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego .....	4
1.1 Spis publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego .....	4
1.2 Wprowadzenie.....	7
1.3 Najważniejsze wyniki prac składających się na osiągnięcie naukowe.....	9
1.3.1 Stabilizacja fazy typu $\delta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> w temperaturze pokojowej w szerokim zakresie składów .....	9
1.3.2 Wpływ struktury defektowej na przewodnictwo jonowe .....	10
1.3.3 Struktura defektowa - otoczenia koordynacyjne kationów.....	14
1.3.4 Redystrybucja położzeń – niestabilność czasowa .....	17
1.3.5 Redystrybucja położzeń – stechiometria tlenowa.....	19
1.3.6 Modelowanie struktury defektowej .....	21
1.4 Podsumowanie .....	23
2 Działalność naukowo-badawcza .....	24
2.1 Działalność naukowo-badawcza przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora .....	24
2.2 Działalność naukowo-badawcza po uzyskaniu stopnia naukowego doktora ..	25
2.3 Przyszłe cele badawcze.....	29
3 Dorobek naukowy .....	30
Publikacje naukowe.....	30
Lista publikacji .....	30
Prezentacje konferencyjne.....	30
Recenzje artykułów naukowych.....	30
Projekty badawcze .....	31
Staże naukowe .....	31
Współpraca z jednostkami naukowymi i przemysłem .....	31
Nagrody i wyróżnienia.....	32
Opieka naukowa nad doktorantami.....	32
Bibliografia .....	32

## Dane osobowe

Imię i nazwisko	Wojciech Wróbel
Data urodzenia	19.11.1976
Aktualne zatrudnienie	Zakład Joniki Ciała Stałego Wydział Fizyki, Politechnika Warszawska Koszykowa 75, 00-662 tel. +48 22 234 8405 e-mail: <a href="mailto:wrobel@if.pw.edu.pl">wrobel@if.pw.edu.pl</a> adiunkt

## Wykształcenie

dr nauk fizycznych fizyka ciała stałego	2004 r., Wydział Fizyki, Politechnika Warszawska <i>Strukturalne i elektryczne właściwości związków układu <math>Bi_2O_3-V_2O_5-ZrO_2</math></i> Promotor prof. dr hab. Franciszek Krok
mgr inż., fizyka techniczna	2000 r., Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Warszawska <i>Własności strukturalne i elektryczne BIZRVOXu w obszarze silnego domieszkowania.</i> Promotor prof. dr hab. Franciszek Krok

## Zatrudnienie

od 2005	adiunkt, Wydział Fizyki, Politechnika Warszawska
2006 - 2007	pracownik naukowy, Instytut Chemii Fizycznej Uniwersytet Muenster ( Niemcy)

## **1 Osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego**

Osiągnięciem naukowym wynikającym z art.16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz i stopniach i tytule w zakresie sztuki (dz. U. Nr 65, poz. 595, z późniejszymi zmianami) jest cykl publikacji naukowych powiązanych tematycznie pt.

***Badanie wpływu lokalnego otoczenia kationów na transport jonowy w związkach zawierających tlenek bizmutu.***

### **1.1 Spis publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego**

**H1** I. Abrahams, A. Kozanecka-Szmigiel, F. Krok, **W. Wrobel**, S.C.M. Chan, J.R. Dygas; „*Correlation of defect structure and ionic conductivity in  $\delta$ -phase solid solutions in the  $Bi_3NbO_7$ - $Bi_3YO_6$  system*”; Solid State Ionics 177 (2006) 1761 (IF<sub>2006</sub>=2.19)

Mój udział w pracy polegał na przygotowaniu i przeprowadzeniu pomiarów elektrycznych oraz pomocy w przeprowadzeniu pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej oraz neutronów. Brałem udział w analizie Rietvelda danych krystalograficznych oraz dyskusji zaobserwowanych zmian struktury w podsięci tlenowej. Mój udział w pracy szacuję na 20%.

**H2** M. Leszczyńska, M. Holdynski, F. Krok, I. Abrahams, X. Liu, **W. Wrobel**; „*Structural and electrical properties of  $Bi_3Nb_{1-x}Er_xO_{7-x}$* ”; Solid State Ionics 181(2010)796 (IF<sub>2010</sub>=2.49)

Mój udział w pracy polegał na przeprowadzeniu pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej, analizie Rietvelda danych krystalograficznych a także dyskusji uzyskanych wyników, w tym korelacji parametrów struktury badanych związków z ich przewodnictwem elektrycznym. Mój udział w tej publikacji szacuję na 30%.

**H3** A. Borowska-Centkowska, A. Kario, F. Krok, I. Abrahams, S.C.M. Chan, X. Liu, **W. Wrobel**, M. Malys, S. Hull, J.R. Dygas; „*Defect structure and electrical conductivity in the  $Bi_{3+x}Nb_{0.8}W_{0.2}O_{7.1+3x/2}$  system*”; Solid State Ionics 181 (2010) 1750 (IF<sub>2010</sub>=2.49)

Mój udział w publikacji polegał na przeprowadzeniu pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej i dyskusji wyników krystalograficznych, w tym struktury defektowej badanych związków i oceniam go na 25%.

**H4** I. Abrahams, F. Krok, S.C.M. Chan, **W. Wrobel**, A. Kozanecka-Szmigiel, A. Luma, J.R. Dygas; „*Defect structure and ionic conductivity in  $Bi_3Nb_{0.8}W_{0.2}O_{7.1}$* ”; J. Solid State Electrochem. 10 (2006) 569 (IF<sub>2006</sub>=1.54)

Mój udział w pracy polegał na przygotowaniu próbki do pomiarów strukturalnych a także przeprowadzeniu pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej. Opracowywałem również wyniki danych krystalograficznych w tym analizowałem strukturę defektową badanego związku. Brałem udział w dyskusji uzyskanych wyników i korelacji właściwości strukturalnych i elektrycznych. Mój udział w pracy oceniam na 40%.

**H5** I. Abrahams, F. Krok, **W. Wrobel**, A. Kozanecka-Szmigiel, S.C.M. Chan; „*Defect structure in  $Bi_3Nb_{1-x}Zr_xO_{7-x/2}$* ”; Solid State Ionics 179 (2008) 2 (IF<sub>2008</sub>=2.01)

Uczestniczyłem w przygotowaniu próbek do pomiarów a także przeprowadzeniu pomiarów zarówno dyfrakcji rentgenowskiej i neutronowej oraz pomiarów elektrycznych. Przeprowadziłem analizę Rietvelda danych krystalograficznych, w tym zaproponowałem otoczenia koordynacyjne kationów na podstawie wyznaczonej struktury defektowej. Brałem udział w dyskusji uzyskanych wyników i przygotowaniu publikacji. Mój wkład oceniam na 45%.

**H6** I. Abrahams, F. Krok, A. Kozanecka-Szmigiel, **W. Wrobel**, S.C.M. Chan, J.R. Dygas; „*Effects of ageing on defect structure in the  $Bi_3NbO_7$ – $Bi_3YO_6$  system*”; J. Power Sources 173 (2007) 788 (IF<sub>2007</sub>=2.81)

Mój udział w pracy polegał na zaplanowaniu badań starzeniowych badanych związków. Przeprowadziłem pomiary dyfrakcji rentgenowskiej i neutronów oraz ich analizę. Uczestniczyłem w dyskusji uzyskanych wyników oraz przygotowaniu publikacji. Mój udział w pracy oceniam na 45%.

**H7** M. Leszczyńska, X. Liu, **W. Wrobel**, M. Malys, S.T. Norberg, S. Hull, F. Krok, I. Abrahams; „*Total scattering analysis of cation coordination and vacancy pair distribution in Yb substituted  $\delta$ - $Bi_2O_3$* ”; J. Phys. Condens. Matter 25 (2013) 454207 (IF<sub>2013</sub>=2.22)

Uczestniczyłem w pomiarach dyfrakcji rentgenowskiej oraz ich analizie. Brałem udział w dyskusji wyników w tym korelacji wyników uzyskanych na podstawie analizy Rietvelda oraz modelowania Reverse Monte Carlo. Mój udział w pracy oceniam na 25%.

**H8** A. Borowska-Centkowska, X. Liu, M. Holdynski, M. Malys, S. Hull, F. Krok, **W. Wrobel \***, I. Abrahams; „*Conductivity in lead substituted bismuth yttrate fluorites*”; Solid State Ionics 254 (2014) 59 (IF<sub>2013</sub>=2.11)

Mój udział w pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań a także przeprowadzeniu pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej oraz TGA/DTA. Przeprowadziłem analizę Rietvelda danych krystalograficznych oraz TGA. Pracowałem nad określeniem korelacji pomiędzy obserwowanymi zmianami masy, przewodności i stałych sieciowych komórki elementarnej. Brałem udział w przygotowaniu części wykresów i publikacji a mój wkład oceniam na 45%.

**H9** M. Krynski, **W. Wrobel \***, J.R. Dygas, J. Wrobel, P. Śpiewak, K.J. Kurzydłowski, F. Krok, I. Abrahams; „*Ab-initio molecular dynamics simulation of  $\delta$ -Bi<sub>3</sub>YO<sub>6</sub>*”; Solid State Ionics 245-246 (2013) 43 (IF<sub>2013</sub>=2.11)

Mój udział w pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań oraz metod analizy uzyskanych wyników modelowania komputerowego. Uczestniczyłem w analizie i dyskusja wyników, przygotowałem część wykresów i publikację. Mój udział w pracy oceniam na 40%.

**H10** M. Krynski, **W. Wrobel \***, C.E. Mohn, J.R. Dygas, M. Malys, F. Krok, I. Abrahams; „*Trapping of oxide ions in  $\delta$ -Bi<sub>3</sub>YO<sub>6</sub>*”; Solid State Ionics 264 (2014) 49 (IF<sub>2013</sub>=2.11)

Mój udział w pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań oraz metod analizy uzyskanych wyników modelowania komputerowego. Uczestniczyłem w analizie i dyskusja wyników, przygotowałem część wykresów i publikację. Mój udział w pracy oceniam na 40%.

**\* corresponding author**

Zamieszczono impact factor (IF) czasopisma zgodnie z rokiem publikowania oraz przedstawiono wkład habilitanta w planowanie, przygotowanie, wykonanie i interpretacje badań oraz przygotowanie publikacji, w tym także szacunkowy procentowy udział. Oświadczenia współautorów o udziale w realizacji badań opisanych w/w publikacjach przedstawiono w Załączniku nr 4 do Wniosku.

## 1.2 Wprowadzenie

Badania przedstawione w jednotematycznym cyklu publikacji dotyczą właściwości fizycznych związków powstałych w wyniku domieszkowania tlenku bizmutu tlenkami różnych metali. Należy przy tym podkreślić, że w jonice ciała stałego mianem domieszkowania określa się także kilkudziesięcioprocentowe zastępowanie atomów jednego typu innymi atomami. Przewodniki jonów tlenu zawierające tlenek bizmutu są atrakcyjne ze względów badawczych, gdyż możliwe jest podstawianie atomów bizmutu atomami różnych metali w znacznym stopniu (kilkadziesiąt procent), przy zachowaniu tej samej podstawowej struktury krystalicznej. Związki te stanowią więc modelowe układy do badania wpływu obecności kationów domieszki, w tym ich wartościowości, koncentracji czy też preferowanej koordynacji, na właściwości fizyczne otrzymanych materiałów. Przewodniki jonów tlenu zawierające tlenek bizmutu charakteryzują się także jednymi z najwyższych znanych wartości przewodności jonowej (zarówno w wysokich jak i pośrednich temperaturach), co czyni je atrakcyjnymi także ze względów aplikacyjnych. Opisane w niniejszym przewodniku badania wpisują się w szeroki nurt badań prowadzonych przez wiele grup badawczych, mających na celu otrzymanie nowego polikrystalicznego elektrolitu przewodzącego jony tlenu, do zastosowań w urządzeniach elektrochemicznych, takich jak ogniwa paliwowe, czujniki ciśnień parcjalnych gazów czy pompy tlenowe.

Badania prowadzone przeze mnie miały na celu zarówno otrzymanie nowych przewodników jonów tlenu, jak i wyjaśnienie mechanizmów transportu jonowego oraz struktury defektowej związków o strukturze regularnej, otrzymanych w wyniku domieszkowania tlenku bizmutu tlenkami różnych metali. Przeprowadzone badania opisują wpływ lokalnego otoczenia kationów, zarówno bizmutu jak i domieszki, na przewodnictwo jonowe w tych materiałach. Zagadnienia te przedstawione zostaną jako moje osiągnięcie naukowe zgodnie z art. 16 ust. 2 Ustawy. W wybranych przeze mnie publikacjach przedstawione zostały wyniki różnych metod badawczych, w tym spektroskopii impedancyjnej, analizy termicznej (DTA i TGA), dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego i neutronów czy też modelowania komputerowego. Zastosowanie wielu komplementarnych technik pomiarowych oraz metod analizy danych doświadczalnych umożliwia opisanie zmian w podsieci tlenowej badanych związków pod wpływem stopnia domieszkowania oraz temperatury. W tym kontekście szczególnie istotne są wyniki pomiarów dyfrakcji neutronów, ze względu na duże przekroje czynne rozpraszania neutronów dla atomów tlenu. Analiza zmian struktury defektowej badanych materiałów, może być pomocna w wyjaśnieniu niestabilności w temperaturach pośrednich (500 – 700°C) obserwowanych dla przewodników jonów tlenu opartych na tlenku bizmutu, a w konsekwencji uzyskane wyniki mogą być

pomocne w zaprojektowaniu nowego elektrolitu do stałotlenkowych ogniw paliwowych typu SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).

Właściwości fizyczne badanych przeze mnie przewodników jonów tlenu są ściśle powiązane z właściwościami macierzystego związku, tlenku bizmutu, który jest ciałem stałym o najwyższej znanej przewodności jonów tlenu, rzędu 1 S/cm, w fazie  $\delta$  w wysokich temperaturach powyżej ok. 730°C [1]. Faza  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> charakteryzuje się regularną, ściennie centrowaną strukturą typu fluorytu, a jej wysoką przewodność jonową wiąże się przede wszystkim z trzema czynnikami: 1) wysoką koncentracją samoistnych luk tlenowych; 2) nieporządkiem strukturalnym w podsieci tlenowej oraz 3) z dużą wartością polaryzowalności kationów bizmutu. W idealnej, niezdefektowanej strukturze typu fluorytu, obserwowanej w przypadku niektórych tlenków metali MO<sub>2</sub> (np. ZrO<sub>2</sub>), wszystkie dostępne położenia tlenowe są zajęte. W przypadku fazy  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, charakteryzującej się również strukturą typu fluorytu, ze względu na wartościowość +3 kationów bizmutu, co czwarte z położeń dostępnych dla jonów tlenu jest niezapełnione (25% strukturalnych wakancji tlenowych). Dodatkowo atomy bizmutu charakteryzują się dużą polaryzowalnością związaną ze specyficzną konfiguracją elektronową, w której występuje tzw. wolna para elektronów 6s<sup>2</sup> tworząca przestrzennie niesymetryczny orbital elektronowy. Obecność tej wolnej pary elektronów wspomaga przeskoki jonów tlenu w materiale. Za sprawą dużej ruchliwości jonów tlenu w fazie  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podsieć jonowa jest całkowicie nieuporządkowana i można ją potraktować jako stopioną. Niestety w niższych temperaturach ten strukturalny nieporządek w podsieci tlenowej zanika i pozostałe odmiany polimorficzne tlenku bizmutu ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), występujące w niższych temperaturach, charakteryzują się znacznie niższą przewodnością elektryczną.

Badania prowadzone w wielu laboratoriach pokazują, że domieszkowanie tlenku bizmutu tlenkami różnych metali pozwala ograniczyć porządkowanie podsieci tlenowej i utrzymać wysokie przewodnictwo jonowe w temperaturach niższych od 700°C. Jednocześnie jednak zastępowanie kationów bizmutu kationami domieszki wywołuje spadek przewodności jonowej w wysokich temperaturach, powyżej około 700°C. W przypadku zastąpienia ¼ z kationów bizmutu Bi<sup>3+</sup> przez kationy niobu Nb<sup>5+</sup> otrzymuje się związek Bi<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>, który w temperaturze pokojowej charakteryzuje się regularną, powierzchniowo centrowaną komórką elementarną (fcc) oraz złożoną nadstrukturą w podsieci tlenowej. Analiza strukturalna związku Bi<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> wskazuje między innymi na istnienie oktaedrycznego otoczenia kationów niobu, a także łańcuchów takich oktaedrów [2]. Związek ten charakteryzuje się jednak o kilka rzędów wielkości niższym przewodnictwem jonowym niż tlenek bizmutu, między innymi ze względu na dwa razy mniejszą koncentrację luk tlenowych niż w fazie  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Należy podkreślić, że stabilizację fazy  $\delta$  tlenku bizmutu do temperatury pokojowej obserwuje się tylko dla wybranych domieszek (głównie metali ziem rzadkich) i tylko w



wąskim zakresie podstawień [3]. Natomiast w przypadku podwójnego domieszkowania, realizowanego np. poprzez podstawianie atomów niobu w  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  atomami innych metali o różnej wartościowości (zarówno niższej, wyższej jak i równej  $\text{Nb}^{5+}$ ), możliwe jest nawet całkowite zastąpienie atomów niobu przy jednoczesnym zachowaniu struktury regularnej typu fluorytu [4]. Cecha ta powoduje, że związki powstałe w wyniku domieszkowania tlenku bizmutowo niobowego,  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , tlenkami innych metali stanowią bardzo interesujący układ do badania wpływu właściwości kationów domieszki na transport jonowy.

### **1.3 Najważniejsze wyniki prac składających się na osiągnięcie naukowe**

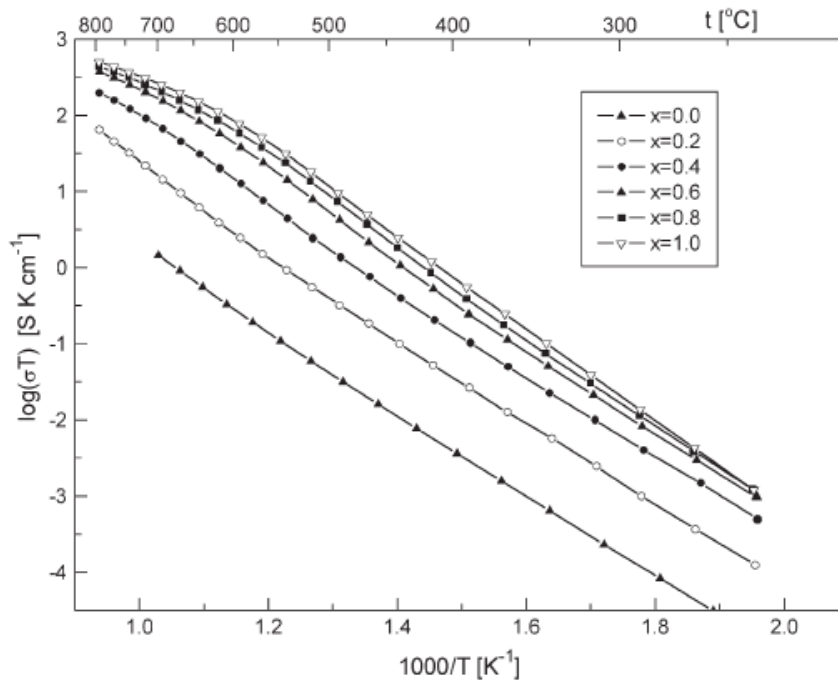
#### **1.3.1 Stabilizacja fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ w temperaturze pokojowej w szerokim zakresie składów**

W pracy [H1] podjęto próbę zastąpienia atomów niobu w związku  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  trójwartościowymi atomami itru. Uzyskane wyniki pokazują, że w układzie podwójnym tlenków  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7 - \text{Bi}_3\text{YO}_6$  możliwe jest nawet całkowite zastąpienie kationów niobu kationami itru, przy jednoczesnym zachowaniu struktury regularnej typu fluorytu (fcc). Na dyfraktogramach neutronowych, w zależności od składu, można jednak zaobserwować także dodatkowe refleksy pochodzące od nadstruktury w podsieci tlenowej, świadczące o dalekozasięgowym porządkowaniu luk tlenowych w wybranych kierunkach krystalograficznych.

Występowanie uprządkowania luk tlenowych (lub jego brak) ma znaczący wpływ na wartość przewodności jonowej (Rys. 1). Na przykład w związku  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , dla którego obserwuje się najwięcej refleksów od nadstruktury, czyli najsilniejsze porządkowanie w podsieci tlenowej, dalekozasięgowy transport jonów tlenu jest utrudniony i związek ten ma najniższą przewodność jonową w całym zakresie temperatur. Najwyższą przewodność jonową stwierdzono dla związku  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$ , dla którego nie obserwuje się dodatkowych pików od nadstruktury. Należy przy tym podkreślić, że wzrost przewodności wraz z zawartością itru wynika również z większej koncentracji luk tlenowych w tych związkach, w porównaniu z  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ .

Występowanie regularnej struktury typu fluorytu dla różnych składów z rodziny  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$  stwierdzono nie tylko w temperaturze pokojowej, ale także w całym zakresie badanych temperatur (od temperatury pokojowej do około  $850^\circ\text{C}$ ). Brak przejść fazowych pierwszego rodzaju został również potwierdzony w badaniach DTA. Jednocześnie na wykresach typu Arrheniusa dla przewodności jonowej ( $\log(\sigma T)$  vs  $1000/T$ ) obserwuje się dwa obszary liniowe, jeden w zakresie niskich i drugi

w zakresie wysokich temperatur, którym odpowiadają różne wartości energii aktywacji przewodnictwa (Rys. 1). Zmiana energii aktywacji w zakresie temperatur około 400 – 600°C obserwowana jest dla wielu przewodników jonów tlenu otrzymanych poprzez domieszkowanie tlenku bizmutu [np. H1-H3, H5, H8]. Aby wyjaśnić tę zmianę właściwości elektrycznych w tych materiałach przeprowadzone zostały badania struktury defektowej w funkcji temperatury.

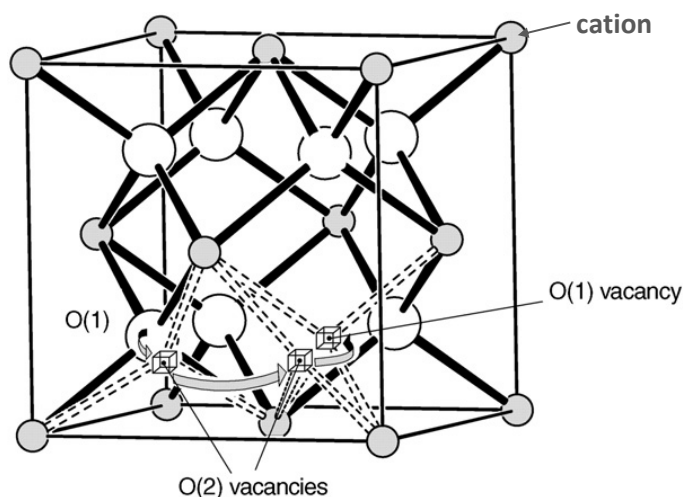


Rys. 1. Wykres typu Arrheniusa przewodności jonowej dla związków układu  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$  [H1]

### 1.3.2 Wpływ struktury defektowej na przewodnictwo jonowe

W przewodnikach jonów tlenu transport jonowy odbywa się poprzez przeskoki jonów tlenu do sąsiednich, wolnych położeń (wakancji) w strukturze krystalicznej. W efekcie, to właśnie rozmieszczenie w strukturze różnych kationów, a także dystrybucja jonów tlenu i wakancji tlenowych wokół tych kationów, czyli struktura defektowa, ma decydujący wpływ na przewodność jonową. W pracach przedstawionych jako moje osiągnięcie naukowe, podjęto próbę wyznaczenia struktury defektowej badanych materiałów. Szczególnie ważne w tym kontekście są badania dyfrakcji neutronów, ze względu na duży przekrój czynny rozpraszania neutronów dla atomów tlenu. Ze względu na fakt, że badane związki powstały w wyniku domieszkowania tlenku bizmutu, również ich struktura defektowa jest ściśle powiązana z tą obserwowaną w fazie  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Znaczny strukturalny nieporządek w podsieci tlenowej fazy  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  utrudnia opisanie struktury defektowej tego związku prostym modelem. Jony tlenu

wykonyują szereg ruchów termicznych przemieszczając się w sposób ciągły wewnątrz wnęki w kształcie tetraedru utworzonej przez 4 kationy bizmutu. W literaturze znanych jest kilka modeli struktury defektowej fazy  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , które ten ciągły ruch jonów tlenu opisują za pomocą obsadzeń dwóch położeń krystalograficznych  $8c$  (0.25, 0.25, 0.25) i  $32f$  (0.3, 0.3, 0.3). Obsadzenia odzwierciedlają częstotliwość przebywania jonów tlenu w tych połozeniach, uśrednioną zarówno po czasie jak i po wielu komórkach elementarnych. Położenie  $8c$  znajduje się w geometrycznym środku tetraedrycznej wnęki, natomiast położenia  $32f$  przesunięte są nieznacznie względem  $8c$  w kierunku krystalograficznym  $\langle 111 \rangle$ , czyli w kierunku wierzchołków wspomnianej wnęki (Rys. 2). Należy przy tym podkreślić, że położenia te w istocie znajdują się bardzo blisko siebie i często trudno jest jednoznacznie rozróżnić rozpraszanie neutronów pochodzące od każdego z nich. Jednakże przy założeniu takich samych, izotropowych parametrów termicznych oraz korzystając z danych dyfrakcyjnych wysokiej rozdzielczości możliwe jest rozdzielenie rozpraszania związanego z każdym z tych położeń.

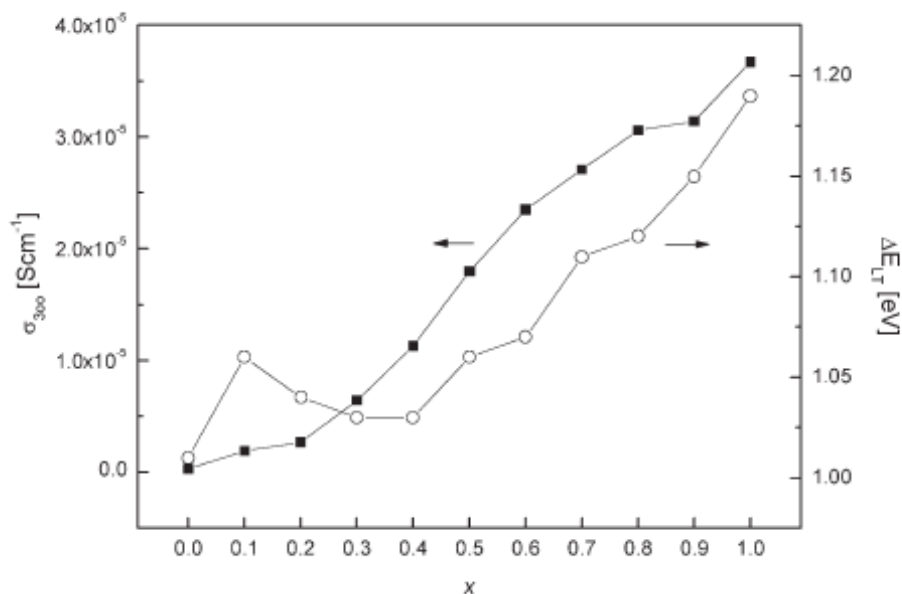


Rys. 2. Schemat struktury krystalicznej typu fluorytu z zaznaczonymi połozeniami kationów oraz jonów tlenu w połozeniach  $8c$  (O(1)) oraz  $32f$  (O(2)). Na rysunku zaznaczony jest również schemat przeskoków jonowych tworzących ścieżkę przewodzenia [H2].

Analiza Rietvelda rozpraszania neutronów dla badanych związków układu  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7 - \text{Bi}_3\text{YO}_6$  przedstawiona w pracy [H1] pozwoliła zidentyfikować, oprócz położeń  $8c$  i  $32f$  występujących w fazie  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , dodatkowe międzywęzłowe położenia  $48i$  oraz określić ich udział w całkowitym rozpraszaniu neutronowym. Opisane zostały zmiany struktury podsiatki tlenowej dla różnych związków rodziny  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$  w funkcji stopnia domieszkowania  $x$ , a także w funkcji temperatury w zakresie od  $25^\circ\text{C}$  do  $800^\circ\text{C}$ . Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości itru zwiększa się obsadzenie położeń  $8c$ , charakterystycznych dla idealnej struktury typu fluorytu, kosztem obsadzenia położeń  $32f$ . Zmiany te powiązane są także ze wzrostem niskotemperaturowej energii aktywacji przewodnictwa,  $\Delta E_{\text{LT}}$ , w funkcji stopnia domieszkowania  $x$  (Rys. 3), wyznaczonej na

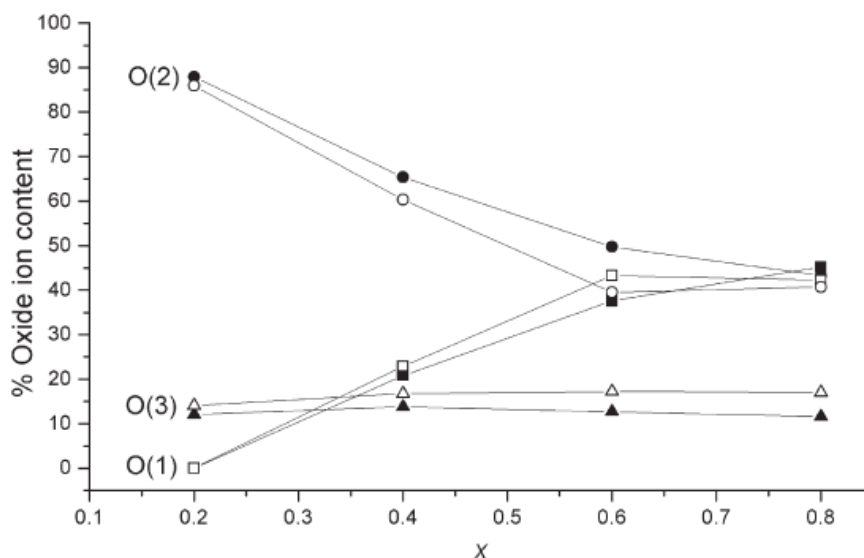
podstawie analizy wykresów Arrheniusa przewodnictwa (Rys. 1). Powyższe obserwacje pokazują, że **energia aktywacji przeskoków jonów tlenu między położeniami 8c jest większa niż w przypadku przeskoków jonów tlenu między położeniami 32f**.

Na podstawie wyników badań elektrycznych oraz strukturalnych badanych związków zawierających tlenek bizmutu, a w szczególności związków układu zawierającego itr [H1] oraz erb [H2], zaproponowany został model przeskoków jonowych. Według tego schematu przeskoki jonów tlenu w kierunku krystalograficznym  $\langle 100 \rangle$  z jednego położenia 8c do drugiego 8c odbywa się poprzez znajdujące się po drodze położenia 32f (Rys. 2).



Rys. 3. Zmiany przewodności jonowej ( $\sigma_{300}$ ) oraz niskotemperaturowej energii aktywacji ( $\Delta E_{LT}$ ) dla związków z rodziny  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$  [H1].

Na dyfraktogramach neutronowych związków układu  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$ , zarejestrowanych w wysokich temperaturach, nie obserwuje się już pików od nadstruktury tlenowej charakterystycznych dla niskich temperatur. Ponadto analiza Rietvelda tych danych dyfrakcyjnych wskazuje, że w wysokich temperaturach jony przesuwały się w kierunku położeń 32f, a więc obsadzenie położeń 8c wysokich temperaturach maleje [H1]. Jednocześnie, wyznaczona w badaniach przewodności jonowej energia aktywacji przewodnictwa jonowego w zakresie wysokich temperatur jest mniejsza niż w zakresie niskich temperatur. **Korelacja między zmianą obsadzeń położeń tlenowych a zmianami energii aktywacji widoczna jest więc również w funkcji temperatury.**



Rys. 4. Zmiany obsadzenia położenia krystalograficznych 8c (O(1)), 32f (O(2)) oraz 48i (O(3)) w związkach  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-x}$  w temperaturze pokojowej (zapełnione symbole) oraz w  $800^\circ\text{C}$  (symbole otwarte) [H2].

W przypadku zastępowania w związku  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  kationów  $\text{Nb}^{5+}$  kationami  $\text{Er}^{3+}$  ( $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-x}$ ) [H2] mamy do czynienia z taką samą nominalną koncentracją wakancji tlenowych jak w układzie  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$ . Wykresy Arrheniusa przewodności dla obu układów mają podobny charakter, z dwoma obszarami liniowymi w wysokich i niskich temperaturach, przy czym energia aktywacji w wysokich temperaturach jest wyraźnie niższa (Rys. 1). Wartości przewodności elektrycznej obu układów również są bardzo zbliżone, tzn. dla związków  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{O}_{6.4}$  oraz  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.4}\text{Er}_{0.6}\text{O}_{6.4}$  otrzymano przewodność jonową w temperaturze  $300^\circ\text{C}$  ( $\sigma_{300}$ ) równą odpowiednio  $2.3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  i  $1.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  oraz energię aktywacji w niskich temperaturach  $\Delta E_{LT} = 1.07 \text{ eV}$  oraz  $1.09 \text{ eV}$ . Również wyniki badań strukturalnych układu zawierającego erb [H2] są analogiczne do wyników uzyskanych w układzie itrowym [H1]. Podobieństwa obu układów wynikają głównie z faktu, że oba pierwiastki domieszki są trójwartościowe ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ) i posiadają prawie identyczny promień jonowy ( $r_{\text{Er}^{3+}} = 0.89 \text{ \AA}$  oraz  $r_{\text{Y}^{3+}} = 0.90 \text{ \AA}$  dla sześciokrotnej koordynacji), co wpływa na preferowane otoczenia tlenowe. W funkcji stopnia podstawienia  $x$  obserwuje się zarówno wzrost stałej sieciowej, odzwierciedlający różnice w promieniach jonowych niobu i erbu ( $r_{\text{Nb}^{5+}} = 0.64 \text{ \AA}$  i  $r_{\text{Er}^{3+}} = 0.89 \text{ \AA}$  dla koordynacji sześciokrotnej), jak również zmiany rozłożenia jonów tlenu w podsieci tlenowej (Rys. 4). Energia aktywacji przewodnictwa jonowego w wysokich temperaturach jest niższa niż w temperaturach wysokich, co również w tej rodzinie związków można powiązać z redystrybucją obsadzeń położenia krystalograficznych dostępnych dla jonów tlenu. W przypadku układu  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-x}$  obsadzenia w niskich i wysokich temperaturach różnią się tylko nieznacznie (Rys. 4) a porządkowanie luk

tlenowych w niskich temperaturach prawdopodobnie ma charakter tylko krótko-zasięgowy.

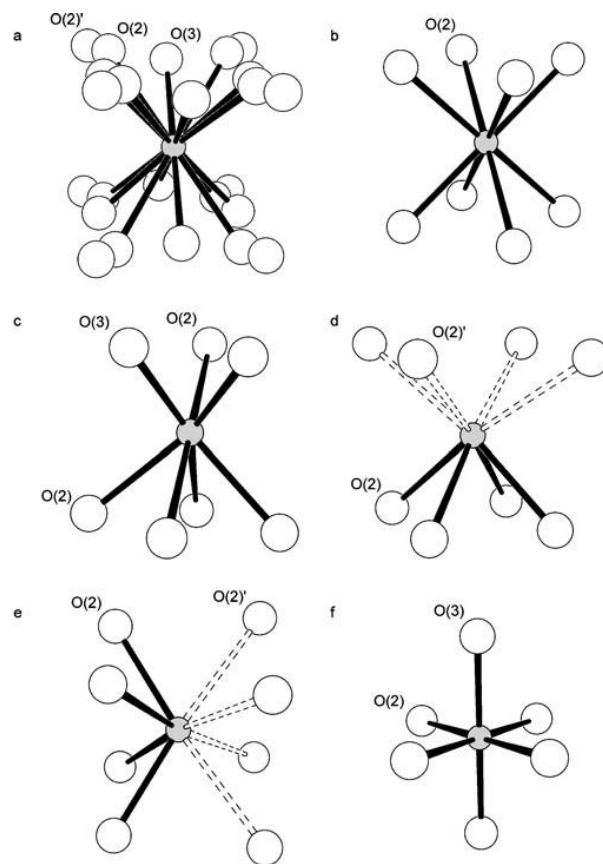
O wartości przewodności jonowej decyduje koncentracja oraz ruchliwość nośników ładunku. Nośnikami ładunku w badanych materiałach są jony tlenu, ale aby możliwy był ich swobodny i dalekozasięgowy ruch w strukturze krystalicznej musi być dostępnych wiele wolnych położeń krystalograficznych, do których mogą przeskoczyć ruchliwe jony tlenu. Na przykład w przypadku, gdy w związku  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  atomy niobu ( $\text{Nb}^{5+}$ ) zastąpione zostaną sześciowartościowymi kationami wolframu ( $\text{W}^{6+}$ ) zmniejszeniu ulega koncentracja wakancji tlenowych. W pracy [H3] przedstawiono wyniki badań elektrycznych i strukturalnych związków układu  $\text{Bi}_{3+x}\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7.1+3x/2}$ , w którym przy zachowaniu stałej proporcji ilościowej pomiędzy kationami wolframu i niobu zwiększano zawartość bizmutu, tak aby intencjonalnie uzyskać większą koncentrację wakancji tlenowych. Jednocześnie ze względu na zwiększanie udziału kationów bizmutu o znacznie większym promieniu jonowym niż w przypadku niobu i wolframu ( $r_{\text{Bi}^{3+}} = 1.03\text{Å}$ ,  $r_{\text{W}^{6+}} = 0.60\text{Å}$ ,  $r_{\text{Nb}^{5+}} = 0.64\text{Å}$  dla koordynacji sześciokrotnej) zwiększeniu ulega również średni promień jonowy kationów, co znajduje odzwierciedlenie w zwiększającej się stałej sieciowej w funkcji parametru  $x$ . W efekcie dla  $x = 2.0$  przewodność jonowa w temperaturze  $300^\circ\text{C}$  jest prawie 100 większa niż dla składu  $x = 0.0$ . Wykres typu Arrheniusa przewodności jonowej dla związku o  $x = 2.0$  ( $\text{Bi}_{3+x}\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7.1+3x/2}$ ), o największej badanej zawartości kationów bizmutu w komórce elementarnej, jest prawie liniowy z tylko nieznacznie wyższą energią aktywacji w wysokich temperaturach. Dla pozostałych związków omawianego układu energia aktywacji przewodnictwa jonowego w wysokich temperaturach jest wyraźnie wyższa niż w niskich, co jest trendem przeciwnym do wcześniej opisywanych w przypadku domieszkowania  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  kationami metali 3 i 4 wartościowych (np. Rys. 1). Efekt ten może być powiązany z preferowaną sześciokrotną koordynacją zarówno kationów  $\text{Nb}^{5+}$  jak i  $\text{W}^{6+}$  [H4]. Przyjmowanie takiej koordynacji przez kationy skutkuje uwięzieniem luk tlenowych w ich otoczeniu i ograniczeniem ich udziału w transporcie ładunku w materiale. Udokładnienie struktury metodą Rietvelde wskazuje na brak rozpraszania pochodzącego od położeń  $8c$  i jednocześnie na znaczną zajętość położeń międzywęzłowych  $48i$ , które mogą być traktowane jako defekty Frenkla.

### 1.3.3 Struktura defektowa - otoczenia koordynacyjne kationów

Zaproponowany model struktury podsieci tlenowej, w którym jony tlenu znajdują się głównie w położeniach  $8c$  oraz  $32f$  jest spójny z wynikami pomiarów elektrycznych i umożliwia zaproponowanie mechanizmu przeskoków jonowych w badanych przewodnikach jonowych. Wyznaczenie, na podstawie rozpraszania neutronów, dystrybucji jonów tlenu między położenia krystalograficzne  $8c$  i  $32f$  umożliwia również

zapropozowanie struktury defektowej badanych związków, gdyż decyduje o otoczeniu koordynacyjnym kationów. Jony tlenu znajdujące się w idealnych położeniach struktury typu fluorytu, czyli położeniach 8c, oddziałują z czterema prawie równo oddalonymi kationami tworzącymi tetraedr wokół takich jonów tlenu. Z kolei położenia 32f są nieznacznie przesunięte w kierunku  $\langle 111 \rangle$  względem 8c i w efekcie jony tlenu w tych położeniach znajdują się bliżej (około 2.3Å) trzech z czterech kationów tworzących trygonalną piramidalną koordynację, natomiast czwarty kation znajduje się w większej odległości (około 2.7Å) nie tworząc wiązania. W efekcie przesunięcie jonów tlenu z położen 8c w kierunku 32f, a więc zmiana obsadzeń tych położen, wpływa także na wyznaczoną w modelu liczbę koordynacyjną kationów w badanym związku. W efekcie, w zależności od rozważanego modelu struktury defektowej fazy  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , liczba koordynacyjna kationów bizmutu zmienia się od 4.5 do 6 dla modelu zakładającego obsadzenie wyłącznie położen odpowiednio 32f oraz 8c.

Na podstawie analizy Rietvelda danych dyfrakcyjnych otrzymuje się uśredniony model struktury krystalicznej ze średnimi obsadzeniami położen krystalograficznych. Na podstawie takiego uśrednionego modelu, uwzględniając minimalne odległości międzyatomowe, a także podstawowe reguły chemiczne, w tym np. reguły Paulinga dotyczące budowy kryształów, możliwe jest wyznaczenie typowych koordynacji poszczególnych typów kationów. W pracy [H4] zaprezentowana została przykładowa analiza dla związku  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7.1}$ , w tym przedstawione zostały różne możliwe otoczenia kationowe realizujące koordynacje ośmiokrotną, siedmiokrotną, sześciokrotną oraz czterokrotną (Rys. 5). Przeprowadzona dyskusja wykazała, że położenie międzywęzłowe 48i, które nie występuje w fazie  $\delta$  niedomieszkowanego tlenku bizmutu, można jednoznacznie powiązać z koordynacją kationów domieszki, czyli niobu i wolframu. Uwzględniając ponadto wyznaczone obsadzenia położen 48i oraz 32f, a także całkowitą średnią zawartość tlenu w komórce elementarnej w badanym związku (równą 7.1 dla  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7.1}$ ) wykazano, że **kationy wolframu oraz niobu najczęściej występują w sześciokrotnej oktaedrycznej koordynacji tlenowej** (Rys. 5f). Natomiast wyznaczona w tym modelu struktury defektowej **średnia liczba koordynacyjna dla atomów bizmutu, równa 4.77, może być uzyskana poprzez kombinację otoczeń ośmiokrotnych sześciennych** (Rys. 5b) **oraz czterokrotnych piramidalnych** (Rys. 5d oraz e).

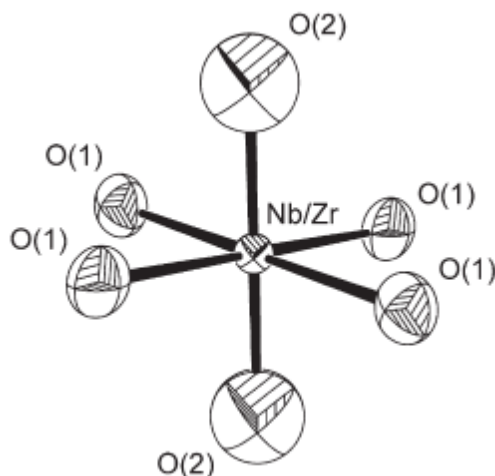


Rys. 5. Przykłady różnych możliwych koordynacji kationów w związku  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7.1}$  z a) wszystkimi możliwymi położeniami tlenowymi wokół kationów, b) koordynacją sześcienną ośmiokrotną, c) koordynacją siedmiokrotną, d) oraz e) koordynacją czterokrotną piramidalną, f) koordynacją sześciokrotną oktaedryczną [H4].

Związki rodziny  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{7-x/2}$ , powstałe w wyniku zastępowania pięciowartościowego niobu  $\text{Nb}^{5+}$  czterowartościowym cyrkonem  $\text{Zr}^{4+}$  w związku  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , charakteryzują się niższą koncentracją luk tlenowych niż związki z rodziny  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$  [H1] czy też  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-x}$  [H2]. Mimo, że układ ten nie jest tak silnie zdefektowany jak w przypadku układów z domieszkami trójwartościowymi, to strukturę typu fluorytu dla tego układu jest stabilizowana tylko w wąskim zakresie domieszkowania  $x$ . Dla składów o  $x > 0.4$  otrzymane materiały wykazują polimorfizm. Dla wybranych składów jednofazowych ( $x = 0.2$  oraz  $0.4$ ) przeprowadzono pomiary dyfrakcji neutronowej [H5], a ich analiza wskazuje na obsadzenie pól krytalograficznych  $32f$  oraz  $48i$  oraz brak rozpraszania neutronów na atomach tlenu w położeniach  $8c$ . Ponieważ jednak położenie międzywęzłowe  $48i$  nie występuje w związku niedomieszkowanym cyrkonem ( $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ ), obecność atomów tlenu w tych położeniach można jednoznacznie powiązać z koordynacją kationów cyrkonu. Podobnie jak w pracy [H4] przeprowadzono analizę wyznaczonych obsadzeń pól



krystalograficznych dostępnych dla atomów tlenu i otrzymano preferowaną oktaedryczną koordynację zarówno dla kationów niobu jak i cyrkonu (Rys. 6).



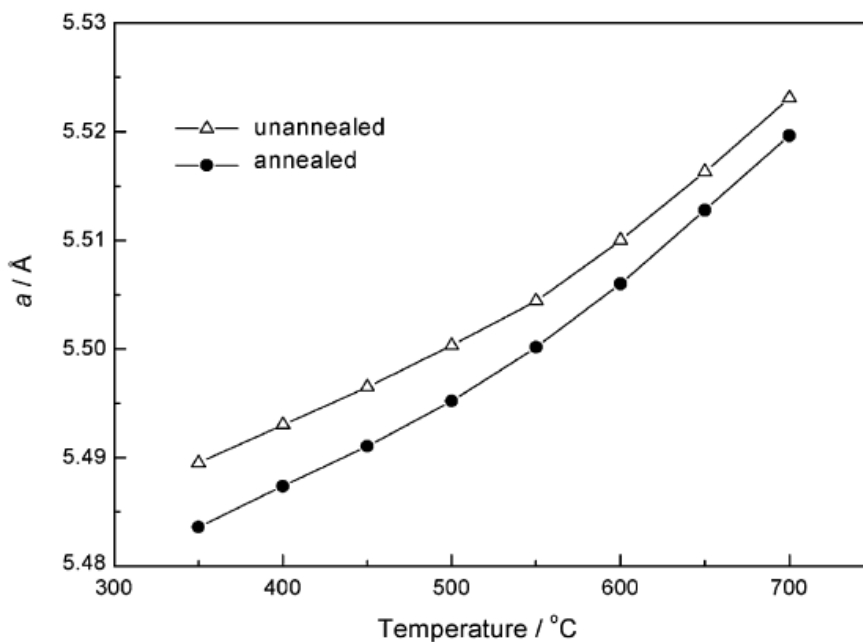
Rys. 6. Model oktaedrycznej koordynacji kationów niobu i cyrkonu w związku  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_{6.8}$  składającej się z dwóch wierzchołkowych atomów tlenu 48i (O(2)) oraz czterech równikowych atomów tlenu znajdujących się w krystalograficznych pozycjach 32f (O(1)) [H5].

W badanych związkach z rodziny  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{7-x/2}$  nie obserwuje się istotnej zmiany struktury defektowej, w tym zmiany obsadzenia różnych położeń krystalograficznych dostępnych dla jonów tlenu, w funkcji temperatury. Wynik ten jest zgodny z prawie liniowym wykresem typu Arrheniusa przewodności jonowej, świadczącym o stałej energii aktywacji przewodnictwa jonowego w całym badanym zakresie temperatur.

#### 1.3.4 Redystrybucja położeń – niestabilność czasowa

Przedstawione w poprzednich paragrafach wyniki przeprowadzonych badań pokazują, że zmiany w podsieci tlenowej badanych przewodników jonów tlenu wpływają na energię aktywacji i wartość przewodności jonowej w tych materiałach. Badania opisane w pracy [H6] pokazują, że także podczas długotrwałego wygrzewania w stałej temperaturze badanych przewodników jonowych zawierających tlenek bizmutu obserwuje się zmiany struktury defektowej. Wygrzewanie izotermiczne (tzw. starzenie) związków  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{6.6}$  oraz  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{O}_{6.4}$  przeprowadzono w temperaturze  $550^\circ\text{C}$  przez 500h oraz w  $410^\circ\text{C}$  przez 430h. Nie stwierdzono zmian dyfraktogramów rentgenowskich, ale analiza Rietvelda dyfraktogramów neutronowych wykazała, że próbki starzone charakteryzują się większym stopniem obsadzenia położeń 32f niż próbki niestarzone. Kinetyka redystrybucji obsadzeń położeń tlenowych w wyższych temperaturach jest szybsza, dlatego po wygrzewaniu przez 500h w temperaturze  $550^\circ\text{C}$  nie stwierdzono już obecności jonów tlenu w połozeniach 8c, podczas gdy próbka starzona w  $410^\circ\text{C}$  wciąż charakteryzowała się niezerowym obsadzeniem

położen 8c. Zatem, w temperaturach pośrednich (np. 550°C oraz 410°C), **stan badanej próbki, w którym obserwuje się także obsadzenie położenia 8c, jest w istocie stanem metastabilnym, a jony tlenu przemieszczają się będą w kierunku położen 32f.** W temperaturach wysokich (800°C), ze względu na dużą kinetykę ruchów atomowych, proces redystrybucji położen tlenowych z 8c do 32f jest prawie natychmiastowy, natomiast w przypadku analizowanym w pracy [H6] (temperatury 550°C oraz 410°C) zmiany obsadzenia położen są możliwe do zaobserwowania dopiero w dłuższej skali czasowej.

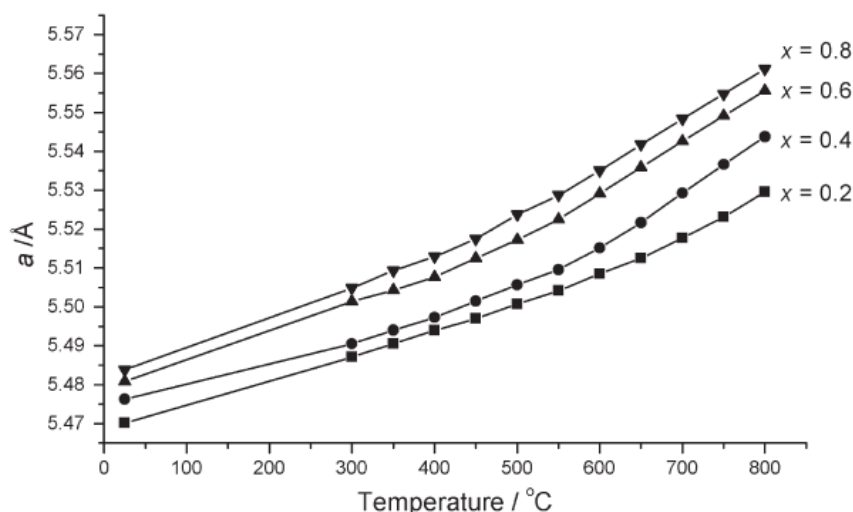


Rys. 7. Zależność temperaturowa parametrów stałych sieciowych związku  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{6.6}$  związku wygrzewanego przez 430h w temperaturze 410°C oraz niewygrzewanego [H6].

Zmiany w podsieci tlenowej w wyniku wygrzewania badanych materiałów dotyczą również średnich odległości międzyatomowych. Na Rys. 7 przedstawione zostały zmiany stałych sieciowych w funkcji temperatury dla starzonej i niestarzonej próbki związku  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{6.6}$ . W niskich temperaturach widoczna jest wyraźna różnica stałych sieciowych, z mniejszą stałą sieciową dla próbki wygrzewanej. Powyżej temperatury około 500°C, kiedy kinetyka ruchów atomowych jest wystarczająco duża, ta różnica między próbką starzoną i niestarzoną zaczyna zanikać. Zgodnie z zaproponowanym modelem, w odpowiednio wysokich temperaturach kinetyka redystrybucji położen tlenowych powinna być na tyle szybka, że struktura defektowa powinna być niezależna od historii termicznej, a więc wykresy stałych sieciowych w funkcji temperatury dla próbki starzonej i niestarzonej powinny się nakładać na siebie (Rys. 7).

### 1.3.5 Redystrybucja położenia – stechiometria tlenowa

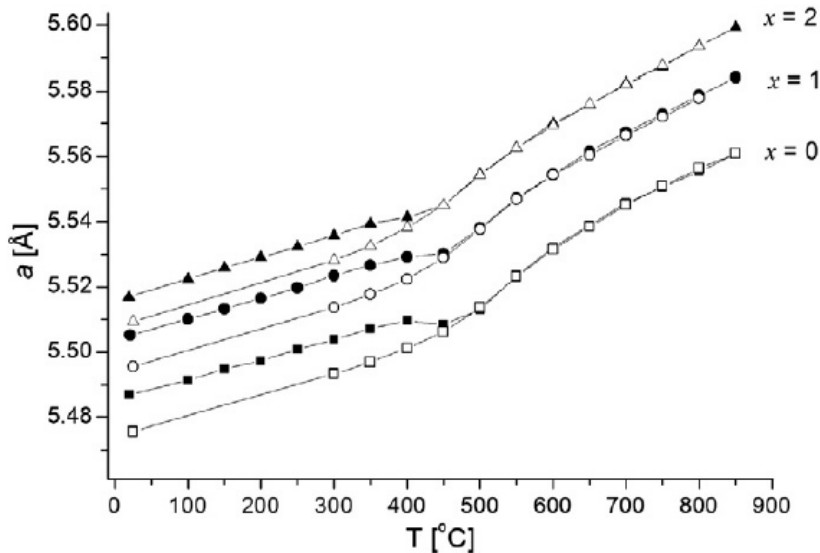
Na wykresach typu Arrheniusa przewodności jonowej badanych przewodników jonów tlenu w temperaturach około 400–600°C często obserwuje się zmianę kąta nachylenia, która związana jest ze zmianą energii aktywacji przewodnictwa jonowego (Rys. 1). Badania strukturalne pokazują, że w tym samym zakresie temperatur zakrzywieniu ulega również wykres zależności stałej sieciowej komórki elementarnej od temperatury (Rys. 8). Na podstawie wyników badań opisanych w pracach [H1-H5], efekty te można powiązać z redystrybucją jonów tlenu pomiędzy różnymi dostępnymi położeniami krystalograficznymi, w szczególności 8c i 32f.



Rys. 8. Zmiany stałej sieciowej w funkcji temperatury dla związków z rodziny  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-x}$  [H2].

Badania termogravimetryczne (TGA) pokazują ponadto, że we wspomnianym zakresie temperatur często obserwuje się niewielkie, jednak zauważalne, zmiany masy badanych związków. Wielkość tych zmian masy zależy od rodzaju i koncentracji kationów domieszki, ale generalnie ma charakter zmian odwracalnych, zależnych także od historii termicznej badanej próbki oraz ciśnienia parcjalego tlenu w atmosferze pomiarowej. W pracy [H8] opisane zostały wyniki badań układu  $\text{Bi}_{2.5+x}\text{Pb}_{0.5}\text{YO}_{5.75+3x/2}$ , w którym wspomniane zmiany masy w temperaturach około 500°C są znaczne i łatwo mierzalne. Oprócz pomiarów TGA dla badanych związków, przeprowadzono także pomiary dyfrakcji rentgenowskiej i przewodności jonowej w funkcji temperatury a także pomiary spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS). Obserwowana **korelacja pomiędzy zmianami masy oraz zmianami wielkości komórki elementarnej w funkcji temperatury została wyjaśniona poprzez występowanie procesów redukcji/utleniania kationów w temperaturach około 400 – 600°C [H8]**. W wysokich temperaturach oprócz samoistnych defektów związanych z domieszkowaniem

występują również defekty termiczne i w efekcie materiału pewien stopień zredukowania kationów jest możliwy. Gwałtowne schłodzenie próbki (quenching) powoduje zachowanie struktury wysokotemperaturowej do niskich temperatur, w tym również tego stanu częściowej redukcji kationów.



Rys. 9. Zmiany temperaturowe stałej sieciowej komórki elementarnej podczas grzania (zapelnione symbole) oraz chłodzenia (symbole otwarte) dla związków układu  $\text{Bi}_{2.5+x}\text{Pb}_{0.5}\text{YO}_{5.75+3x/2}$  [H8].

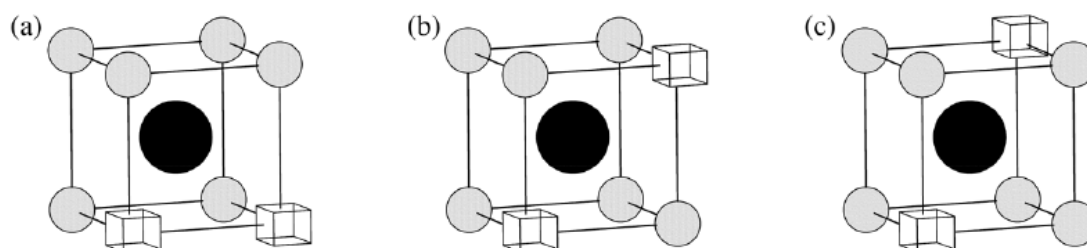
Ponieważ kationy na niższym stopniu walencyjności mają większy promień jonowy, to stała sieciowa próbki gwałtownie schłodzonej jest w temperaturze pokojowej większa niż stała sieciowa próbki wolno chłodzonej (Rys. 9). W niskich temperaturach kinetyka reakcji jest zbyt niska i dopiero w temperaturach około 400 - 600°C następuje utlenianie zredukowanych kationów, któremu towarzyszy zarówno wzrost masy jak i nieznaczne zmniejszenie się stałej sieciowej wynikające ze zmniejszenia się średniego promienia jonowego kationów.

Zjawiska redukcji/utleniania kationów związane są ze zmianą zawartości tlenu w badanych materiałach. Taka zmiana stechiometrii tlenowej w oczywisty sposób wpływa na liczbę nośników ładunku w badanych materiałach, jednakże wydaje się, że bardziej istotny wpływ na przewodnictwo mają zmiany wielkości komórki elementarnej. **Przeprowadzone badania pokazały, że w badanym układzie  $\text{Bi}_{2.5+x}\text{Pb}_{0.5}\text{YO}_{5.75+3x/2}$  wielkość komórki elementarnej jest ściśle skorelowana z energią aktywacji przewodnictwa jonowego [H8].** Podczas ogrzewania próbek gwałtownie schłodzonych (częściowo zredukowanych) obserwuje się najpierw częściowe utlenianie kationów i towarzyszące mu zmniejszanie się stałej sieciowej, a następnie redukcję i towarzyszące jej zwiększanie stałej sieciowej (Rys. 9), co odzwierciedla się odpowiednio we wzroście i spadku energii aktywacji przewodnictwa jonowego. W

efekcie zależność przewodności jonowej od temperatury na wykresie typu Arrheniusa ma kształt krzywej sigmoidalnej. Warto przy tym zaznaczyć, że takie sigmoidalne wykresy Arrheniusa obserwuje się nie tylko dla związków układu  $\text{Bi}_{2.5+x}\text{Pb}_{0.5}\text{YO}_{5.75+3x/2}$ , ale także dla innych badanych układów tlenków o strukturze fluorytu zawierających tlenek bizmutu. Oznacza to, że zjawiska redukcji/utleniania dotyczą nie tylko kationów metali domieszki ale także kationów bizmutu. W istocie wyniki badań XPS dla związków z rodziny  $\text{Bi}_{2.5+x}\text{Pb}_{0.5}\text{YO}_{5.75+3x/2}$ , choć nie jednoznaczne (ze względu na dużą niepewność), wskazują na podobny stopień redukcji zarówno kationów bizmutu jak i ołowiu.

### 1.3.6 Modelowanie struktury defektowej

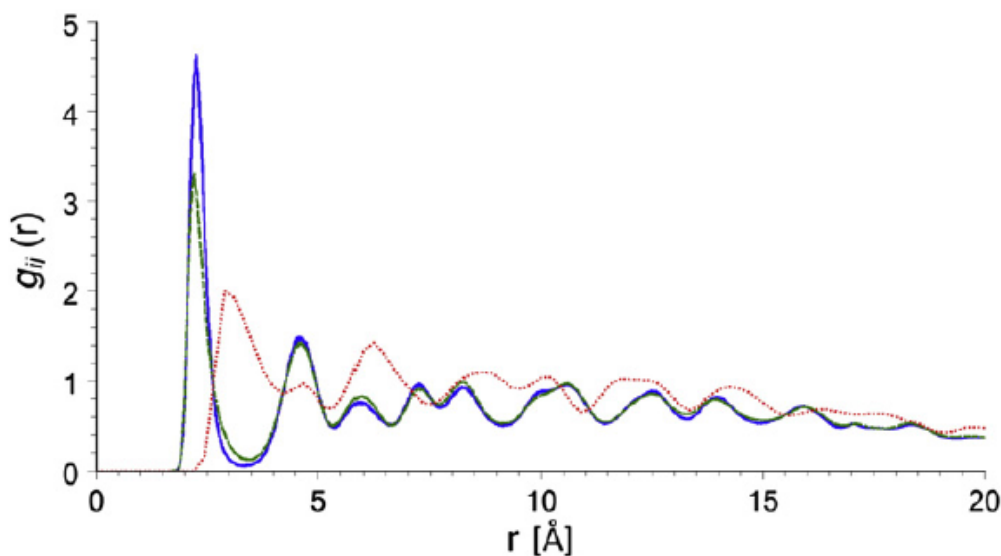
W pracach [H1-H5] przedstawione zostały modele struktury defektowej badanych materiałów uzyskane na podstawie analizy danych dyfrakcyjnych metodą Rietvelda. W pracy [H7] zastosowano nową metodę analizy wyników rozpraszania neutronowego, metodę total scattering, w celu wyznaczenia koordynacji kationów bizmutu i iterbu oraz wyznaczenia ułożenia wakancji tlenowych w związku  $\text{Bi}_3\text{YbO}_6$ . W metodzie tej wykorzystano algorytm Reverse Monte Carlo (RMC) do przemieszczania atomów w komórce konfiguracyjnej (10x10x10 komórek elementarnych), tak aby odwzorować eksperymentalnie wyznaczoną całkowitą funkcję radialnej dystrybucji par (PDF). Funkcję tę wyznacza się na podstawie danych rozpraszania neutronowego, uwzględniając jednak nie tylko refleksy pików braggowskich, ale także tzw. rozpraszanie dyfuzyjne.



Rys. 10. Schemat ułożenia par wakancji tlenowych w kierunku (a)  $\langle 100 \rangle$ , (b)  $\langle 110 \rangle$  oraz (c)  $\langle 111 \rangle$  [H7].

Na podstawie modelowania RMC otrzymuje się model struktury badanego związku, który umożliwia analizę otoczenia każdego z atomów (nie uśrednioną jak w przypadku analizy Rietvelda). Na przykład, na podstawie indywidualnych funkcji dystrybucji par kation-tlen (Bi-O oraz Yb-O), wyznaczone zostały średnie odległości kation-tlen a także liczby koordynacyjne dla każdego z typów kationów. Przeprowadzona w ten sposób **analiza rozłożenia wakancji tlenowych w badanej komórce konfiguracyjnej związku  $\text{Bi}_3\text{YbO}_6$  wskazuje na istnienie wyróżnionego kierunku  $\langle 100 \rangle$  ułożenia wakancji tlenowych** (Rys. 10a).

W pracach [H9] oraz [H10] przedstawione zostały wyniki modelowania *ab-initio* z wykorzystaniem metody funkcjonału gęstości elektronowej (DFT) związku  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$  w temperaturze  $800^\circ\text{C}$ . Związek ten, podobnie jak opisywane w artykułach [H1-H8] przewodniki jonów tlenu, posiada strukturę regularną typu fluorytu, charakterystyczną dla wysokoprzewodzącej fazy  $\delta$  tlenku bizmutu. Należy podkreślić, że w metodzie Rietvelda analizy rozpraszania neutronów, otrzymuje się uśredniony obraz komórki elementarnej, na podstawie którego trudno jest jednoznacznie opisać otoczenia poszczególnych jonów, w szczególności gdy ich przekroje czynne na rozpraszanie neutronów są zbliżone. Problem rozróżnialności kationów dotyka również pośrednio metody RMC, gdyż poprawność rozłożenia atomów w komórce konfiguracyjnej określana jest na podstawie ich zgodności z danymi dyfrakcyjnymi. W efekcie liczby koordynacyjne wyznaczone w metodzie RMC są często zbliżone dla różnych kationów ( $\text{CN}_{\text{Bi}} = 5.30$ ,  $\text{CN}_{\text{Y}} = 5.29$  dla  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$  w temperaturze  $800^\circ\text{C}$ ). Tymczasem modelowanie *ab-initio* związku  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$  wskazuje na wyraźnie wyższą liczbę koordynacyjną dla kationów itru ( $\text{CN}_{\text{Y}} = 6.36$  w temperaturze  $800^\circ\text{C}$ ) w stosunku do kationów bizmutu ( $\text{CN}_{\text{Bi}} = 5.82$  w temperaturze  $800^\circ\text{C}$ ), co uwidacznia się między innymi w innej wysokości pierwszego pików funkcji dystrybucji par dla par Bi-O oraz Y-O (Rys. 11).



Rys. 11. Radialna funkcja dystrybucji par dla związku  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$ . Niebieska linia ciągła oznacza parę Bi-O, zielona przerywana Y-O, zaś czerwona kropkowana O-O [H9].

Analiza wyników dynamiki molekularnej  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$  wykazała, że profile gęstości jonowej tworzą kształt tetraedrów, w których środku znajduje się krystalograficzne położenie 8c. Zgodnie z opisywanym wcześniej modelem uśrednionym, wyznaczonym na podstawie analizy Rietvelda danych neutronowych, wierzchołki tych tetraedrów wskazują kierunki krystalograficzne  $\langle 111 \rangle$ . Modelowanie *ab-initio* potwierdziło również, że wysoka polaryzowalność kationów bizmutu ma kluczowe znaczenie dla

wysokiej przewodności jonowej materiałów zawierających tlenek bizmutu. Wolna para elektronów  $6s^2$  tworzy orbital skierowany do wakancji tlenowych, ułatwiając przemieszczanie się jonów tlenu. Analiza statystyczna układów atomowych obserwowanych podczas symulacji dynamiki molekularnej wskazuje na preferowane ułożenie wakancji tlenowych w kierunku  $\langle 110 \rangle$  (Rys. 10b) [H9].

Przeprowadzona analiza wyników modelowania *ab-initio* związku  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$  wykazała, między innymi, że **obsadzenie położeń krystalograficznych dostępnych dla jonów tlenu jest wyraźnie większe, jeżeli w pobliżu znajduje jeden lub więcej kation itru, a niższe, jeżeli takie położenie otoczone jest wyłącznie kationami bizmutu**. Ponadto stwierdzono, że średni czas przebywania jonów tlenu w położeniach otoczonych przez jony itru jest wyższy niż w przypadku otoczeń czysto bizmutowych. Oznacza to, że wokół kationów itru znajduje się średnio więcej atomów tlenu niż wokół atomów bizmutu i że jony tlenu są mniej ruchliwe w pobliżu atomów itru. Można więc powiedzieć, że **atomy itru stanowią centra pułapkowania jonów tlenu, ograniczając w ten sposób przewodność jonową związku  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$**  [H10]. Ponieważ przeskoki jonów tlenu odbywają się głównie w pobliżu kationów bizmutu, a w związku  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$  jest ich mniej niż w  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , przewodność jonowa  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$  jest niższa niż przewodność  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (porównanie przewodności tych związków ma sens tylko w wysokich temperaturach, gdzie oba związki mają taką samą strukturę fluorytu). Efekt pułapkowania wiąże się z brakiem, w przypadku itru, stereochemicznie aktywnej pary elektronów  $6s^2$ , charakterystycznej dla bizmutu, co potwierdza kluczowe znaczenie tej silnie spolaryzowanej pary elektronów w procesie przeskoków jonów tlenu.

## 1.4 Podsumowanie

Najważniejszymi wynikami przedstawionego cyklu publikacji składających się na osiągnięcie naukowe pt. „Badanie wpływu lokalnego otoczenia kationów na transport jonowy w związkach zawierających tlenek bizmutu” są:

- stabilizowanie fazy typu  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  w temperaturze pokojowej poprzez domieszkowanie związku  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  tlenkami różnych metali; określenie warunków otrzymywania nowych materiałów;
- opisanie zjawiska zmiany rozłożenia jonów tlenu pomiędzy różnymi dostępnymi położeniami krystalograficznymi (redystrybucja położeń) pod wpływem zmiany koncentracji kationów domieszki oraz temperatury;
- opisanie wpływu redystrybucji jonów tlenu pomiędzy położeniami 8c i 32f na energię aktywacji przewodnictwa jonowego;

- opisanie struktury defektowej badanych związków, w tym wyznaczenie wielościanów koordynacyjnych dla różnych kationów domieszki o różnej wartościowości;
- wyznaczenie wpływu redystrybucji położenia jonów tlenu na stabilność czasową badanych związków;
- powiązanie zjawiska redystrybucji położenia jonowych z procesami redukcji i utleniania kationów wpływającymi na stechiometrię tlenową badanych związków;
- wykazanie wpływu właściwości fizycznych kationów domieszki na transport jonów tlenu – opisanie mechanizmu pułapkowania tlenu przez kationy itru;

## **2 Działalność naukowo-badawcza**

### **2.1 Działalność naukowo-badawcza przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora**

Po ukończeniu studiów w 2000 roku podjąłem studia doktoranckie w Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej. Tematem moich badań prowadzonych w ramach doktoratu były nowe przewodniki jonów tlenu zwane BIMEVOX-ami otrzymane w wyniku podstawiania w związku  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  atomów wanadu atomami innych metali. Przeprowadzone zostały, między innymi, systematyczne badania mające na celu określenie wpływu domieszki cyrkonowej na właściwości otrzymanego związku, BIZRVOX-u. W pracy badane były zmiany budowy krystalicznej oraz właściwości elektrycznych, zarówno w funkcji stopnia podstawienia jak i w funkcji temperatury. W obszarze występowania warstwowej struktury typu BIMEVOX-u stwierdzono występowanie trzech odmian polimorficznych BIZRVOX-u – rombówczych faz  $\alpha$  i  $\beta$  oraz tetragonalnej  $\gamma$ . Zbadano szczegółowo przejścia fazowe pomiędzy fazami występującymi w związku macierzystym oraz w związkach BIZRVOX-u. W temperaturze pokojowej składy o małych wartościach parametru  $x$  ( $x \leq 0.07$ ) wykazywały symetrię rombówczą typu  $\alpha$ . Dla składów określonych przez  $x \leq 0.19$  otrzymano fazę o symetrii również rombówczą typu  $\beta$ . Dla składów o większej zawartości składnika cyrkonowego nie obserwuje się już związków jednofazowych i poza tetragonalną fazą typu  $\gamma$  BIZRVOX-u stwierdzono występowanie dodatkowych faz.

Przeprowadzone badania wykazały również, że wraz ze wzrostem wartości parametru  $x$  wysokoprzewodząca tetragonalna faza  $\gamma$  stabilizowana jest do coraz niższych temperatur. Zwiększa się wówczas również zakres temperatur, w którym występuje



pośrednia rombowa faza  $\beta$ . Zastępowanie atomów wanadu atomami cyrkonu w związku  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  wpływa również na ograniczenie skokowej zmiany przewodności w temperaturze przejścia fazowego. W efekcie, w niskich temperaturach dla składów  $0.13 \leq x \leq 0.16$  BIZRVOX-u przewodność jonowa jest znacznie wyższa niż dla związku macierzystego  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Z kolei, w zakresie wysokich temperatur (powyżej ok.  $550^\circ\text{C}$ ) przewodność otrzymanych materiałów maleje ze wzrostem stopnia domieszkowania. W pracy podjęto również próbę eksperymentalnej weryfikacji zaproponowanego wcześniej modelu struktury defektowej BIMEVOX-ów, z którego wynika, że kationy cyrkonu w BIZRVOX-ie powinny przyjmować ośmiokrotną, sześcienną koordynację. Przeprowadzone badania XPS a także analiza danych dyfrakcji neutronów potwierdzają taką koordynację atomów cyrkonu w BIZRVOX-ie.

Istotne znaczenie dla potencjalnego zastosowania badanych związków jako elektrolitów stałych, np. w ogniwach paliwowych, ma ich stabilność w temperaturach pośrednich (około  $500 - 700^\circ\text{C}$ ), czyli w przewidywanej temperaturze pracy ogniwa paliwowego. Przeprowadzone badania wykazały m.in., że  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  - związek macierzysty dla rodziny BIMEVOX-ów, jest niestabilny w temperaturze około  $600^\circ\text{C}$  co objawia się znacznym spadkiem przewodności oraz zmianami struktury krystalicznej podczas długotrwałego wygrzewania. Natura obserwowanych zjawisk nie została jeszcze w pełni wyjaśniona ale w pracy wykazano, że częściowe zastąpienie atomów wanadu atomami cyrkonu zwiększa stabilność otrzymanych związków.

Podczas studiów doktoranckich uczestniczyłem w trzech kilkudniowych wyjazdach badawczych do Rutherford Appleton Laboratory w Anglii, gdzie uczestniczyłem w pomiarach rozpraszania neutronów na próbkach przygotowanych wcześniej przeze mnie. Uzyskane i zanalizowane przeze mnie podczas doktoratu wyniki zostały wykorzystane w 10 publikacjach naukowych z listy filadelfijskiej [5–14].

## **2.2 Działalność naukowo-badawcza po uzyskaniu stopnia naukowego doktora**

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora w grudniu 2004 zostałem zatrudniony w Zakładzie Joniki Ciała Stałego Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej na stanowisku adiunkta, na którym pracuję do chwili obecnej. Prowadzone przeze mnie w tym okresie badania koncentrowały się na poznaniu mechanizmów transportu jonowego w przewodnikach jonowych.

### ***Badania korelacji pomiędzy wynikami pomiarów spektroskopii impedancyjnej oraz pomiarów reologicznych w szerokim zakresie częstotliwości***

W latach 2006-2007 odbyłem dwuletni staż podoktorski w grupie prof. Klaus Funke na Uniwersytecie w Muenster w Niemczech. Badania prowadzone przez prof. Funke dotyczą głównie mechanizmów transportu jonowego w materiałach o nieuporządkowanej strukturze. Zadaniem postawionym przede mną podczas stażu było zbadanie zależności pomiędzy właściwościami elektrycznymi i reologicznymi stopionych soli oraz cieczy jonowych. W szczególności interesowały mnie odpowiedzi badanych związków na pobudzenie sygnałem elektrycznym (spektroskopia impedancyjna) oraz naprężenie ścinające zmienne w szerokim zakresie częstotliwości. Pomiar spektroskopii impedancyjnej dla przewodników jonowych pokazują, że impedancja układu zależy od częstotliwości sygnału pobudzającego oraz temperatury i na podstawie tych pomiarów możliwe jest uzyskanie istotnych informacji o dynamice nośników ładunku. W przypadku pomiarów reologicznych przeprowadzanych za pomocą reometru oscylacyjnego analizowane jest odkształcenie materiału pod wpływem naprężenia ścinającego o różnych częstotliwościach. Odpowiedź układu jest wielkością zespoloną zawierającą informacje zarówno o lepkości jak i o właściwościach elastycznych badanego materiału. Przygotowane przeze mnie stanowisko do pomiarów zespolonej lepkości charakteryzowało się unikatowym, niezwykle szerokim, zakresem częstotliwości od ułamków mHz do dziesiątek MHz. Badania przeprowadzone dla cieczy jonowej [BMIm]BF<sub>4</sub> wykazały, że przewodność jonowa (odwrotność impedancji) oraz odpowiadająca jej płynność (odwrotność lepkości) charakteryzują się bardzo podobnymi zależnościami temperaturowymi [15]. Dla ustalonej temperatury krzywe zależności płynności a także przewodności od częstotliwości mają taki sam kształt, przy czym częstotliwość  $f_{onset}$ , przy której obserwuje się początek zależności dyspersyjnej, jest wyższa dla przewodności jonowej niż dla płynności. Uzyskane przeze mnie wyniki potwierdzają przewidywania modelu MIGRATION przewodnictwa jonowego [15–17], rozwijanego w grupie profesora Funke. Przemieszczenie jonu w nowe położenie, zarówno pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego jak i naprężenia ścinającego, wymaga również pewnej zmiany położenia jego sąsiadów dostosowujących się do nowej konfiguracji. W przypadku, gdy częstotliwość sygnału pobudzającego przeskok jest zbyt wysoka i otoczenie nie zdąży się zrelaksować, to taki przeskok nie zakończy się sukcesem i nie będzie miał wpływu na dalekozasięgowy transport ładunku lub masy. W przypadku ruchliwych nośników ładunku, szczególnie podatnych na pobudzenie sygnałem elektrycznym, częstotliwość przy której obserwuje się zależność dyspersyjną (częstotliwość  $f_{onset}$ ) jest relatywnie wysoka. Natomiast w pomiarach reologicznych pod wpływem naprężenia ścinającego następuje ruch całej masy i w efekcie zmierzone odkształcenie zdeterminowane jest

przez najmniej ruchliwe składniki a częstotliwość  $f_{onset}$  początku dyspersji jest niższa niż w przypadku pomiarów impedancyjnych.

### ***Badanie mechanizmów transportu oraz lokalnego otoczenia kationów w związkach zawierających tlenek bizmutu***

Po powrocie ze stażu prowadziłem badania rozpoczęte na Politechnice Warszawskiej jeszcze w 2005 roku, dotyczące poznania mechanizmów transportu jonowego w ceramicznych przewodnikach jonowych. W szczególności zajmowałem się przewodnikami o strukturze regularnej typu fluorytu otrzymywanymi poprzez domieszkowanie tlenku bizmutu tlenkami różnych metali. Oprócz eksperymentalnych metod badawczych takich jak spektroskopia impedancyjna, analizy termiczna (DTA i TGA) czy też dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego i neutronów stosowano również metody modelowania komputerowego, tak aby opisać strukturę defektową i jej wpływ na właściwości fizyczne badanych związków. W tym kontekście szczególnie istotne wydają się wyniki analizy dyfrakcji neutronów z wykorzystaniem metody RMC oraz modelowania *ab initio*. Wpływ lokalnego otoczenia kationów na właściwości fizyczne badanych przewodników jonowych opisany został w dziesięciu artykułach naukowych [H1-H10], które stanowią cykl publikacji będący moją rozprawą habilitacyjną. Najważniejsze wyniki przeprowadzonych badań opisane zostały w punkcie 1 niniejszego autoreferatu.

### ***Wyznaczanie udziału składowej jonowej w przewodnictwie całkowitym tlenków zawierających tlenek bizmutu***

Badane przeze mnie przewodniki jonów tlenu budzą zainteresowanie ze względu na bardzo wysokie przewodnictwo i w konsekwencji potencjalne zastosowanie w elektrochemicznych urządzeniach, takich jak ogniwa paliwowe czy też pompy tlenowe. W zależności od zastosowań wymagane jest czysto jonowe albo mieszane jonowo - elektronowe przewodnictwo elektrolitu stanowiącego kluczowy element urządzeń elektrochemicznych. Możliwość dokładnego wyznaczenia składowej jonowej i elektronowej przewodnictwa całkowitego (liczby przenoszenia) ma więc kluczowe znaczenie. W ostatnich latach uczestniczyłem w opracowaniu nowej metody pomiarów składowej jonowej i elektronowej, która umożliwiłaby uwzględnienie i skompensowanie niekorzystnych efektów polaryzacyjnych, szczególnie istotnych w przypadku próbek zawierających tlenek bizmutu. Klasyczna metoda pomiaru liczb przenoszenia za pomocą siły elektromotorycznej w ogniwie stężeniowym została zmodyfikowana poprzez dołączenie do układu zewnętrznego źródła napięciowego. Analizując wartość prądu płynącego przez próbkę przy różnych wartościach napięcia zewnętrznego źródła oraz uwzględniając opór całkowity próbki wyznaczony za pomocą spektroskopii impedancyjnej, możliwe jest określenie impedancji jonowej i

elektronowej badanej próbki, a także impedancji związanej ze zjawiskami polaryzacyjnymi na powierzchni elektrod [18]. Wyniki, uzyskane powyższą metodą dla różnych związków o strukturze regularnej typu fluorytu opartych na tlenku bizmutu [18–22], pokazują dominujące przewodnictwo jonowe badanych materiałów w zakresie temperatur dostępnych dla stosowanej metody (500 - 800°C). Udział składowej elektronowej często wzrasta w niższych temperaturach około 500 - 600°C, jednakże uzyskane wyniki wskazują, że odbywa się to raczej w wyniku spadku przewodnictwa jonowego a nie wzrostu przewodnictwa elektronowego. Spadek przewodności jonowej w temperaturach około 500 - 600°C wydaje się korelować ze zmianami stechiometrii tlenowej badanych związków odwzorowanych w zmianach masy badanych związków [22]. Obecnie prowadzę intensywne badania zarówno eksperymentalne (pomiarы przewodności w atmosferach o kontrolowanym ciśnieniu parcjalnym tlenu) jak i modelowania komputerowego mające na celu poznanie natury przewodnictwa elektronowego a także wpływu niestechiometrii tlenowej na przewodność jonową badanych związków zawierających tlenek bizmutu.

### ***Otrzymywanie nowych przewodników jonów tlenu zawierających tlenek bizmutu i badanie ich stabilności***

Wyniki badań przedstawione w cyklu publikacji pokazują, że w podsieci tlenowej badanych związków zawierających tlenek bizmutu w temperaturach pośrednich, około 400 - 600°C, następuje redystrybucja obsadzeń położeń tlenowych, znajdująca odzwierciedlenie także w zmianach energii aktywacji przewodnictwa jonowego. Wykazane zostało również, że długotrwałe wygrzewanie badanych związków w pośrednich temperaturach (np. 550°C dla związku  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{6.6}$ ) także prowadzi do zmian w podsieci tlenowej [23]. Badania stabilności prowadzone były przeze mnie dla różnych przewodników jonów tlenu, zarówno tych o strukturze fluorytu jak i tych o warstwowej strukturze typu BIMEVOX-u. Przewodność elektryczna oraz struktura krystaliczna monitorowane były podczas długotrwałego wygrzewania w ustalonych temperaturach. Stwierdzono zależność pomiędzy stałymi czasowymi opisującymi spadek przewodności a także stałymi czasowymi opisującymi zmiany stałych sieciowych badanych materiałów.

Wysokie wartości przewodności jonowej uzyskuje się nie tylko dla związków charakteryzujących się regularną strukturą typu  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ale także dla innych związków posiadających często złożoną budowę krystaliczną (na przykład BIMEVOX-y). Poszukując nowych przewodników jonów tlenu otrzymywane są niejednokrotnie układy wielofazowe, czy też związki o nowej nieznannej strukturze. Prowadzone przeze mnie badania mają również na celu opisanie struktury i przewodnictwa elektrycznego takich nowych przewodników [20,24–27].

### **2.3 Przyszłe cele badawcze**

Obecnie prowadzę badania dotyczące wpływu ciśnienia parcjalnego tlenu w atmosferze pomiarowej na właściwości strukturalne i elektryczne badanych przewodników jonów tlenu. W wyniku realizacji grantu badawczego NCN (UMO-2012/05/E/ST3/02767) przygotowano zostały stanowiska pomiarowe umożliwiające przeprowadzenie pomiarów spektroskopii impedancyjnej oraz dyfrakcji rentgenowskiej w atmosferze gazów o zadanym ciśnieniu parcjalnemu tlenu. W szczególności chciałbym na podstawie przeprowadzonych pomiarów uzyskać informacje dotyczące przewodnictwa elektronowego i jego powiązania ze stechiometrią tlenową badanych związków. Jednocześnie rozpocząłem już badania metodą modelowania komputerowego dla niestechiometrycznego tlenku bizmutowo-tytanowego ( $\text{Bi}_3\text{YO}_{6-\delta}$ ) mające na celu wyjaśnienie wpływu dodatkowych wakancji tlenowych na dynamikę jonów tlenu oraz strukturę elektronową.

W przyszłości podejmę również próbę otrzymania ogniwa lub półogniwa, którego kluczowym elementem będzie przewodnik jonów tlenu oparty na tlenku bizmutu. Elektroda w takim urządzeniu elektrochemicznym mogłaby być także taki związek z układu tlenków  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MeO}$ , który charakteryzuje się znacznym przewodnictwem elektronowym, lub też materiał kompozytowy powstały w wyniku zmieszania przewodnika elektronowego z przewodnikiem jonowym zawierającym tlenek bizmutu. Rozpocząłem już próby otrzymania takiego kompozytowego przewodnika jonowo – elektronowego.

### **3 Dorobek naukowy**

#### **Publikacje naukowe**

(stan na dzień 22.11.2014 zgodnie z bazą Web of Science)

- Całkowita liczba publikacji: **36**
  - Przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora: **10**
  - Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora: **26**
- Współczynnik oddziaływania IF publikacji : **81,61**  
(wg. Journal Citation Reports wg. roku opublikowania)
- Cytowania: **286** (225 bez autocytowań)
- Indeks Hirscha: **10**

#### **Lista publikacji**

Listę wszystkich publikacji, wraz z zaznaczonym udziałem merytorycznym i procentowym habilitanta przedstawiono w Załączniku 5.

#### **Prezentacje konferencyjne**

Listę prezentacji konferencyjnych przedstawiono w Załączniku 5.

#### **Recenzje artykułów naukowych**

Solid State Ionics, Journal of Alloys and Compounds

### **Projekty badawcze**

- Grant NCN; UMO-2012/05/E/ST3/02767 w konkursie SONATA BIS pt "Wpływ uporządkowania struktury na transport jonów i elektronów w układach tlenków zawierających tlenek bizmutu"; 2012; kierownik
- Grant NCN; N N507 278336; 2783/B/T02/2009/36; "Wyznaczanie składowej jonowej i elektronowej przewodnictwa elektrycznego przewodników jonów tlenu"; 2009; wykonawca;
- Grant Promotorski KBN „Strukturalne i elektryczne właściwości związków układu  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2$ ”; główny wykonawca; 2003;
- Grant Dziekański, Wydział Fizyki, Politechnika Warszawska „Badanie właściwości reologicznych elektrolitów polimerowych kompleksu PEO6:LiTFSI” 2011; kierownik
- Grant NCBiR, DKO/PL-TW1/6/2013, Polsko-Tajwański Konkurs na Wspólne Projekty Badawcze, “Novel Low-Polarization Composite Cathode for Solid Oxide Fuel Cell Application”; 2013; główny wykonawca

### **Staż naukowe**

- Niemcy, Uniwersytet w Muenster; staż podoktorski; badania dynamiki jonów, pomiary reologiczne w szerokim zakresie częstotliwości; XI.2005 – III.2008
- Francja, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille; staż naukowo-badawczy, 4 tygodnie; pomiary przepuszczalności jonów tlenu; 2005
- Anglia, laboratorium Rutherford-Appleton; kilka kilkudniowych wyjazdów, pomiary rozpraszania neutronów; 2000 - 2013
- Niemcy, Uniwersytet w Muenster; staż naukowo-badawczy, 3 tygodnie; pomiary reologiczne polimerów; 2011
- Anglia, Queen Mary University of London; staż naukowo-badawczy, 2 miesiące; zaawansowana analiza danych dyfrakcyjnych; 2013

### **Współpraca z jednostkami naukowymi i przemysłem**

- dr inż. Marcin Hołdyński, Instytutu Chemii Fizycznej PAN - charakteryzacja powierzchni przewodników jonów tlenu, badania XPS
- dr inż. Michał Struzik, Instytut Energetyki - Badania elektryczne przewodników jonowych
- dr Isaac Abrahams, Queen Mary University of London, Wielka Brytania - badania rozpraszania neutronów, analiza danych dyfrakcyjnych
- prof. Klaus Funke, Uniwersytet w Muenster, Niemcy – badania reologiczne oraz impedancyjne przewodników jonowych
- prof. Kuan-Zong Fung, National Cheng Kung University, Tainan, Tajwan - kompozytowe katody do tlenkowych ogniw paliwowych

## **Nagrody i wyróżnienia**

- 2000 - Stypendium Promocyjne FIATA za najlepszą pracę magisterską
- 2005 - Nagroda Rektora Politechniki Warszawskiej za najlepszą pracę doktorską
- 2006 - Minister Nauki i Szkolnictwa Wyższego; „Nagroda zespołowa ministra za współautorstwo cyklu prac dotyczących właściwości fizycznych materiałów do zastosowania w ogniwach paliwowych i bateriach litowych”
- 2009 - Zespołowa Nagroda I Stopnia JM Rektora Politechniki Warszawskiej za osiągnięcia naukowe w latach 2006-2008
- 2011 - Zespołowa Nagroda I Stopnia JM Rektora Politechniki Warszawskiej za osiągnięcia naukowe w latach 2009-2010
- 2013 - Zespołowa Nagroda I Stopnia JM Rektora Politechniki Warszawskiej za osiągnięcia naukowe w latach 2011-2012
- 2013 – Stypendium Wyjazdowe Centrum Studiów Zaawansowanych PW

## **Opieka naukowa nad doktorantami**

Jestem opiekunem pomocniczym w przewodzie doktorskim mgr inż. Marcina Kryńskiego (4 rok studiów), Wydział Fizyki, Politechnika Warszawska, tytuł otwartego przewodu „Badania metodą funkcjonału gęstości struktury oraz dyfuzji tlenu w materiałach typu  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ”.

## **Bibliografia**

- [1] T. Takahashi, H. Iwahara, Mater. Res. Bull. 13 (1978) 1447.
- [2] C.D. Ling, S. Schmid, P.E.R. Blanchard, V. Petříček, G.J. McIntyre, N. Sharma, A. Maljuk, A.A. Yaremchenko, V. V. Kharton, M. Gutmann, R.L. Withers, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 6477.
- [3] P. Shuk, H.-D. Wiemhöfer, U. Guth, W. Goepel, M. Greenblatt, Solid State Ionics 89 (1996) 179.
- [4] W. Zhou, D.A. Jefferson, J.M. Thomas, Proc. R. Soc. London . Ser. A 406 (1986) 173.
- [5] I. Abrahams, A.J. Bush, S.C.M. Chan, F. Krok, W. Wrobel, J. Mater. Chem. 11 (2001) 1715.
- [6] F. Krok, I. Abrahams, W. Wrobel, S.C.M. Chan, M. Malys, W. Bogusz, J.R. Dygas, Solid State Ionics 154-155 (2002) 511.
- [7] M. Malys, F. Krok, I. Abrahams, W. Wrobel, A. Kozanecka, J.L. Nowinski, W. Bogusz, J.R. Dygas, Phys. Status Solidi 198 (2003) 357.
- [8] I. Abrahams, F. Krok, M. Malys, W. Wrobel, S.C.M. Chan, W. Bogusz, J.R. Dygas, Solid State Ionics 157 (2003) 155.
- [9] W. Wrobel, I. Abrahams, F. Krok, A. Kozanecka, M. Malys, W. Bogusz, J.R. Dygas, Solid State Ionics 175 (2004) 425.
- [10] F. Krok, I. Abrahams, W. Wrobel, S.C.M. Chan, A. Kozanecka, T. Ossowski, J.R. Dygas, Solid State Ionics 175 (2004) 335.



- [11] J. DYGAS, M. MALYS, F. KROK, W. WROBEL, A. KOZANECKA, I. ABRAHAMS, *Solid State Ionics* 176 (2005) 2085.
- [12] I. Abrahams, F. Krok, M. Malys, W. Wrobel, *Solid State Ionics* 176 (2005) 2053.
- [13] W. WROBEL, I. ABRAHAMS, F. KROK, A. KOZANECKA, S. CHAN, M. MALYS, W. BOGUSZ, J. DYGAS, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1731.
- [14] A. Twarog, R. Bacewicz, A. Kozanecka, W. Wrobel, F. Krok, I. Abrahams, *Phys. Scr.* T115 (2005) 318.
- [15] A. SANTIĆ, W. Wrobel, M. Mutke, R.D. Banhatti, K. Funke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 5930.
- [16] K. FUNKE, M. MUTKE, A. ŠANTIĆ, R.D. BANHATTI, W. WROBEL, *Electrochemistry* 77 (2009) 573.
- [17] K. Funke, R.D. Banhatti, D.M. Laughman, L.G. Badr, M. Mutke, A. Santic, W. Wrobel, E.M. Fellberg, C. Biermann, *Zeitschrift Für Phys. Chemie* 224 (2010) 1891.
- [18] M. Malys, J.R. Dygas, M. Holdynski, A. Borowska-Centkowska, W. Wrobel, M. Marzantowicz, *Solid State Ionics* 225 (2012) 493.
- [19] M. Malys, M. Holdynski, F. Krok, W. Wrobel, J.R. Dygas, C. Pirovano, R.-N. Vannier, E. Capoen, I. Abrahams, *J. Power Sources* 194 (2009) 16.
- [20] M. Struzik, M. Malys, W. Wrobel, I. Abrahams, F. Krok, J.R. Dygas, *Solid State Ionics* 202 (2011) 22.
- [21] M. Leszczynska, X. Liu, W. Wrobel, M. Malys, J.R. Dygas, S.T. Norberg, S. Hull, F. Krok, I. Abrahams, *Solid State Ionics* (2014).
- [22] A. Borowska-Centkowska, X. Liu, M. Holdynski, M. Malys, S. Hull, F. Krok, W. Wrobel, I. Abrahams, *Solid State Ionics* 254 (2014) 59.
- [23] I. Abrahams, F. Krok, A. Kozanecka-Szmigiel, W. Wrobel, S.C.M. Chan, J.R. Dygas, *J. Power Sources* 173 (2007) 788.
- [24] W. Wrobel, F. Krok, I. Abrahams, A. Kozanecka-Szmigiel, M. Malys, S.C.M. Chan, J.R. Dygas, *Mater. Sci.* 24 (2006) 23.
- [25] A. Borowska-Centkowska, F. Krok, I. Abrahams, W. Wrobel, *Solid State Ionics* 203 (2011) 22.
- [26] A. Borowska-Centkowska, F. Krok, I. Abrahams, W. Wrobel, J.R. Dygas, S. Hull, *Solid State Ionics* 202 (2011) 14.
- [27] M. Malys, I. Abrahams, F. Krok, W. Wrobel, J.R. Dygas, *Solid State Ionics* 179 (2008) 82.

