



Wydział Fizyki

POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

Autoreferat

związany z ubieganiem się o stopień doktora habilitowanego

dr inż. Tomasz Karol Pietrzak

Spis treści

1. Imię i nazwisko	3
2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe	3
3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	3
4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy	4
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego	4
4.2. Spis publikacji wchodzących w skład osiągnięcia	4
4.3. Wprowadzenie	5
4.4. Mechanizm transportu małych polaronów w szklach zawierających tlenki metali przejściowych – teoria Motta	8
4.5. Motywacja	11
4.6. Przegląd związków zbadanych w ramach niniejszego wniosku habilitacyjnego	12
4.7. Nanokrystalizacja szkieł o mieszanym przewodnictwie elektronowo-jonowym	13
4.7.1. Szkła wanadanowe	13
4.7.2. Szkła fosforanowe – $\text{LiFe}_{1-5x/2}\text{V}_x\text{PO}_4$	16
4.7.3. Szkła fosforanowe – $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	21
4.7.4. Szkła fosforanowe – $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	23
4.7.5. Szkła fosforanowe – $\text{Na}_2\text{M}_3(\text{PO}_4)_3$	25
4.8. Analiza termiczna szkieł zawierających tlenki metali przejściowych	27
4.9. Szklisty i nanokrystaliczny tlenek bizmutu – przewodnik jonowy	29
4.10. Oprogramowanie do pomiarów metodą spektroskopii impedancyjnej	32
4.11. Podsumowanie i wnioski	34
5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej	36
6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę	37
6.1. Opieka naukowa nad doktorantami w charakterze opiekuna naukowego lub promotora pomocniczego	37
6.2. Opieka naukowa nad studentami	37
6.3. Opieka nad indywidualnymi programami studiowania (IPS) / indywidualna opieka naukowa (ION)	37
6.4. Podręczniki i zbiory zadań	37
6.5. Prowadzone zajęcia dydaktyczne	37
6.6. Inne	38
7. Inne osiągnięcia i nagrody	38
7.1. Nagrody naukowe	38
7.2. Nagrody dydaktyczne	38
7.3. Inne	39
Literatura	40

1. Imię i nazwisko

Tomasz Karol Pietrzak

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

Okres kształcenia: 10/2008 – 09/2012

Stopień naukowy: doktor nauk fizycznych

Dyscyplina: nauki fizyczne

Uczelnia: Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej

Tytuł rozprawy: *Nowe nanomateriały oparte na szklach wanadanowo-fosforanowych i żelazowo-fosforanowych*

Okres kształcenia: 10/2004 – 09/2008

Tytuł zawodowy: magister inżynier

Kierunek/specjalność: fizyka techniczna / fizyka ciała stałego

Uczelnia: Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

Okres: 02/2013 – obecnie

Stanowisko: adiunkt

Jednostka: Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej

Okres: 02/2009 – 02/2013

Stanowisko: asystent

Jednostka: Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Wpływ termicznej nanokrystalizacji wybranych szkieł tlenkowych na ich właściwości fizyczne

4.2. Spis publikacji wchodzących w skład osiągnięcia

- [H1] T.K. Pietrzak[@], W.K. Zajkowska, M. Wasiucionek, J.E. Garbarczyk: *Observation of the metal-insulator transition of VO₂ in glasses and nanomaterials of MV₂O₅-P₂O₅ system (M = Li, Na, Mg)*. **Solid State Ionics** 322 (2018) 11–17.
- [H2] J.E. Garbarczyk[@], T.K. Pietrzak, M. Wasiucionek, A. Kaleta, A. Dorau, J.L. Nowiński: *High electronic conductivity in nanostructured materials based on lithium-iron-vanadate-phosphate glasses*. **Solid State Ionics** 272 (2015) 53–59.
- [H3] T.K. Pietrzak, M. Wasiucionek, P.P. Michalski, A. Kaleta, J.E. Garbarczyk[@]: *Highly conductive cathode materials for Li-ion batteries prepared by thermal nanocrystallization of selected oxide glasses*. **Materials Science and Engineering B** 213 (2016) 140–147.
- [H4] T.K. Pietrzak[@], P.P. Michalski, P.E. Kruk, W. Ślubowska, K. Szlachta, P. Duda, J.L. Nowiński, M. Wasiucionek, J.E. Garbarczyk: *Nature of electronic conductivity in olivine-like glasses and nanomaterials of Li₂O-FeO-V₂O₅-P₂O₅ system*. **Solid State Ionics** 302 (2017) 45–48.
- [H5] T.K. Pietrzak[@], P.P. Michalski, M. Wasiucionek, J.E. Garbarczyk: *Synthesis of nanostructured Li₃Me₂(PO₄)₂F₃ glass-ceramics (Me = V, Fe, Ti)*. **Solid State Ionics** 288 (2016) 193–198.
- [H6] T.K. Pietrzak, P.E. Kruk-Fura, P.J. Mikołajczuk, J.E. Garbarczyk[@]: *Syntheses and nanocrystallization of NaF-M₂O₃-P₂O₅ NASICON-like phosphate glasses (M = V, Ti, Fe)*. **International Journal of Applied Glass Science** 11 (2020) 87–96.
- [H7] A.E. Chamryga, M. Nowagiel, T.K. Pietrzak[@]: *Syntheses and nanocrystallization of Na₂O-M₂O₃-P₂O₅ alluaudite-like phosphate glasses (M = V, Fe, Mn)*. **Journal of Non-Crystalline Solids** 526 (2019) 119721.
- [H8] P.P. Michalski, T.K. Pietrzak[@], J.L. Nowiński, M. Wasiucionek, J.E. Garbarczyk: *Dependence of a glass transition temperature on a heating rate in DTA experiments for glasses containing transition metal oxides*. **Journal of Non-Crystalline Solids** 443 (2016) 155–161.
- [H9] T.K. Pietrzak, J.E. Garbarczyk, M. Wasiucionek[@]: *Stabilization of the delta-Bi₂O₃-like structure down to room temperature by thermal nanocrystallization of bismuth oxide-based glasses*. **Solid State Ionics** 323 (2018) 78–84.
- [H10] T.K. Pietrzak[@]: *Multi-device software for impedance spectroscopy measurements with stabilization in low and high temperature ranges working under Linux environment*. **Ionics** 25 (2019) 2445–2452.

@ – autor korespondujący

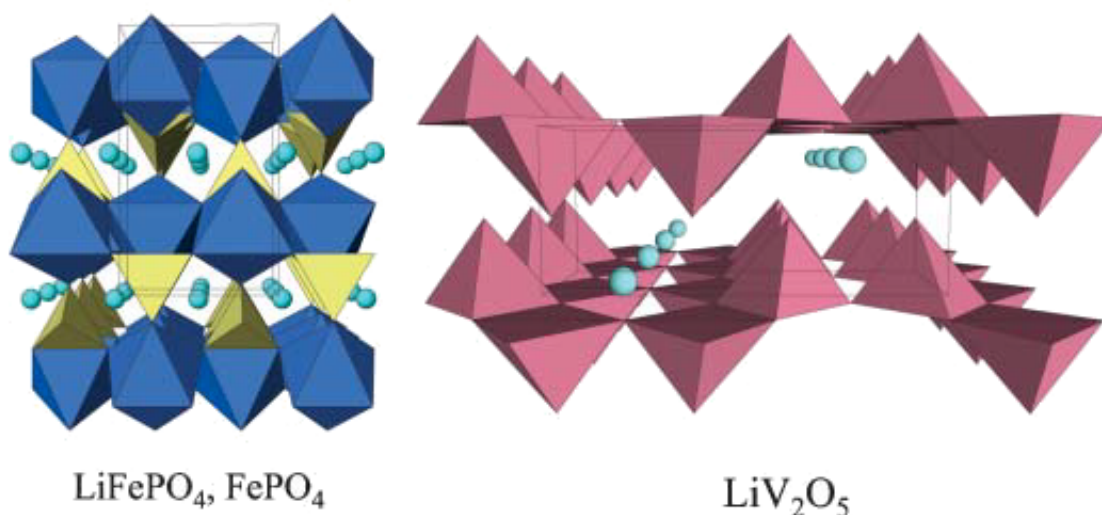
Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników

4.3. Wprowadzenie

Duże zainteresowanie nowymi materiałami przewodzącymi elektronowo, jonowo lub elektronowo-jonowo jest podyktowane, między innymi, ich potencjalnym zastosowaniem w bateriach wielokrotnego ładowania (*Li-ion battery* – LIB oraz *Na-ion battery* – NIB) oraz ogniwach paliwowych (np. SOFC – ang. *solid oxide fuel cells*). Wiele materiałów elektrodowych lub elektrolitów stałych wykazuje zadowalające parametry elektrochemiczne, ale niedostateczną stabilność termiczną lub niską przewodność elektryczną. Wymienione wady są głównymi czynnikami opóźniającymi wdrażanie nowych materiałów do masowej produkcji.

W znacznej większości opublikowanych prac dotyczących optymalizacji właściwości elektrycznych nowych materiałów elektrodowych, niską przewodność materiału podwyższano do akceptowalnych praktycznie wartości poprzez dodawanie różnych form węgla do sproszkowanego materiału aktywnego lub poprzez pokrywanie nanoskopowych ziaren tego materiału cienkimi warstwami węgla. Ta strategia ma, obok niewątpliwych i sprawdzonych zalet, także poważne wady: konieczność wprowadzenia dodatku obcej substancji (węgla) czy niepewność co do jej dystrybucji w finalnym kompozycie. Obok tej – wciąż dominującej – strategii są możliwe także inne drogi prowadzące do znacznego wzrostu przewodności materiału elektrodowego. Jedną z nich jest, wybrana przeze mnie, termiczna nanokrystalizacja szklistych odpowiedników znanych krystalicznych związków mogących służyć jako materiały katodowe w bateriach Li-ion lub Na-ion, a może także M-ion, gdzie $M = \text{Mg, Zn, ...}$. Zaletami tego podejścia są: brak obcych domieszek, elastyczność składu wytwarzanych materiałów, nieskomplikowany i skalowalny proces technologiczny oraz możliwość kontrolowanego wytwarzania szklisto-krystalicznych materiałów o rozmiarach ziaren z zakresu nanoskopowego. Badania nad tymi zagadnieniami rozpocząłem na etapie mojej pracy doktorskiej [1], w której wykazałem, że odpowiednio prowadzona nanokrystalizacja szkielek układów $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ [2, 3] i $\text{Li}_2\text{O-FeO-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ [4] (odpowiedników krystalicznych V_2O_5 i LiFePO_4) prowadzi do znacznego wzrostu ich przewodności. Zarówno w rozprawie doktorskiej, jak i opublikowanych w związku z nią artykułach naukowych wykazano, że istnieje silna współzależność między strukturą i mikrostrukturą końcowych nanomateriałów a ich przewodnością elektryczną. Po doktoracie postanowiłem kontynuować badania w tym kierunku, znacznie rozszerzając zarówno grupę materiałów, jak i wachlarz stosowanych metod badawczych. Badania te miały, i nadal mają na celu, stwierdzenie uniwersalności (zakresu stosowalności) metody nanokrystalizacji oraz przedstawienie przekonujących argumentów eksperymentalnych za przedstawionym mechanizmem transportu ładunku elektrycznego w otrzymanych nanokompozytach.

Do badań wybrano ww. materiały, gdyż jest bogaty materiał badawczy (teoretyczny, eksperymentalny, modelowy) dotyczący aspektów strukturalnych i transportowych krystalicznych form tych związków: V_2O_5 oraz tzw. fosfooliwinów FePO_4 / LiFePO_4 (rys. 1) – które wykazują zdolność odwracalnej interkalacji/deinterkalacji jonów litu. Struktura krystaliczna pięciotlenku wanadu jest dobrze znana. Składa się z warstw tworzonych przez połączone wierzchołkami piramidy VO_5 [5]. Jony litu mogą być wprowadzane w dwuwymiarowy obszar pomiędzy warstwami. Struktura krystaliczna LiFePO_4 (tzw. tryfilitu) składa się z tetraedrów PO_4 i oktaedrów FeO_6 [6]. Ruch jonów litu odbywa się w jednowymiarowych kanałach pomiędzy ww. jednostkami strukturalnymi. Wyprowadzenie (deinterkalacja) jonów litu prowadzi do otrzymania tzw. heterozytu FePO_4 posiadającego ten sam szkielec, a różniącego się jedynie nieznacz-

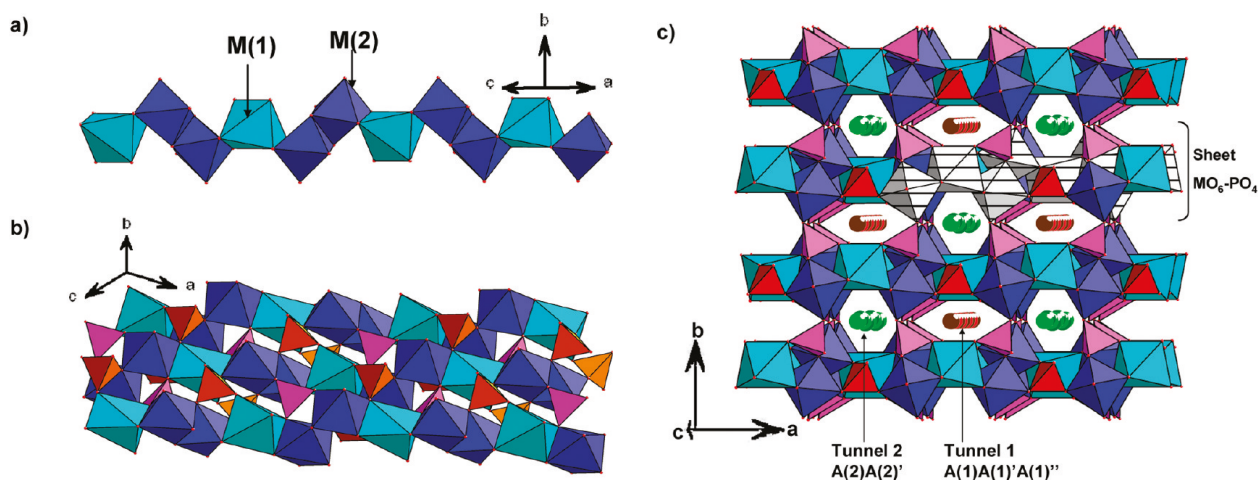


Rys. 1. Struktura krystaliczna $\text{LiFePO}_4 / \text{FePO}_4$ oraz LiV_2O_5 . Tetraedry PO_4 – kolor złoty, oktaedry FeO_6 – niebieski, piramidy VO_5 – różowy, jony litu – seledynowy. Na podstawie ref. [7].

nie stałymi sieci. Fosforan litowo-żelazowy spotkał się z olbrzymim zainteresowaniem środowiska elektrochemicznego, ponieważ jest przyjazny środowisku, tani w produkcji i wykazuje wysoką teoretyczną pojemność grawimetryczną (170 mAh/g) w porównaniu ze stosowanymi komercyjnie materiałami katodowymi, jak np. LiCoO_2 (165 mAh/g [8]). Niska przewodność elektronowo-jonowa – która stanowi jego główną wadę – była zwykle poprawiana dzięki zastosowaniu dodatków węgla w różnej postaci [9]. Wśród tysięcy publikacji naukowych na temat właściwości fizycznych i chemicznych LiFePO_4 , najważniejsze konkluzje zostały zawarte w kilku publikacjach przeglądowych, np. [10, 11].

Baterie sodowe (NIBs) stanowią poważną alternatywę dla baterii litowych (LIB), szczególnie w zastosowaniu stacjonarnych (duże magazyny energii), m.in. ze względu na o wiele większą dostępność sodu na Ziemi i niższe koszty produkcji. Mimo iż wiele materiałów do baterii *Li-ion* posiada swoje izostrukturnalne odpowiedniki wśród przewodników jonów sodu, podstawianie litu sodem nie jest trywialnym zagadnieniem i wymaga wielu nowych badań naukowych oraz dostosowania procedur technologicznych. Moje zainteresowanie tematyką materiałów katodowych do baterii sodowych zapoczątkowane zostało podczas stażu naukowego w grupie prof. Gerbranda Cedera w Massachusetts Institute of Technology (MIT) na przełomie 2013/2014 [12].

Niedawno rozpocząłem własne badania szkieletów i nanomateriałów o strukturze typu NASICON-u i alluaudytu (ang. *alluaudite*). Pierwsza ze wspomnianych rodzin związków jest opisywana wzorem ogólnym $\text{Na}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, gdzie $\text{M} = \text{Zr}, \text{Al}, \text{V}, \text{Fe}, \text{Ti}$. Składy z $\text{M} = \text{Zr}, \text{Al}$ znane są jako bardzo dobre przewodniki jonów Na^+ [13]. Składy z $\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Ti}$ zachowują szkieletową strukturę NASICON-u, będąc jednocześnie mieszanymi przewodnikami elektronowo-jonowymi, w których transport elektronowy zachodzi na drodze hoppingu. Zatem materiały z rodziny NASICON-ów mogą być użyte zarówno jako katody jak i elektrolity w bateriach sodowych. Stąd narodziła się koncepcja baterii na ciele stałym (*all-solid-state*). Zgodnie z nią, katodę i anodę takiej baterii stanowiłyby przewodniki mieszane (elektronowo-jonowe), a elektrolit — przewodnik czysto jonowy. Ostatnio także zainteresowanie polikrystalicznym $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (lub izostrukturnalnymi odpowiednikami) [14] wzrosło. Związki z tej grupy mają strukturę te-



Rys. 2. (a) Budowa łańcucha złożonego z oktaedrów o różnych położeniach M(1) oraz M(2). (b) Widok warstwy złożonej z oktaedrów MO₆ oraz tetraedrów PO₄. (c) Widok struktury alluaudyty w płaszczyźnie *ab*. Na podstawie ref. [18].

tragonalną opisaną grupą przestrzenną P4₂/mnm. W tej podgrupie materiałów jedna grupa fosforanowa zostaje zastąpiona jonami fluoru. Prowadzi to do zmniejszenia masy molowej oraz podwyższenia potencjału takiego materiału katodowego. Należy podkreślić, że o ile polikrystaliczne materiały z rodziny NASICON-ów zbadane zostały już dość dokładnie, o tyle znacznie mniej uwagi poświęcono ich szklistym odpowiednikom, zwanym czasami NASIGLASS [15].

Alluaudyty są związkami znacznie słabiej zbadanymi i opisanymi w literaturze niż związki o strukturze NASICON-u. Pierwsze doniesienia o strukturze alluaudyty pochodzą od Fishera z pracy z 1955 r. [16], które zostały potem uzupełnione o określenie idealnego składu alluaudyty — A_xM₃(PO₄)₃, gdzie A = Na, Li, Ca etc., M = Fe, Mn, V etc., 0 ≤ x ≤ 4. Tylko niektóre z możliwych składów zostały zsyntetyzowane w formie polikrystalicznej i zbadane. Obecność zarówno metalu przejściowego jak i jonów Na⁺ sprawia, że są one mieszanymi przewodnikami elektronowo-jonowymi. Aktualna wiedza o strukturze alluaudyty pochodzi z pracy Haterta [17]. Związek typu alluaudyty o wzorze ogólnym Na_xMnFe₂(PO₄)₃ (rys. 2) stał się, ze względu na jego dużą teoretyczną pojemność grawimetryczną zbliżoną do 170 mAh/g (podczas pracy w zakresie między 0 ≤ x ≤ 2), przedmiotem badań prof. Delmasa [18]. Ponieważ wyniki wstępnych badań właściwości elektrochemicznych polikrystalicznych związków tego szeregu okazały się niezadowolające, Delmas konkludował, iż warto podążać w kierunku nanomateriałów o tym samym składzie [18]. W ostatniej dekadzie zainteresowanie alluaudydami ożyło na nowo, niemniej ciągle trudno je porównywać w kontekście liczby publikacji z tak popularnym materiałem katodowym do *Li-ion*, jak LiFePO₄. Dzięki temu jest duże pole do prowadzenia nowatorskich prac w tym zakresie. Wg mojego stanu wiedzy, do tej pory nikomu nie udało się otrzymać szklistych odpowiedników alluaudyty.

Termicznej nanokrystalizacji może podlegać wiele różnych typów szkieł. Technika ta jest szeroko stosowana w przypadku magnetycznych szkieł metalicznych [19], np. aby poprawić ich właściwości mechaniczne przy jednoczesnym zachowaniu właściwości miękkich magnetyków. Zalety tej metody są nie do przecenienia także w przypadku szkieł tlenkowych. Adams [20] opublikował w 1994 r. doniesienia nt. znacznego wzrostu jonowej przewodności elektrycznej w szklach układu AgI–Ag₂O–V₂O₅ na skutek ich wygrzewania do temperatury wyższej niż temperatura przejścia szklistego. Podobny efekt zaobserwował później zespół prof. Garbarczy-

ka w szklach układu $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ wykazujących mieszane przewodnictwo elektronowo-jonowe [21]. Stąd narodziła się koncepcja zwiększania przewodności elektrycznej materiałów katodowych baterii litowo-jonowych poprzez nanokrystalizację.

Proces nanokrystalizacji poprzedza synteza szklistych odpowiedników interesujących nas materiałów, metodą szybkiego chłodzenia (*melt-quenching* lub *twin-rollers*). Następnie próbki są podgrzewane do temperatury zbliżonej do początku krystalizacji. W optymalnych warunkach termicznych, w materiale wytrąca się duża liczba bardzo małych (nanometrycznych) krystalitów. Ta unikalna mikrostruktura – jak zostanie to dokładniej opisane w dalszej części niniejszego przewodnika – może mieć znaczący (w większości przypadków: pozytywny) wpływ na właściwości elektryczne i stabilność termiczną tych materiałów. Ogromną zaletą omawianej techniki, w odniesieniu do potencjalnych materiałów elektrodowych będących przedmiotem niniejszej pracy, jest brak konieczności użycia dodatku węgla, który zwykle stosuje się do zwiększania przewodności elektrycznej materiałów katodowych [9]. Dodatek węgla w wielu przypadkach prowadzi do wyraźnego spadku pojemności grawimetrycznej i wolumetrycznej otrzymanej katody.

4.4. Mechanizm transportu małych polaronów w szklach zawierających tlenki metali przejściowych – teoria Motta

Większość badanych przeze mnie szkieł i nanomateriałów wykazuje przewodność elektryczną bądź czysto elektronową, bądź mieszaną elektronowo-jonową, ale zdominowaną przez składową elektronową. Transport elektronów w tych materiałach odbywa się na zdecydowanie innej zasadzie niż w metalach czy typowych półprzewodnikach, gdzie dominuje transport pasmowy: zdelokalizowane elektrony poruszają się paśmie przewodnictwa a zdelokalizowane dziury – w paśmie walencyjnym.

W badanych przez mnie materiałach, zawierających jony metali przejściowych na różnych stopniach utlenienia, transport ładunku odbywa się zgodnie z mechanizmem hoppingowym. Zlokalizowane elektrony o energiach w pobliżu poziomu Fermiego mogą przemieszczać się przeskakując między centrami hoppingu zlokalizowanymi na jonach metalu przejściowego o różnym stopniu utlenienia (np. V^{4+} i V^{5+} czy Fe^{2+} i Fe^{3+}). Zlokalizowanemu na danym centrum hoppingu elektronowi może towarzyszyć lokalne odkształcenie sieci krystalicznej. Mówimy wówczas o małym polaronie, który także może przemieszczać się na zasadzie hoppingu. Spójną teorię dotyczącą mechanizmu hoppingowego w materiałach amorficznych sformułował sir Nevill Mott [22, 23]. Do dziś ta teoria jest główną podstawą rozważań nt. transportu ładunku elektrycznego w wielu przewodzących szklach. Należy przy tym wspomnieć, że obok teorii Motta istnieje jeszcze kilka innych modeli, m.in. model Schnakenberga.

Zgodnie z modelem Motta przewodnictwa elektronowego (polaronowego), wartość przewodności zależna jest od kilku czynników:

1. $\nu = \nu_{el} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$ – częstotliwości prób przeskoków,
2. $P_1 = c(1 - c)$ – prawdopodobieństwa związanego ze względną koncentracją centrów hoppingowych,
3. $P_2 \propto |\psi|^2 = \exp(-2\alpha R)$ – prawdopodobieństwa związanego z zanikiem funkcji falowej elektronu.

Wartość przewodności wg teorii Motta [22] jest opisana następującym wzorem :

$$\sigma = \nu_{el} c(1 - c) \cdot \frac{e^2}{R k_B T} \cdot \exp(-2\alpha R) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1)$$

gdzie R jest średnią odległością między centrami hoppingu, $v_{el} = \frac{\hbar}{m_e R^2}$, α jest stałą zaniku funkcji falowej elektronu, c jest względną koncentracją obsadzonych centrów hoppingu (np. $c = \frac{[V^{4+}]}{[V^{4+}] + [V^{5+}]}$ w przypadku szkieł wanadanowych), zaś E_a jest energią aktywacji przewodnictwa elektronowego. Ta ostatnia wielkość fizyczna może być teoretycznie opisana następującym wzorem [22]:

$$E_a \approx \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_p r_p} \left(1 - \frac{r_p}{R}\right) + \frac{1}{2}W_D, \quad (2)$$

gdzie r_p oznacza promień małego polaronu, ϵ_0 – przenikalność elektryczną próżni, ϵ_p – względną przenikalność elektryczną polaronu, zaś W_D jest miarą nieuporządkowania (w przestrzeni energii) centrów hoppingu.

Przy założeniu, że ww. parametry są niezależne od temperatury, temperaturowa zależność przewodności może być wyrażona zależnością Arrheniusa:

$$\sigma(T) = \frac{\sigma_0}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (3)$$

Opisany wyżej mechanizm, zwany hoppingiem małych polaronów wspomaganym fononami (ang. *phonon assisted hopping*), przeważa w temperaturze większej niż połowa temperatury Debye'a (Θ_D). W niższej temperaturze ($T < \frac{\Theta_D}{4}$) termiczne wibracje są w dużej mierze „wymrożone”. Wówczas preferowany może być przeskok elektronu pomiędzy centrami hoppingowymi znajdującymi się w większej odległości, jednak „bliższymi” sobie w kategoriach poziomów energetycznych. Mechanizm ten został nazwany hoppingiem zmiennozasięgowym (ang. *VRH – variable range hopping*). Temperaturową zależność przewodności opisuje wówczas inny wzór, zaproponowany także przez Motta [23]:

$$\sigma(T) = A \exp\left(-\frac{B}{T^{1/4}}\right), \quad (4)$$

gdzie $A = \sigma_{VRH} = 3e^2 v_{Debye} \cdot \sqrt{N(E_F)/8\pi\alpha k_B T}$ jest wolnozmienną funkcją temperatury, zaś $B = 2.1[\alpha^3/k_B N(E_F)]$. $N(E_F)$ oznacza gęstość stanów na poziomie Fermiego.

Zmiana mechanizmu przewodności z hoppingu wspomaganego fononami na hopping zmiennozasięgowy widoczna jest na wykresie Arrheniusa w postaci charakterystycznego odstępstwa od liniowej zależności w skali $\log(\sigma T)$ vs T^{-1} . O ile zależność dla hoppingu wspomaganego fononami jest trudno odróżnialna od przewodności pasmowej materiałów półprzewodnikowych (w obu przypadkach zależność jest opisana przez wzór Arrheniusa), o tyle obserwacja wspomnianego odstępstwa od liniowości w zakresie niskich temperatur wyraźnie wskazuje na pojawienie się mechanizmu hoppingu zmiennozasięgowego w próbce. Obserwacja tego typu zachowania w szklach wanadanowo-fosforanowych została przedstawiona m.in. w pracy [24]. Warto podkreślić, że w kilku wcześniejszych publikacjach z moim współautorstwem (np. [4, 24]) pokazano, że za pomocą teorii Motta można opisywać przewodnictwo elektryczne także w nanomateriałach otrzymywanych metodą termicznej nanokryształizacji szkieł. To podejście okazało się owocne także w ramach badań zawartych w niniejszym wniosku habilitacyjnym, tj. [H1–H7]. Wydaje się, że istotą modelu Motta jest nieporządek, a ten występuje zarówno w szklach, jak i obszarach międzyziarnowych rozważanych nanomateriałów.

Warto nadmienić, że temperaturowe zależności przewodności zgodne z wzorem (4) zostały zaobserwowane w niskich temperaturach przez B. Kusza w przypadku szkieł bizmutowo-germanowych zawierających wytrącenia metalicznego bizmutu [25]. Wyjaśniono to zjawiskiem hoppingu dalekozasięgowego pomiędzy ziarnami metalicznymi na skutek tunelowania przez

warstwę niskoprzewodzącej matrycy szklistej. Interesujące jest także to, że w zakresie wyższej temperatury logarytm przewodności był proporcjonalny do $T^{-1/2}$.

Wspomniane wcześniej zależności (tj. wzory (1) oraz (4)) są najczęściej spotykanymi wzorami służącymi do opisu w szerokim zakresie temperatury przewodności szkieł zawierających tlenki metali przejściowych. Dodatkowo, teoria rozwijana przez Schnakenberga dała alternatywne wyjaśnienie odstępstwa od liniowej zależności na wykresach przewodności w skali Arrheniusa w temperaturze poniżej $\Theta_D/2$. W tym podejściu uznaje się, że spadek energii aktywacji związany jest z wymrażaniem fononów optycznych i może być opisany następująco [26]:

$$E_a(T) = W_H \frac{4k_B T}{\hbar\omega_o} \operatorname{tgh}\left(\frac{\hbar\omega_o}{4k_B T}\right) + W_D. \quad (5)$$

Stąd wyprowadzić można wzór na temperaturową zależność przewodności:

$$\sigma(T) = \frac{\sigma_0}{T} \cdot \sqrt{\sinh\left(\frac{\hbar\omega_o}{4k_B T}\right)} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (6)$$

Ostatnim zagadnieniem, o którym warto wspomnieć w tym podrozdziale, jest tzw. hopping wielofononowy (ang. *multi-phonon hopping*), zaproponowany w pracy [27], której autorami byli E. Gorham-Bergeron oraz D. Emin. W modelu tym rozważa się jednoczesną interakcję polaronu z fononami akustycznymi i optycznymi. Na tej podstawie Zuppiroli i in. zaproponowali wyrażenie na przewodność elektryczną uwzględniającą człony zarówno od hoppingu wspomaganego fononami, jak i hoppingu zmiennozasięgowego [28]:

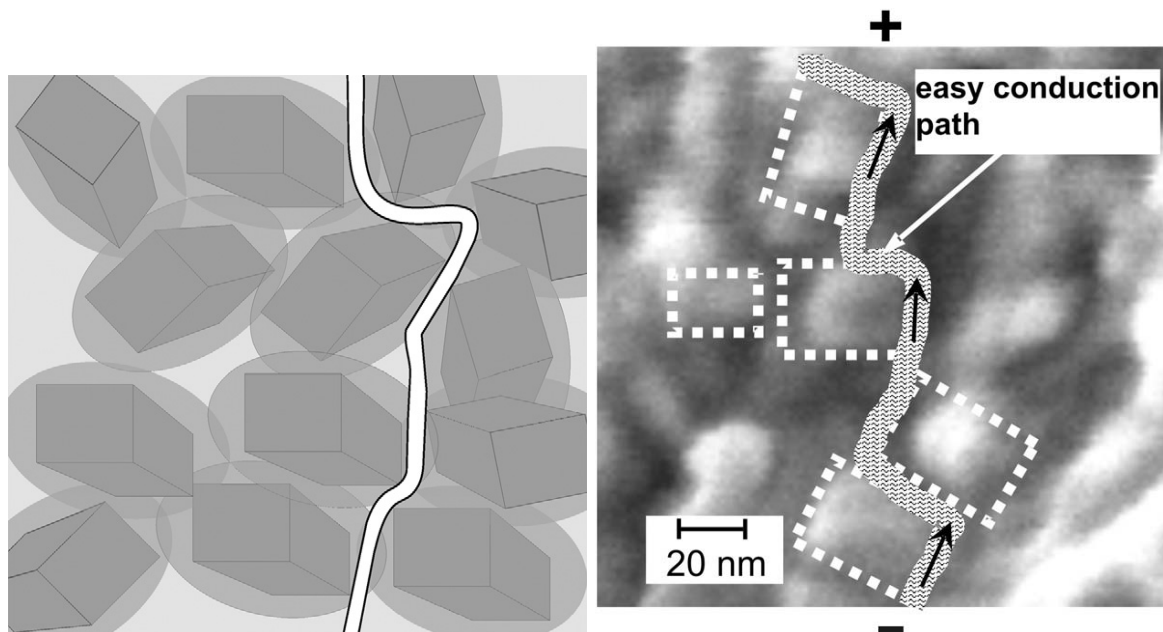
$$\sigma(T) = \sigma_{MF} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{B}{T^{1/4}}\right). \quad (7)$$

Wzór z pracy Zuppiroliego nie wprowadza żadnego nowego spojrzenia na fizykę przewodnictwa w tych materiałach. Jest jedynie matematycznym wzorem próbującym opisać przewodność w szerokim zakresie temperatury. Należy jednak być świadomym, że otrzymywane w ten sposób wartości parametrów dopasowania potrafią być mocno niefizyczne.

W rozprawie doktorskiej oraz w związanych z nią publikacjach naukowych zapostulowałem, że znaczny wzrost przewodności elektrycznej w wyniku nanokrystalizacji jest spowodowany powstaniem dwoistej mikrostruktury materiału: słabo przewodzących ziaren i matrycy szklistej oraz dobrze przewodzących obszarów międzyfazowych. Zgodnie ze wzorem (1), wartość przewodności rośnie, a energia aktywacji maleje, gdy zmniejsza się odległość R pomiędzy centrami hoppingowymi. W przypadku szkieł wanadanowo-fosforanowych zapostulowałem, że na skutek termicznej nanokrystalizacji koncentracja par V^{4+}/V^{5+} na powierzchni wytrącających się ziaren jest dużo większa niż we wnętrzu rdzeni tych nanokrystalitów. Zwiększona koncentracja sąsiadujących centrów hoppingowych V^{4+}/V^{5+} na powierzchni nanoziaren skutkuje mniejszą odległością między nimi, co w konsekwencji prowadzi do wzrostu przewodności. Innymi słowy, to silnie nieuporządkowane powłoki nanoziaren uwięzionych w resztkowej matrycy szklistej mają dominujący wpływ na wysokie przewodnictwo badanych materiałów. Ideę, na której oparto ww. wyjaśnienie, można zaliczyć do grupy koncepcji typu *core-shell*, które w ostatnich latach zyskały poważne znaczenie w rozważaniach nt. różnych właściwości fizykochemicznych nanomateriałów. Schemat ścieżek wysokiego przewodnictwa, poparty obrazem SEM mikrostruktury nanomateriału, został przedstawiony na rys. 3.

W oparciu o opisany powyżej model, zależność przewodności od czasu podczas izotermicznej nanokrystalizacji szkieł może być wyrażona następującym wzorem [3]:

$$\sigma(t) = \sigma_s + (\sigma_n - \sigma_s) V^p(t), \quad (8)$$



Rys. 3. Model ścieżek łatwego przewodnictwa w badanych nanomateriałach oparty na koncepcji *core-shell*. Schemat [2] (po lewej) poparty obrazem SEM mikrostruktury nanokrystalizowanego szkła $90V_2O_5 \cdot 10P_2O_5$ [24] (po prawej).

gdzie σ_s i σ_n oznaczają odpowiednio przewodność początkową szkła i końcową nanomateriału, V jest objętościowym ułamkiem fazy nanokrystalicznej, a p jest parametrem związanym z wymiarowością przewodności. Badając modelowe szkła wanadanowo-fosforanowe, pokazałem, że zależność V może być opisana za pomocą modelu krystalizacji Avramiego [29]. W przypadku wysokoprzewodzących powierzchni nanokrystalitów tworzących ścieżki łatwego przewodnictwa polaronów, należy spodziewać się $p = 2/3$. Stanowi to stosunek wymiarowości powierzchni ziaren do wymiarowości objętości, w której zachodzi proces nanokrystalizacji. Prace doświadczalne połączone z numerycznymi dopasowaniami zaprezentowanymi w pracy [3] wykazały, że opisane powyżej podejścia oraz koncepcja modelu *core-shell* są spójne i dobrze zgadzają się z wynikami eksperymentalnymi.

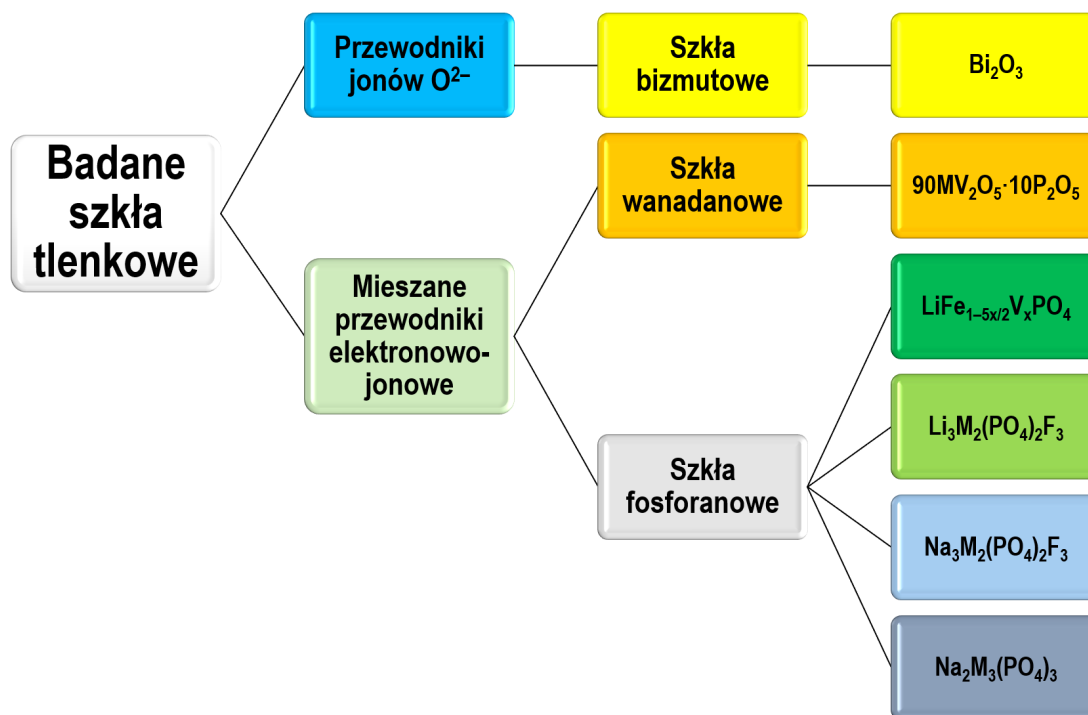
4.5. Motywacja

Badania, prowadzone przeze mnie na etapie doktoratu, oprócz spektakularnych wyników, takich jakich jak wykazanie znacznego, a czasem gigantycznego wzrostu przewodności towarzyszącego nanokrystalizacji, pozostawiły bez odpowiedzi szereg ważnych pytań:

- Czy zjawisko termicznej nanokrystalizacji w szklach tlenkowych jest czymś rzadkim, czy raczej występuje w wielu różnych układach szkłotwórczych?
- Czy otrzymane wartości przewodności są największymi, jakie można osiągnąć za pomocą tej techniki? Czy jest możliwa dalsza optymalizacja procesu nanokrystalizacji?
- Czy na podstawie pomiarów innych właściwości materiałów można przewidzieć, że będzie w nich zachodzić proces nanokrystalizacji skutkujący dużym wzrostem przewodności?
- Czy istnieją alternatywne wyjaśnienia gigantycznego wzrostu przewodności?
- Jak nanokrystalizacja wpływa na przewodność jonową, a jak na elektronową?
- Czy zjawisko to daje podobne efekty w przypadku mieszanych przewodników elektronowo-jonowych Li^+ oraz Na^+ ?

4.6. Przegląd związków zbadanych w ramach niniejszego wniosku habilitacyjnego

Wyniki badań przeprowadzonych przez mnie po doktoracie, w celu znalezienia odpowiedzi na ww. pytania, stanowią znaczną część niniejszego wniosku habilitacyjnego. W trakcie tych prac nie tylko rozszerzono zakres pomiarów szkieł układu poczwórnego $\text{Li}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, ale także zbadano wiele nowych układów szklotwórczych wykazujących mieszane przewodnictwo elektronowo-jonowe (podrozdz. 4.7). W szczególności, badania rozszerzono na przewodniki jonów sodu. Prócz tego zbadano materiały otrzymane na skutek termicznej nanokrystalizacji szkieł bizmutowych (podrozdz. 4.9), wykazujących przewodnictwo czysto jonowe.



Rys. 4. Schemat klasyfikacji zbadanych materiałów.

Schematyczny podział materiałów zbadanych w ramach niniejszego wniosku habilitacyjnego przedstawiono na rys. 4. Wspomniane szkła tlenkowe można podzielić na przewodniki jonów tlenu ([H9]) oraz przewodniki kationowe (np. Li^+ [H1-H5], Na^+ [H1, H6, H7], Mg^{2+} [H1]). Tę drugą grupę możemy podzielić na materiały oparte na szklach wanadanowych i fosforanowych. Podziału tego dokonano biorąc pod uwagę dominujący składnik szklotwórczy (np. pięciotlenek wanadu w układzie $\text{MV}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, gdzie $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}$), mimo iż badane składy mogły zawierać więcej niż jeden ze wspomnianych tlenków szklotwórczych.

Dodatkowo wniosek habilitacyjny zawiera przekrojową pracę dotyczącą metod analizy termicznej w badaniu ww. szkieł [H8] oraz pracę opisującą wytworzone pod moim kierunkiem dedykowane oprogramowanie do sterowania pomiarami metodą spektroskopii impedancyjnej w szerokim zakresie temperatury [H10].

4.7. Nanokrystalizacja szkieł o mieszanym przewodnictwie elektronowo-jonowym

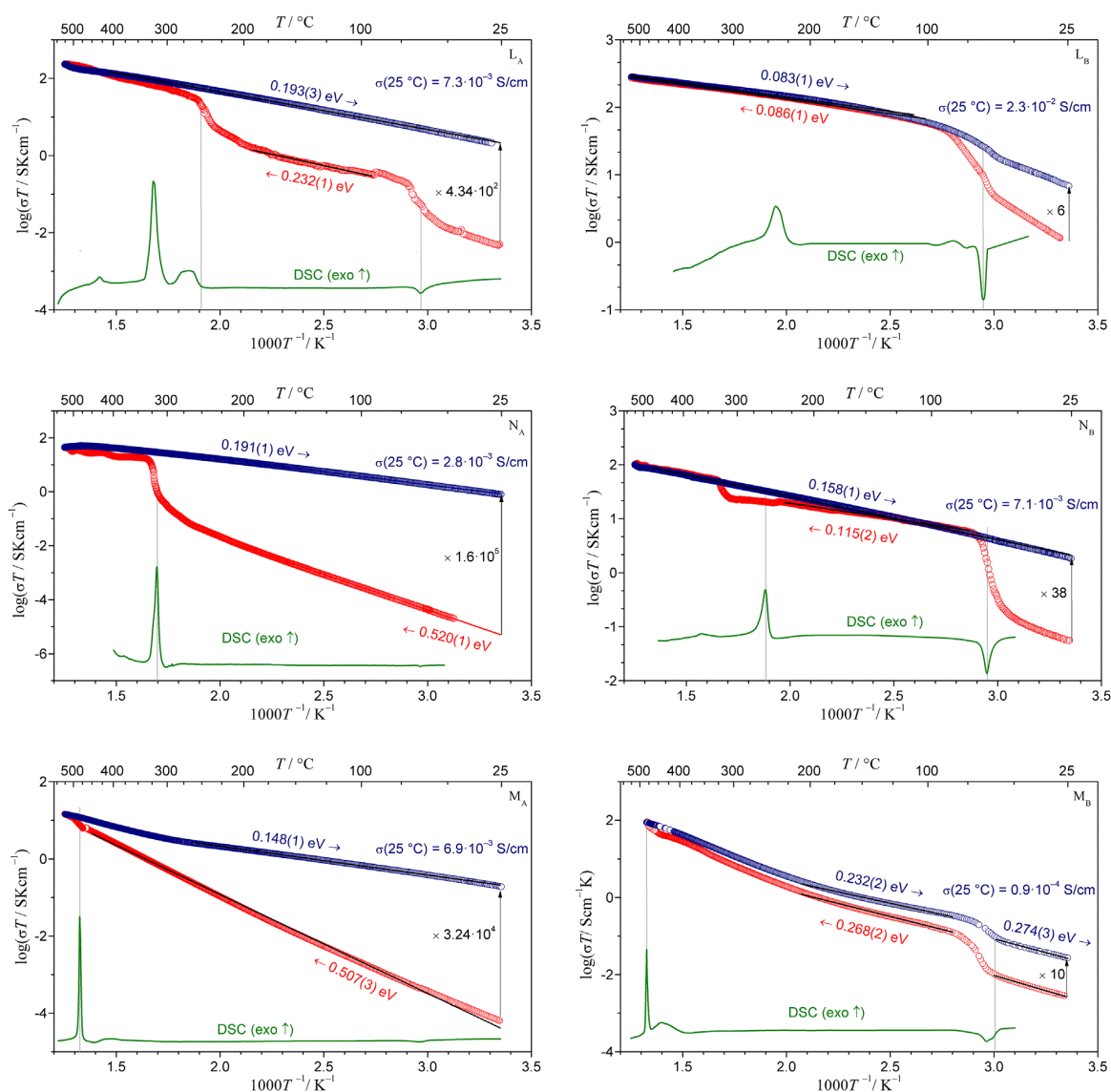
4.7.1. Szklą wanadanowe [H1, H3]

Jak wcześniej wspomniano, szklą wanadanowe stanowią doskonały modelowy układ do badania procesów nanokrystalizacji, ze względu na proste składy chemiczne oraz obecność wanadu jedynie na dwóch stopniach utlenienia: V^{5+} oraz V^{4+} . Obecność jonów V^{3+} jest teoretycznie możliwa, jednak w praktyce ich koncentracja jest zanedbywalna. Dziesięcioprocentowa zawartość P_2O_5 – bardzo dobrego składnika szklotwórczego – jest niezbędna do łatwego otrzymania wanadanowców w postaci szklistej. Warto w tym miejscu przypomnieć, że pięciotlenek wanadu może być interkalowany różnymi kationami i stąd był badany przez różne grupy naukowe pod kątem zastosowania w bateriach litowych, sodowych i magnezowych. W pracy [H1] dokładnie zbadano właściwości elektryczne, termiczne i strukturalne szklistych i nanokrystalicznych materiałów o wzorze ogólnym $90MV_2O_5 \cdot 10P_2O_5$, gdzie $M = Li, Na, Mg$. Głównym celem prac było zbadanie wpływu użytego kationu M na wspomniane właściwości. Dodatkowym celem była obserwacja przejścia metal-izolator (ang. *metal-to-insulator transition* – MIT) [30].

W pracy [H1] dwie serie (ozn. A i B) szkieł o składzie nominalnym $90MV_2O_5 \cdot 10P_2O_5$ ($M = Li, Na, Mg$) zostały otrzymane w temp. $1300\text{ }^\circ\text{C}$ metodą *melt-quenching* przy wykorzystaniu techniki podwójnego tygla i w atmosferze redukującej. Mieszaniny wsadowe wsypało do ceramicznych tygli, które kolejno umieszczano w większym, zewnętrznym tyglu częściowo wypełnionym grafitem. W wysokiej temperaturze i przy braku swobodnego dostępu tlenu, węgiel ulega utlenieniu do tlenku węgla (CO), który może prowadzić do redukcji niektórych substratów (np. V_2O_5 do VO_2). Różnica pomiędzy syntezami próbek obu serii polegała na sposobie przykrycia zewnętrznego tygla. W przypadku syntez szkieł z serii A, użyto jedynie osłony termicznej ograniczającej odpływ ciepła z rozgrzanej mieszaniny wsadowej. W przypadku serii B, zewnętrzny tygiel był szczelnie przykryty, chroniąc przed dostępem tlenu z zewnątrz, co skutkowało bardziej redukującymi warunkami podczas syntezy. Dzięki temu w pracy możliwe było porównanie zachowania próbek zawierających śladowe (seria A) oraz znaczne (seria B) ilości VO_2 . Przejście metal-izolator występuje między innymi w dwutlenku wanadu i dlatego był wstępnie rozważany jako alternatywne wyjaśnienie znaczącego wzrostu przewodności w szklach zawierających wanad, na skutek ich termicznej nanokrystalizacji. Poniżej ok. 67°C VO_2 może być traktowany jako izolator. Powyżej 67°C jego struktura zmienia się z jednoskośnej na tetragonalną, z czym wiąże się (odwracalny podczas późniejszego chłodzenia) schodkowy wzrost przewodności [30].

Krzywe DSC otrzymanych próbek miały przebieg charakterystyczny dla materiałów szklistych. Wykazywały przejścia szkliste, po którym widoczne było egzotermiczne maksimum krystalizacji. Ponadto, zaobserwowano endotermiczny efekt w temperaturze $67\text{ }^\circ\text{C}$ (początek w $60\text{ }^\circ\text{C}$). Efekt ten był ledwo widoczny w próbkach serii A, natomiast bardzo silny w próbkach serii B. Zauważono także, że główne efekty termiczne zachodziły w próbkach serii A w znacznie wyższych temperaturach, niż w próbkach serii B. Ponadto temperatury te zależały od użytego metalu M (w materiałach opisanych wzorem $90MV_2O_5 \cdot 10P_2O_5$): wzrastały wraz z masą molową składnika M , tj. były najmniejsze w szklach litowych, a największe w szklach magnezowych.

Największe różnice w zachowaniu szkieł obu serii zaobserwowano podczas pomiarów ich przewodności elektrycznej. Temperaturowe zależności przewodności próbek serii A (wykresy po lewej na rys. 5) były typowe dla nanokrystalizowanych szkieł, prezentowanych we wcześniejszych publikacjach (np. [2]). Końcowe wartości przewodności próbek nanokrystalicznych

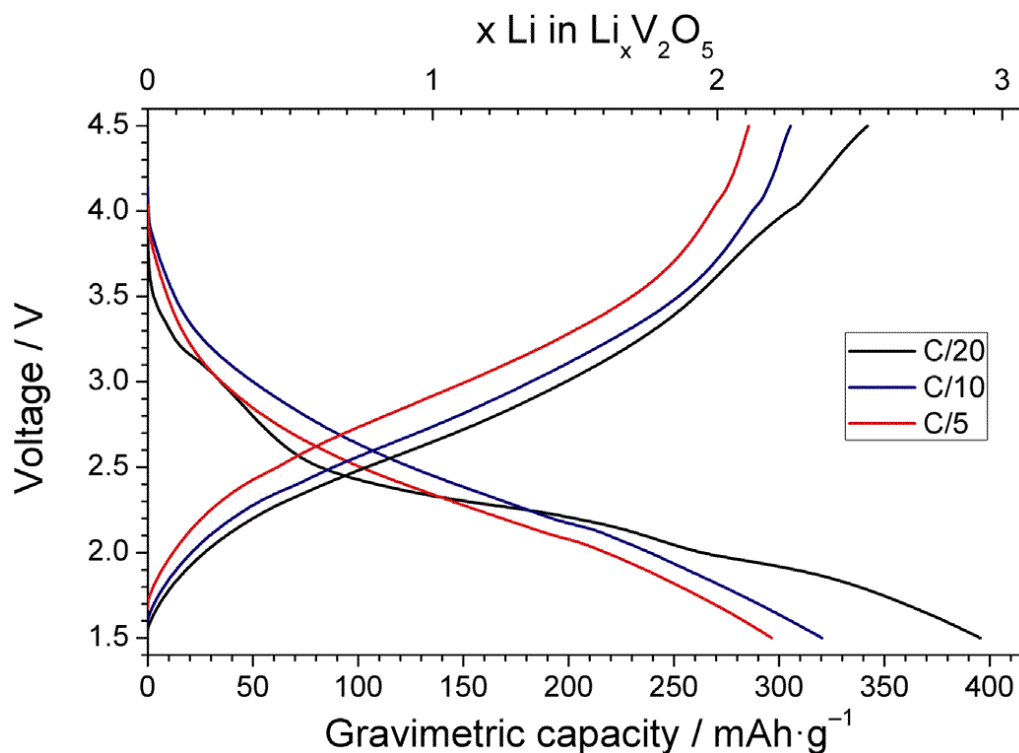


Rys. 5. Temperaturowe zależności przewodności elektrycznej materiałów o składzie nominalnym $90\text{MV}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{P}_2\text{O}_5$. Wstawione dodatkowo krzywe DSC pozwalają na powiązanie zmian w przewodnictwie z efektami termicznymi zachodzącymi w materiałach, tzn. znaczącego nieodwracalnego wzrostu przewodności na skutek nanokrystalizacji (wykresy po lewej) oraz odwracalnych zmian związanych z efektem MIT w VO_2 (wykresy po prawej) [H1].

zmierzone w temperaturze pokojowej zawierały się w przedziale $10^{-3} - 10^{-2}$ S/cm, co zwykle oznaczało ich wzrost o ok. 5 rzędów wielkości w stosunku do wyjściowego szkła. Koniecznie należy podkreślić, że wzrost ten był zjawiskiem nieodwracalnym. Ponadto obserwowano znaczny spadek energii aktywacji z ok. 0.5 eV (dla szkła) do 0.14–0.19 eV (w nanomateriałach). W próbkach serii B (wykresy po prawej na rys. 5) obserwowano schodkowe odwracalne zmiany przewodności występujące w temperaturze ok. 60 °C (widoczne podczas grzania i zwykle także podczas chłodzenia). Takie odwracalne zmiany, skorelowane z endotermicznym efektem widocznym na krzywych DSC, można przypisać efektowi MIT w VO_2 , który zachodzi właśnie w tej temperaturze [30]. Ta hipoteza została także poparta przez zmiany widoczne w dyfraktogramach składów zawierających magnez wykonanych w 25 °C i 200 °C (rys. 6 w pracy [H1]).

Wyniki badań zaprezentowanych w publikacji [H1] poparły wcześniejszą hipotezę, że wzrost przewodności elektrycznej w badanych materiałach katodowych (publikowany m.in. w pracach [2,4], [H3]) nie może być wyjaśniony przejściem typu metal-izolator w dwutlenku wanadu, ale bez wątpliwości jest związany z mikrostrukturą tych materiałów. W szczególności wykresy Arrheniusa wysokoprzewodzących nanomateriałów układu $\text{Li}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ mają jakościowo identyczny kształt jak wyniki prezentowane dla materiałów serii A, gdzie efekt MIT nie był obserwowany.

Mając na uwadze możliwość praktycznego zastosowania nanomateriałów wanadanowych w bateriach *Li-ion*, nanokrystalizowane szkła $90\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{P}_2\text{O}_5$ zostały wykorzystane jako materiał aktywny w laboratoryjnych ogniwach i przetestowane w warunkach galwanostatycznych przy użyciu różnych natężeń prądu rozładowania/ladowania: C/20, C/10 oraz C/5 [H3]. Krzywe ładowania/rozładowania widoczne są na rys. 6. Pokazano, że rozładowanie prądem o natężeniu C/20 prowadzi do osiągnięcia pojemności grawimetrycznej zbliżonej do maksymalnej teoretycznej wartości związanej z interkalacją litu w strukturze V_2O_5 w tym materiale (tj. 405 mAh/g). Ponadto zaobserwowano na tej krzywej napięciowej kilka zmian o charakterze schodkowym, podobnych do efektów występujących w katodach zawierających krystaliczny V_2O_5 .



Rys. 6. Elektrochemiczna pojemność grawimetryczna nanokrystalicznego materiału katodowego o składzie nominalnym $90\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{P}_2\text{O}_5$ zmierzona przy prądach rozładowania/ladowania C/5 (czerwone linie), C/10 (niebieskie linie) and C/20 (czarne linie) [H3].

4.7.2. Szklá fosforanowe – $\text{LiFe}_{1-5x/2}\text{V}_x\text{PO}_4$ [H2], [H3], [H4]

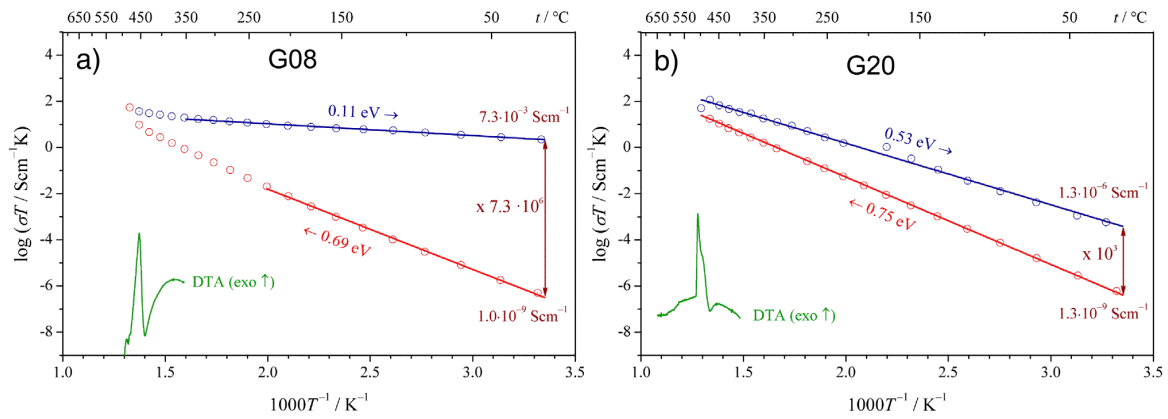
Obiecujące rezultaty dotyczące nanokrystalizacji szkła z układu poczwórnego $\text{Li}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ o nominalnym składzie $\text{LiFe}_{0,75}\text{V}_{0,10}\text{PO}_4$ [4] stanowiły silną motywację do podjęcia szerszej zakrojonych badań szklistych odpowiedników fosfooliwinów, które można opisać wzorem ogólnym $\text{LiFe}_{1-5x/2}\text{V}_x\text{PO}_4$. Przeprowadzono więc syntezę próbek z $x = 0,08, 0,15$ oraz $0,20$, a wyniki ich charakterystyki porównano z wynikami składu z $x = 0,10$. Współczynnik $5/2$ we wzorze ogólnym związany jest ze stosunkiem stanów walencyjnych wanadu V^{5+} zastępującego żelazo Fe^{2+} .

Precyzyjnie odważone odczynniki zostały dokładnie zmieszane i wygrzane w przepływie ultra-czystego azotu (99.999 %) w dwóch etapach: (i) w 300°C przez 2 h, a następnie (ii) w 570°C przez kolejne 2 h. Dalsza synteza szkieł obejmowała powtórne rozdrobnienie w moździerzu, topienie w 1250°C oraz szybkie schłodzenie metodą *melt-quenching*. Technika podwójnego tygla została użyta, aby zapobiec utlenieniu jonów żelaza. Badania XRD potwierdziły amorficzność próbek, a za pomocą analizy DTA wyznaczono temperatury przejścia szklistego i krystalizacji.

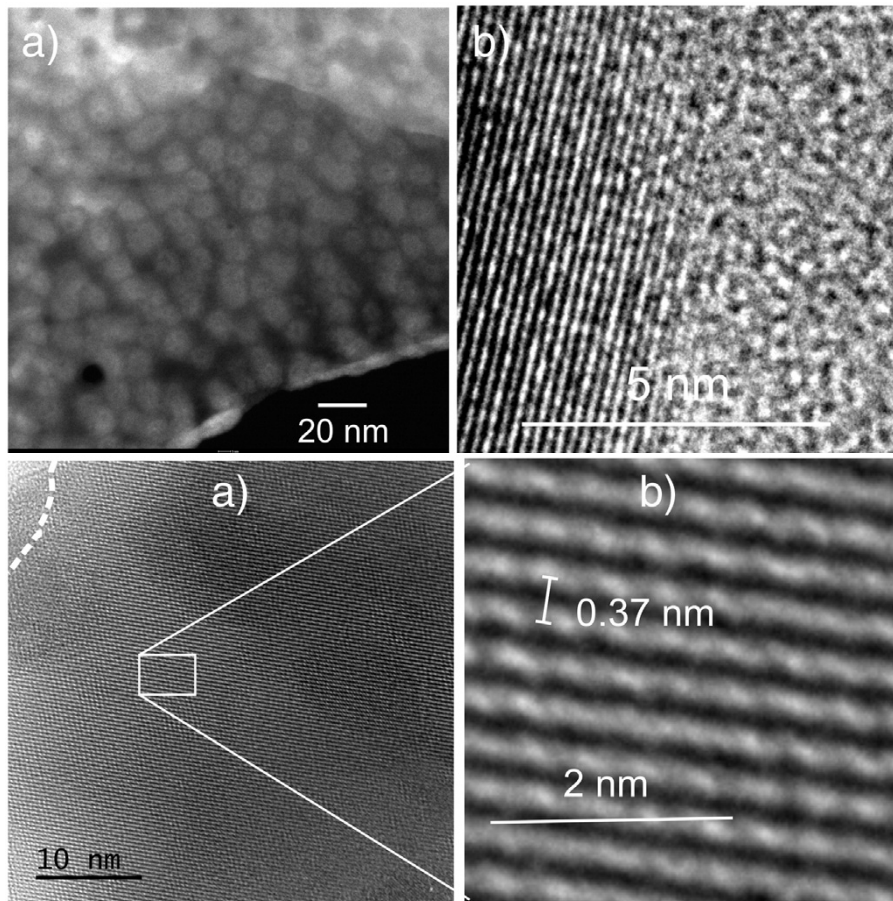
Głównym celem tych prac była optymalizacja przewodności elektrycznej osiąganej po nanokrystalizacji oraz skorelowanie otrzymanych wyników z mikrostrukturą nanomateriałów. Wykazano, że różna zawartość wanadu skutkowała znacznie różniącymi się wartościami przewodności nanomateriałów. Różnice te są doskonale widoczne na przykładzie próbek o $x = 0,08$ oraz $0,20$ (rys. 7) [H2]. Choć wydaje się, że większa zawartość lepiej przewodzącego tlenu wanadu powinna prowadzić do większych wartości przewodności w nanomateriałach, wyniki doświadczalne pokazały dokładnie odwrotną tendencję. Stąd podjęto dokładne badania mikrostruktury wykorzystując wysokorozdzielczą mikroskopię TEM oraz STEM.

Na rys. 8 widoczna jest mikrostruktura zobrażowana metodami STEM i HR-TEM próbki o $x = 0,08$, która uprzednio została ogrzana do 480°C podczas pomiarów metodą spektroskopii impedancyjnej. Obraz STEM ukazuje dużą liczbę gęsto upakowanych małych ziaren krystalicznych (o średnim rozmiarze ok. 10 nm) zanurzonych w pozostałej matrycy szklistej. Jak wcześniej wspomniano, połączone ze sobą obszary powierzchni nanoziaren mają decydujący wpływ na zaobserwowany znaczący wzrost przewodności. Obszary te cechują się większą koncentracją par redox (centrów hoppingów) niż matryca szklista, czy obszar wewnątrz ziaren i stąd zapewniają lepsze warunki do transportu ładunku elektronowego za pomocą mechanizmu hoppingu małych polaronów. Z kolei w wygrzewanej próbce o $x = 0,20$ zaobserwowano znacznie większe ziarna o rozmiarach w zakresie 100 nm – 3 μm . W tym przypadku objętościowy udział powierzchni ziaren jest znacznie mniejszy niż w przypadku próbek zawierających małe nanoziarna (o rozmiarach rzędu 10 nm) — takich, jak ta o $x = 0,08$. Skutkuje to znacznie gorszymi warunkami do transportu ładunku elektronowego. Ta mikrostruktura o dużych ziarnach w przypadku próbki o $x = 0,20$ dobrze koreluje się z umiarkowaną przewodnością zaobserwowaną w tym materiale.

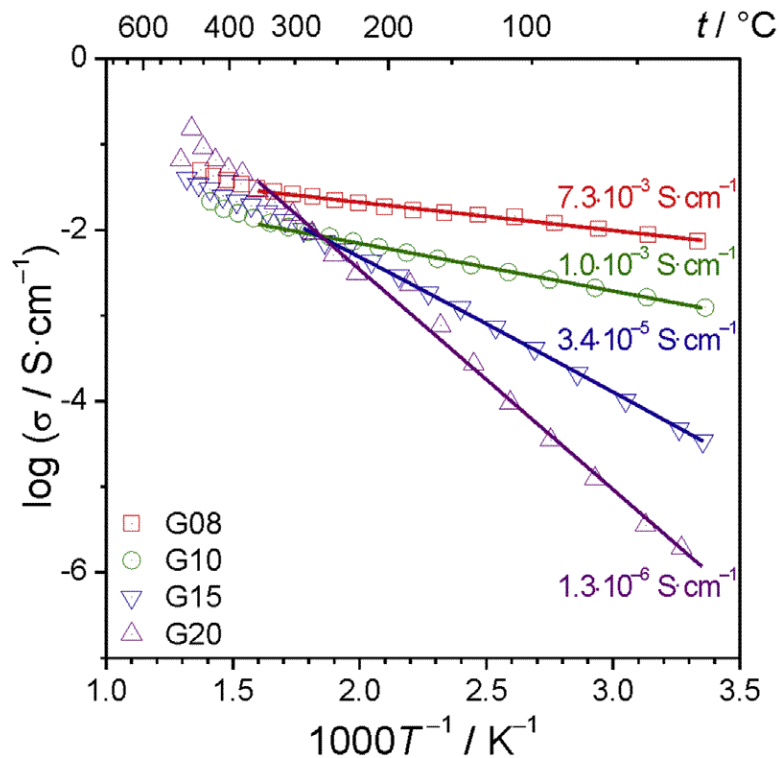
Systematyczne pomiary właściwości elektrycznych (rys. 9) pokazały monotoniczną zależność końcowej przewodności nanomateriałów i ich energii aktywacji od zawartości wanadu (x). Największą wartość przewodności elektrycznej (ok. $7 \cdot 10^{-3}$ S/cm) oraz najniższą energię aktywacji (0,11 eV) zaobserwowano w materiale o najmniejszej zawartości wanadu ($x = 0,08$). Przewodność zmierzona w temperaturze pokojowej malała wraz z rosnącą zawartością wanadu: od $7,3 \cdot 10^{-3}$ S/cm dla $x = 0,08$ do $1,3 \cdot 10^{-6}$ S/cm dla $x = 0,20$ (rys. 10a). Wartości energii aktywacji wykazywały przeciwny trend — rosły wraz ze wzrostem zawartości wanadu: od 0,11 eV dla $x = 0,08$ do 0,53 eV dla $x = 0,20$ (rys. 10b). Obserwacje te były zgodne z wcześniej postawioną



Rys. 7. Wykresy Arrheniusa przedstawiające przewodność elektryczną materiałów o wzorze nominalnym $\text{LiFe}_{1-5x/2}\text{V}_x\text{PO}_4$: a) $x = 0,08$ oraz b) $x = 0,20$, przed (etap grzania – czerwone punkty) oraz po nanokrystalizacji (etap chłodzenia – niebieskie punkty). Krzywe DTA (otrzymane przy szybkości grzania $1^\circ\text{C}/\text{min}$) dołączono dla skorelowania efektów termicznych [H2].



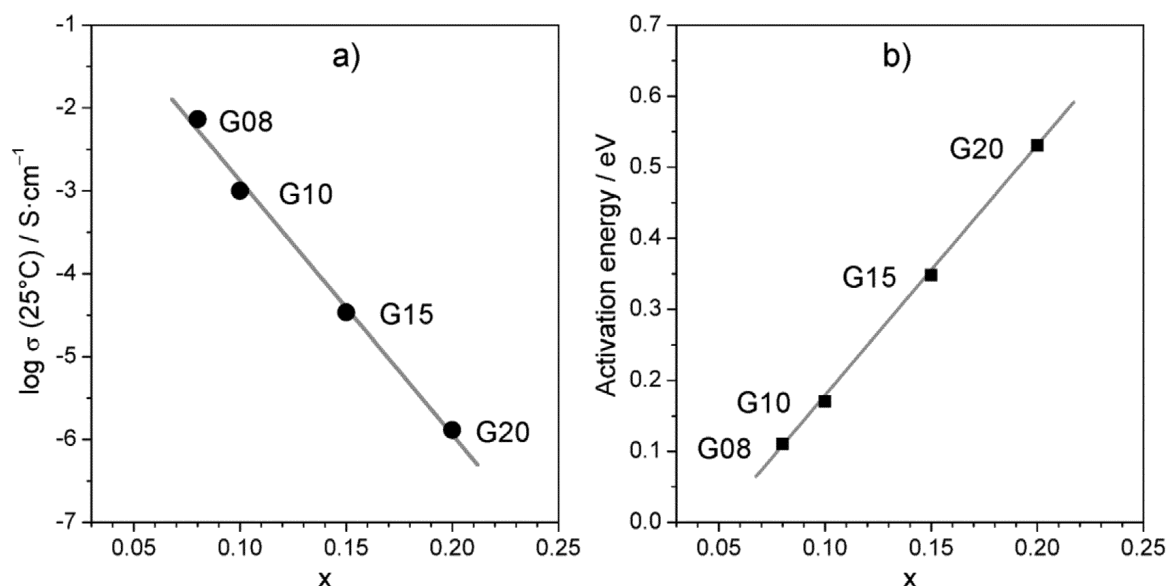
Rys. 8. **Na górze:** Mikrostruktura fragmentów próbki o $x = 0,08$ po nanokrystalizacji w 480°C : a) obraz STEM gęsto upakowanych nanoziaren w matrycy szklistej oraz b) powiększony obraz HR-TEM obszaru granicy ziarno – matryca szklista. **Na dole:** Mikrostruktura próbki o $x = 0,20$ po wygrzewaniu w 500°C : a) obraz HR-TEM wnętrza większego ziarna; w lewym górnym rogu obrazu widoczna jest granica między ziarnem a matrycą szklistą; b) powiększony fragment obrazu (a) z zaznaczoną odległością między warstwami [H2].



Rys. 9. Temperaturowe zależności przewodności elektrycznej nanokrystalizowanych szklistych analogów oliwinów o nominalnym wzorze składzie $(\text{LiFe}_{1-5x/2}\text{V}_x\text{PO}_4)$, gdzie x zawiera się w przedziale między 0,08 a 0,20 [H3].

też, że decydujące znaczenie w przypadku przewodnictwa elektrycznego ma mikrostruktura badanych nanomateriałów, a nie zawartość wanadu. Przy okazji pokazano, że temperaturowe zależności przewodności elektrycznej spełniają znaną empiryczną zależność Meyera–Neldela (MNR), która zakłada liniową zależność $\ln \sigma_0$ od E , gdzie σ_0 jest przedwykładniczym czynnikiem we wzorze Arrheniusa, a E – energią aktywacji.

W celu pełniejszego wyjaśnienia przyczyny wysokiego przewodnictwa elektrycznego w układzie $\text{Li}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, wykonano uzupełniające badania metodą spektroskopii Mössbauera oraz pomiary siły termoelektrycznej (TEP) [H4]. Spektroskopia Mössbauera pokazała, że stosunek $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ nie zmieniał się w sposób znaczący po nanokrystalizacji próbek szklistych. Znacznie większe różnice wykazały pomiary TEP (rys. 11). Współczynnik Seebecka wyjściowych szkieł był niski (tj. $|S| < 1\mu\text{V}/\text{K}$) i ujemny. Można stąd wnioskować, że albo całkowita koncentracja nośników ładunku była niska, albo koncentracje nośników typu n i typu p były porównywalne, co skutkowało kompensacją ich przyczynków do wypadkowego współczynnika Seebecka. Dla porównania, w polikrystalicznym LiFePO_4 , $S \approx 150\mu\text{V}/\text{K}$ [31]. Po nanokrystalizacji, wartości $|S|$ wzrosły znacząco, a znak współczynnika pozostał ujemny. Zapewne było to spowodowane wzrostem koncentracji par $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$. Wyznaczone wartości S były znacząco większe (co do modułu) niż typowe wartości obserwowane w metalach. Stąd wywnioskowano, że ani wytrącenia metaliczne, ani zwiększony stosunek $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ nie miały znaczącego wpływu na przewodność elektronową badanych próbek. To raczej pary $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ zlokalizowane na silnie nieuporządkowanych powierzchniach nanoziaren dominowały w przewodnictwie tych nanomateriałów. Nie do przecenienia jest rola rozmiaru nanoziaren. Dlatego też próbki z mniejszą zawartością wanadu, ale też o mniejszych ziarnach wykazywały lepsze przewodnictwo niż próbki o dużej zawartości wanadu, ale też o znacznie większych ziarnach.



Rys. 10. Zależność przewodności elektrycznej (a) i energii aktywacji (b) od składu nanokryształizowanych szklistych odpowiedników oliwinów [H3].

Jest zrozumiałe, że gigantyczny wzrost przewodności wskutek termicznej nanokryształizacji mógł budzić pewną nieufność. Tym bardziej w kontekście znanej pracy Chunga i in. [32], którzy zaobserwowali podobnie spektakularnie duży wzrost w wyniku domieszkowania krystalicznego oliwinu pierwiastkami takimi jak Nb, Ti, Zr, Mg. Autorzy próbowali wyjaśniać tak wysokie przewodnictwo oraz niską energię aktywacji ($E_a < 0,10$ eV) poprzez domieszkowanie w położeniu M1, co prowadziło do stabilizacji roztworu stałego fazy z niedoborem kationów. Prowadzić to miało do otrzymania materiałów wykazujących nadmiar defektów akceptorowych (jonów Fe^{3+}). Takie wyjaśnienie spotkało się z żywą krytyką w środowisku naukowym (np. [33]). Jak wykazały późniejsze badania, wzrost przewodności obserwowany przez Chunga był efektem m.in. pojawienia się wytrąceń o charakterze metalicznym Fe_2P lub węglkami, które wprowadzały wysokie przewodnictwo metaliczne [34, 35].

Biorąc pod uwagę możliwość wystąpienia podobnych efektów w przypadku badań referowanych w niniejszej habilitacji, przeprowadzono wnikliwą analizę otrzymanych wyników pod kątem uniknięcia wpływu ewentualnych czynników ubocznych. W wyniku tej analizy stwierdzono, że analogiczne wyjaśnienie gigantycznego wzrostu przewodnictwa w badanych przeze mnie nanomateriałach wydaje się niewłaściwe z kilku powodów:

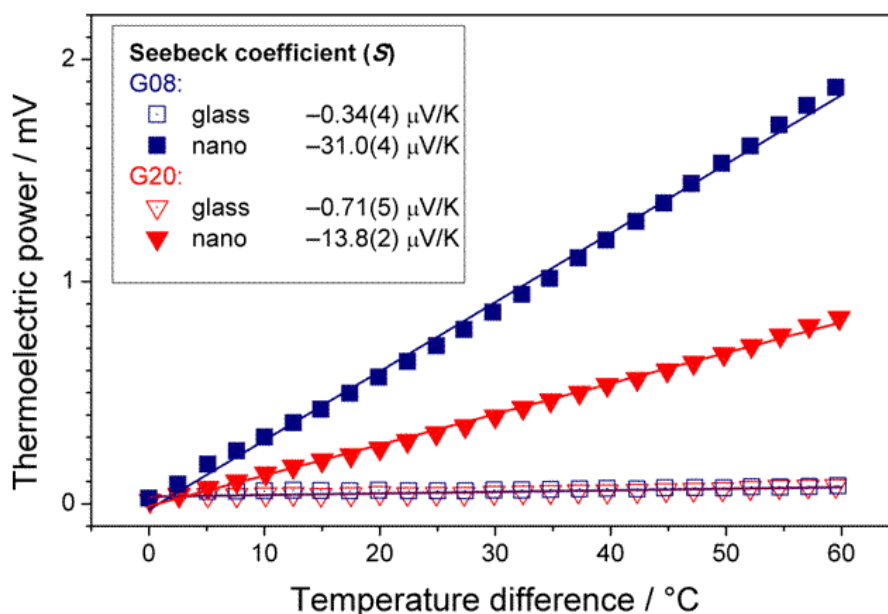
- Próbkki Chunga wykazywały bardzo niską energię aktywacji (tj. $E_a < 0,1$ eV) oraz liniową zależność przewodności w skali Arrheniusa do temperatury co najmniej $-30^\circ C$. Materiały badane przeze mnie cechowała większa energia aktywacji ($E_a > 0,10$ eV) oraz systematyczne odstępstwo od zależności Arrheniusa (tj. wzoru (3)) w zakresie niskich temperatur. W temperaturach ujemnych (w skali Celsjusza) wyrażenie Motta opisujące hopping zmiennozasięgowy (wzór (4)) mogło być satysfakcjonująco dopasowane do doświadczalnych temperaturowych zależności przewodności. Potwierdza to niemetaliczny charakter przewodności oraz jest dowodem na występowanie przewodności hoppingowej.
- Nawet jeśli próbki byłyby zanieczyszczone związkami węgla (np. pochodzącymi z zewnętrznego tygla), ich wpływ na przewodnictwo powinien być już widoczny w próbkach szklistych. Tak jednak nie było, gdyż szkła po syntezie wykazywały zawsze bardzo niskie przewodnictwo elektryczne. Aby wytworzyć ścieżki przewodnictwa np. z Fe_2P podczas wygrzewania

szkieł, potrzebna jest atmosfera redukująca. Jednakże proces nanokrystalizacji zawsze zachodził w powietrzu. Stąd pojawienie się wspomnianych wyżej metalicznych zanieczyszczeń jest bardzo mało prawdopodobne.

- W przypadku próbek o metalicznym przewodnictwie, oczekiwano by wartości współczynnika Seebecka były rzędu mikrowoltów na kelwin. Tymczasem w badanych przez mnie wysoko przewodzących próbkach wartości S były większe o co najmniej rząd wielkości, czyli tak, jak to ma miejsce w wielu półprzewodnikach.

W szklach wanadanowo-fosforanowych badanych w pracy [H1], wanad celowo był poddawany redukcji w kontrolowanych warunkach, aby pokazać różnice między nieodwracalnym wpływem termicznej nanokrystalizacji na przewodność materiałów i odwracalnym przejściem metal-izolator. Przykłady odwracalnych zmian przewodności o charakterze schodkowym na skutek efektu MIT w VO_2 przedstawione są wykresach na rys. 5 po prawej stronie. Natomiast nieodwracalny wpływ nanokrystalizacji na przewodność elektryczną został przedstawiony na wykresach po lewej na tym samym rysunku. Oczywiście jest, że to kształt drugiej grupy wykresów przypomina kształt wykresów Arrheniusa dla nanokrystalizowanych szklistych odpowiedników oliwinów, zaś ewentualny efekt MIT w temperaturze ok. 67°C zostałby bez wątpienia zaobserwowany i prawidłowo zidentyfikowany, chociażby ze względu na odwracalny charakter tego procesu.

Podsumowując, kilka alternatywnych hipotez zostało z należytą sumiennością zbadanych, przeanalizowanych i ostatecznie odrzuconych. Gigantyczny wzrost przewodności na skutek termicznej nanokrystalizacji szklistych odpowiedników oliwinów został natomiast skorelowany z ich unikalną mikrostrukturą, którą tworzyły bardzo małe (nawet 5 nm) nanokrystalizaty zanurzone w szczątkowej matrycy szklistej. Wysokie przewodnictwo jest spowodowane korzystnymi warunkami hoppingu elektronów (polaronów) w silnie nieuporządkowanych (zdefektowanych) obszarach przy powierzchniach ziaren.



Rys. 11. Siła termoelektryczna próbek o wzorze nominalnym $\text{LiFe}_{1-5x/2}\text{V}_x\text{PO}_4$ o $x = 0,08$ oraz $0,20$ przed (*glass*) i po (*nano*) termicznej nanokrystalizacji w optymalnej temperaturze [H4].

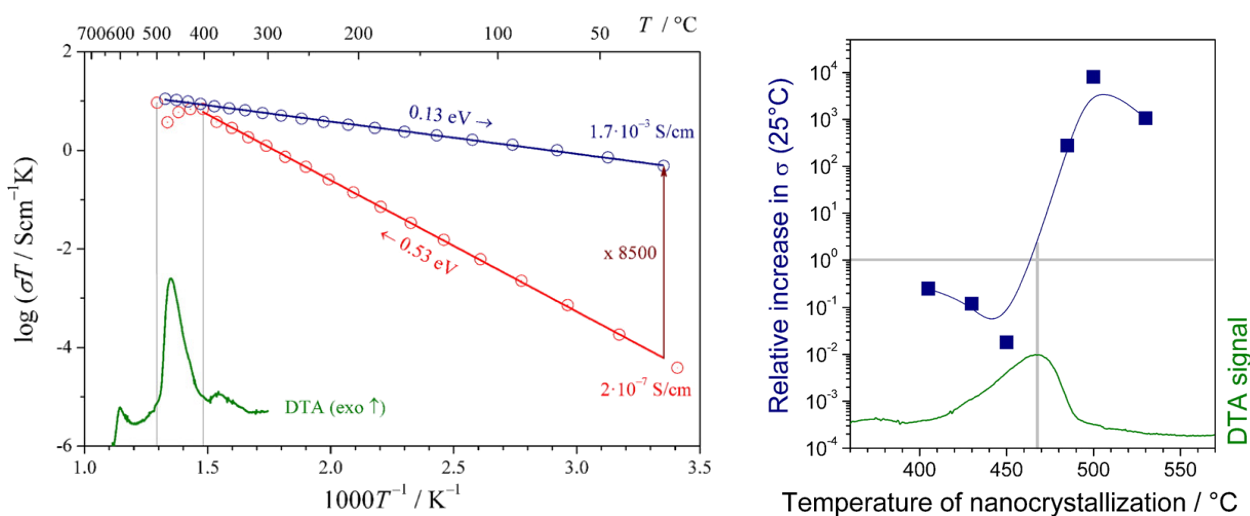
4.7.3. Szklá fosforanowe – $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [H5]

Pomimo zdecydowanej dominacji na rynku baterii takich materiałów katodowych jak LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (tzw. NMC) czy LiFePO_4 (tzw. LFP), systematycznie pojawiają się doniesienia o innych związkach aktywnych elektrochemicznie, które mogłyby konkurować z nimi pod względem pojemności grawimetrycznej, całkowitej magazynowanej energii, odwracalności i powtarzalności cykli ładowania/rozładowania oraz wartości przewodności elektrycznej. Pojawiają się także prace dotyczące fluorofosforanów, pokazujące, że materiały te wykazują wysoki potencjał redox sięgający 4 V względem Li^+/Li . W pracy [H5] podjęto próbę syntezy nanokrystalicznych fluorofosforanów, wychodząc ze szkieł układu $\text{LiF-M}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ($\text{Me} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Ti}$), o składzie nominalnym $\text{Li}_3\text{Me}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Materiały te powinny być izostrukuralne z materiałami o strukturze typu NASICON-u, takimi jak $\text{Na}_3\text{Me}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [12].

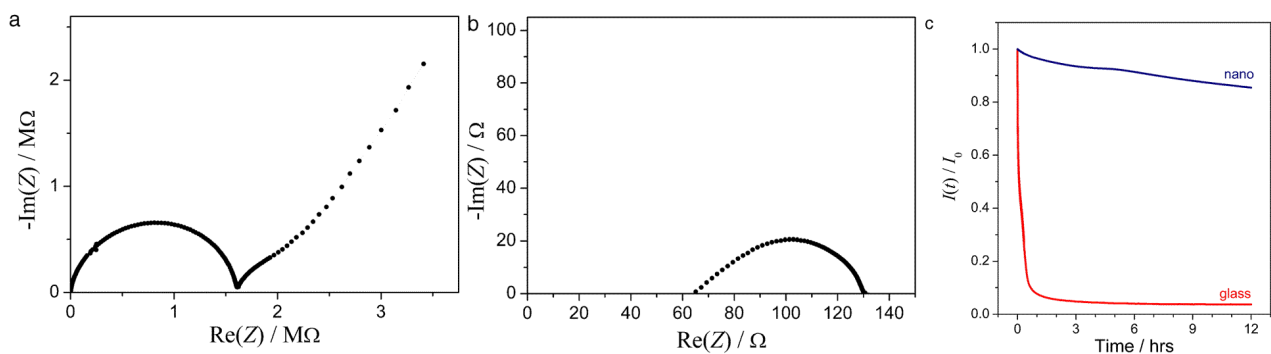
Szklá zostały otrzymane standardową metodą *melt-quenching*. Zastosowano wspomnianą wcześniej technikę podwójnego tygła (por. podrozdział 4.7.1), aby zapobiec utlenianiu jonów metali przejściowych (np. Fe^{2+} oraz Ti^{3+}) oraz umożliwić częściową redukcję wanadu. Próbki zostały oznaczone zgodnie z symbolem (symbolami) metalu przejściowego Me (V – wanad, F – żelazo, T – tytan), który zawierają w swoim składzie $\text{Li}_3\text{Me}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Morfologia otrzymanych próbek silnie zależała od ich składu. Próbki oznaczone jako VV, $\text{F}_{0.5}\text{V}_{1.5}$, TV były ciemnoszare (niemalże czarne) i błyszczące. Próbki FV i FF były czarne i matowe. Materiał oznaczony jako TT był błyszczący oraz przezroczysty.

Krzywe DTA większości próbek (tj. VV, $\text{F}_{0.5}\text{V}_{1.5}$, TT, TV) wykazywały typowe efekty obserwowane w szklach: schodkowy skok linii bazy oznaczający przejście szkliste, po którym występowało maksimum egzotermiczne związane z krystalizacją. Charakterystyczne temperatury także zależały od składu: temperatura przejścia szklistego (T_g) zawierała się w przedziale od 373°C do 455°C , a temperatura maksimum krystalizacji (T_c) była w zakresie $459\text{--}514^\circ\text{C}$.

Wyniki badania XRD otrzymanych próbek były w dobrej zgodności z pomiarami DTA. W ogólności dyfraktogramy świeżo otrzymanych próbek zawierały jedynie halo amorficzne. Jedynie na dyfraktogramach próbek FF oraz FV, czyli zawierających co najmniej jeden atom Fe we wzorze chemicznym, pojawiło się wiele refleksów braggowskich. Zawartość fazy krystalicznej



Rys. 12. Wykres Arrheniusa próbki o nominalnym składzie $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ podczas ogrzewania do 500°C i późniejszego chłodzenia (po lewej). Względne zmiany przewodności na skutek termicznej nanokrystalizacji (mierzone w 25°C) zestawione z przebiegiem krzywej DTA (po prawej) [H5].



Rys. 13. Figury impedancyjne próbek $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$: a) szklistych; b) nanokrystalicznych; c) zależności czasowe prądu podczas pomiarów liczb przenoszenia metodą Hebba–Wagnera w próbce szklistej i nanokrystalicznej [H5].

w próbkach bogatych w żelazo jest zrozumiała, biorąc pod uwagę umiarkowane właściwości szkłotwórcze tlenków żelaza. Dla wszystkich składów szklistych przeprowadzono pomiary XRD w funkcji temperatury. Po krystalizacji, materiały zawierały co najmniej 2 fazy krystaliczne: jedną z nich była faza typu NASICON-u $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (nr wzorca ICDD 01-078-1465). Względna intensywność refleksów pochodzących od różnych faz zmieniała się z temperaturą. Średnie rozmiary ziaren, oszacowane ze wzoru Scherrera, wynosiły typowo 40–60 nm w 420°C, ok. 75 nm w 500°C oraz ponad 100 nm w 600°C. Ostatnia podana wartość jest tylko zgrubnym oszacowaniem, ponieważ jest już poza zakresem stosowalności wzoru Scherrera.

Na podstawie wstępnych pomiarów elektrycznych ustalono, że najbardziej obiecująca jest próbka oznaczona jako VV. Dlatego jej właściwości elektryczne zostały dokładniej zbadane. W szczególności wyznaczono wpływ ogrzewania próbki do różnych temperatur maksymalnych z zakresu 405–530°C (tj. bliskich T_c). Największy wzrost przewodności względem szkła wyjściowego (wyznaczany w 25°C) zaobserwowano na skutek nanokrystalizacji próbki VV w 500°C (rys. 12). W tym przypadku przewodność wzrosła z $2 \cdot 10^{-7}$ S/cm do $1,7 \cdot 10^{-3}$ S/cm (tj. o cztery rzędy wielkości), a energia aktywacji zmalała do 0,13 eV. Ogrzewanie do temperatury wyższej niż 500°C prowadziło do mniejszego wzrostu przewodności (mierzonego potem po ostudzeniu do temperatury pokojowej). Podobny efekt zaobserwowano wcześniej w przypadku szkieł wanadanowo-fosforanowych [36] oraz litowo-żelazowo-wanadanowo-fosforanowych [H2]. Podsumowanie pomiarów elektrycznych próbek VV zaprezentowano na rys. 12 (po prawej). Widać wyraźnie, że silny wzrost przewodności (w ok. 470°C) skorelowany jest w sposób oczywisty z maksimum krystalizacji obserwowanym na krzywej DTA.

Figury impedancyjne próbek szklistych były typowe dla mieszanych przewodników elektro- i jonowych (rys. 13a). Składały się z półokręgu, niskoczęstotliwościowego „ogona” (ang. *spur*) nachylonego pod kątem ok. 45° (co, wskazując na obecność impedancji Warburga, może sygnalizować efekty związane z dyfuzją jonów Li^+) i drugiego półokręgu na końcu tego „ogona”. Z kolei najlepiej przewodząca próbka VV po nanokrystalizacji wykazywała figury impedancyjne charakterystyczne dla przewodników o przeważającym przewodnictwie elektronowym (rys. 13b). Składały się one z jednego półokręgu, silnie zniekształconego przez efekty indukcyjne występujące przy wysokich częstotliwościach. Oznacza to, że termiczna nanokrystalizacja prowadzi do wzrostu głównie przewodnictwa elektronowego. Aby zweryfikować tę tezę, wyznaczono elektronowe liczby przenoszenia (t_e) dla szklistej i najlepiej przewodzącej nanokrystalicznej próbki składu VV, tj. próbek odpowiadających wykresom na rys. 13a oraz b. W pomiarach liczb przenoszenia założono, że elektronowa liczba przenoszenia równa się ilorazowi natężenia

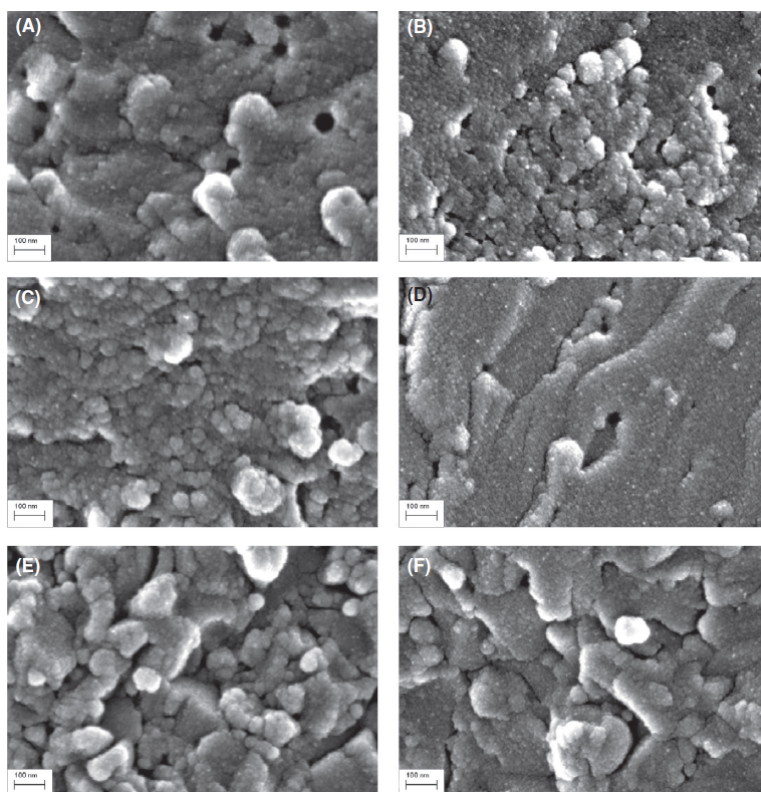
prądu płynącego przez próbkę po 12 h oraz natężenia prądu zmierzonego natychmiast po pobudzeniu jej stałym napięciem schodkowym (rys. 13c). W rezultacie potwierdzono, że elektronowa liczba przenoszenia w próbce nanokrystalicznej (0,85) była znacząco wyższa niż w szkłe (0,04).

Mikrostruktura próbek obserwowana za pomocą SEM była zgodna z wynikami pomiarów XRD. W ogólności widoczne były zarówno ziarna o rozmiarach poniżej 100 nm jak i rzędu kilku mikrometrów. Ta obserwacja jest zgodna z wielofazowym charakterem próbek, określonym na podstawie pomiarów XRD.

4.7.4. Szklą fosforanowe – $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ typu NASICON-u [H6]

W pracy [H6] przedstawiono wyniki badań nad szklami i nanomateriałami typu NASICON-u. Zbadano sześć materiałów o nominalnym składzie $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, gdzie $\text{M}_2 = \text{V}_2, \text{Ti}_2, \text{Fe}_2, \text{TiV}, \text{FeV}$ oraz FeTi . Szklą zsyntetyzowano omówioną już wcześniej metodą szybkiego chłodzenia z fazy ciekłej (*melt-quenching*). Proces prowadzono z użyciem techniki podwójnego tygła w celu zabezpieczenia przez utlenianiem próbek, a w szczególności przed przechodzeniem metali przejściowych na wyższe stopnie utlenienia. Amorficzność próbek została potwierdzona w pomiarach XRD. Zauważono i zidentyfikowano jednak niewielkie wytrącenia (w zależności od składu) tlenków wanadu, żelaza lub fosforanów sodu i tytanu.

Krzywe DTA były typowe dla materiałów szklistych. Zawierały przesunięcie linii bazowej, charakterystyczne dla przejścia szklistego, i 1-2 egzotermiczne maksima związane z krystalizacją. Zaobserwowano silną zależność temperatury przejścia szklistego i krystalizacji od metalu przejściowego występującego w związku. We wszystkich badanych materiałach, T_g zawierało się w przedziale od 365 do 481°C, a maksima krystalizacji pomiędzy 400 i 557°C.



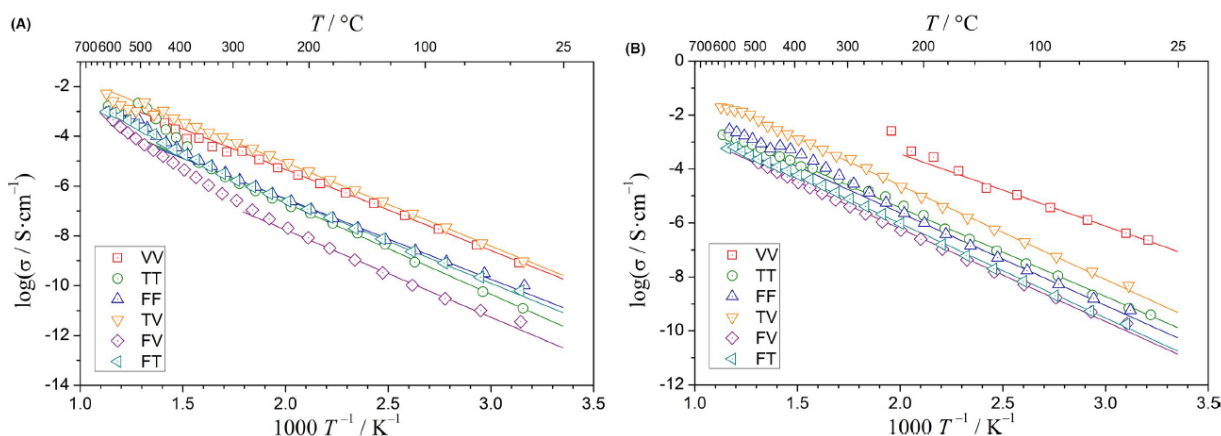
Rys. 14. Mikrostruktura próbek o składzie $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ po wygrzaniu w 600°C. $\text{M}_2 = \text{V}_2$ (A), Ti_2 (B), Fe_2 (C), TiV (D), FeV (E) oraz FeTi (F) [H6].

Metodą XRD w funkcji temperatury zbadano procesy krystalizacji zachodzące w otrzymanych szklach. Wygrzewanie do 600°C prowadziło do otrzymania nanomateriałów o oczekiwanej strukturze typu NASICON-u. W niektórych próbkach zidentyfikowano dodatkowe, niewielkie wytrącenia innych faz. Jedynie próbka o $M_2 = Fe_2$ posiadała strukturę jednoskośną $\alpha-Na_3Fe_2(PO_4)_3$. Rozmiar ziaren oszacowano metodą Scherrera. W zależności od składu, zawierał się on w przedziale od 45 do 112 nm. Rozbieżności te zostały potwierdzone poprzez obrazowanie mikrostruktury nanomateriałów mikroskopią SEM (rys. 14). Zauważono „rozmyte” powierzchnie ziaren, co może świadczyć o dużym nieporządku w tych obszarach. Zdjęcia SEM wskazują, że ziarna krystaliczne nie tworzą zwartej struktury. Brak dobrego kontaktu między ziarnami może istotnie obniżać przewodność materiału.

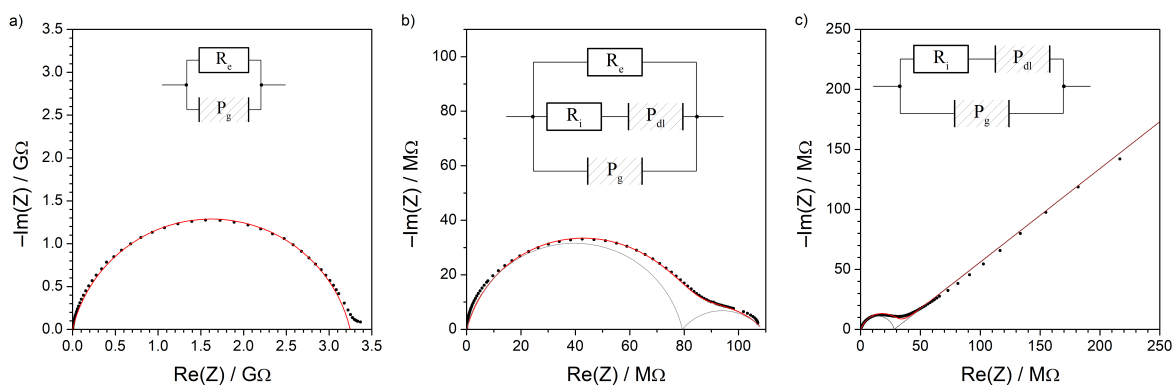
Wyniki badań strukturalnych i mikrostrukturalnych pozostają w zgodzie z pomiarami przewodności elektrycznej metodą spektroskopii impedancyjnej (rys. 15). Przewodność szkieł w temperaturze pokojowej zawierała się w przedziale od $3 \cdot 10^{-13}$ do 10^{-10} S/cm, a wartości energii aktywacji od 0,65 do 0,73 eV. Po termicznej nanokrystalizacji w 600°C, wartości przewodności w temperaturze pokojowej zauważalnie wzrosły. Zawierały się w przedziale pomiędzy 10^{-11} a 10^{-7} S/cm, zaś wartości energii aktywacji wynosiły od 0,53 do 0,70 eV. Nie były to zatem wzrosty tak gigantyczne, jak w przypadku badanych wcześniej szkieł i nanomateriałów przewodzących jony litu. Najwyższe wartości przewodności zaobserwowano w materiałach zawierających wanad. Podobną obserwację poczyniono wcześniej dla analogicznej rodziny przewodników jonów litu badanych w pracy [H5].

W pracy [H6] szczególną uwagę skupiono na określeniu natury przewodności w szklach i materiałach, tj. na wyznaczeniu liczb przenoszenia. Pokazano, że badane szkła wykazywały dominujące przewodnictwo elektronowe. Podczas termicznej nanokrystalizacji próbki wykazywały mieszane przewodnictwo elektronowo-jonowe, a po schłodzeniu nanomateriały wykazywały dominujące przewodnictwo jonowe. Pomiary liczb przenoszenia metodą Hebba-Wagnera były w bardzo dobrej zgodności z analizą kształtu figur impedancyjnych wykonaną w funkcji temperatury (rys. 16).

W pracy [H6] wykazano, że można otrzymywać nanokrystaliczne materiały katodowe do NIB metodą termicznej nanokrystalizacji szkieł typu NASICON-u. Użyty w syntezie metal przejściowy miał znaczny wpływ na właściwości termiczne i elektryczne oraz wzrost ziaren. Termiczna nanokrystalizacja szkieł prowadziła do wzrostu przewodności elektrycznej, jednak nie tak spektakularnej jak w przypadku wcześniej badanych przewodników jonów litu. Ponadto wzrost dotyczył przede wszystkim składowej jonowej. Wydaje się, że ma to związek z mikrostrukturą materiałów, które wykazywały znacznie większe rozmiary ziaren niż w przypadku wcześniejszych prac.



Rys. 15. Temperaturowe zależności przewodności elektrycznej szkieł (A) i nanomateriałów (B) o składzie $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, gdzie $\text{M}_2 = \text{V}_2, \text{Ti}_2, \text{Fe}_2, \text{TiV}, \text{FeV}$ oraz FeTi [H6].

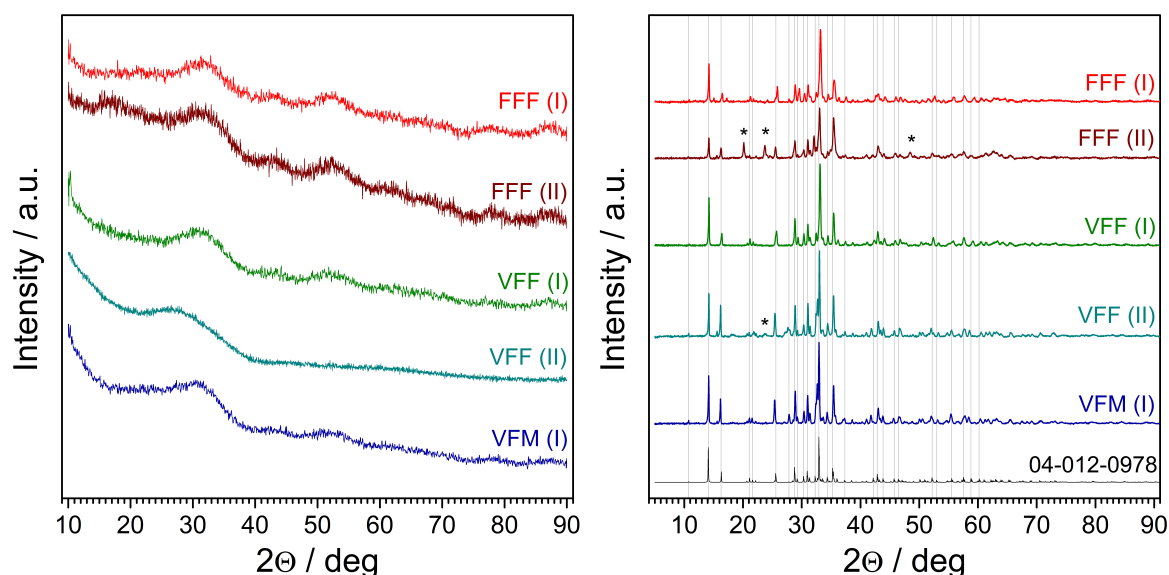


Rys. 16. Przykładowe figury impedancyjne próbek $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ obserwowane podczas pomiarów temperaturowych wraz z użytymi obwodami zastępczymi: a) przewodniki elektronowe; b) przewodniki mieszane; c) przewodniki jonowe [H6].

4.7.5. Szklą fosforanowe – $\text{Na}_2\text{M}_3(\text{PO}_4)_3$ typu alluaudyty [H7]

W pracy [H7] przedstawiono wyniki badań nad szklami i nanomateriałami typu alluaudyty. Zbadano trzy rodziny materiałów o nominalnym składzie $\text{Na}_2\text{M}_3(\text{PO}_4)_3$, gdzie $\text{M}_3 = \text{Fe}_3, \text{VFe}_2$ oraz VFeMn . Ponownie przy syntezie szkieł użyto metody *melt-quenching* oraz techniki podwójnego tygla. Celem optymalizacji technologii, pierwsze dwa składy zsyntetyzowano wykorzystując różne związki, będące źródłem żelaza. Stąd wyniki przedstawione w pracy [H7] dotyczą łącznie pięciu próbek. Szklistość próbek została potwierdzona w pomiarach XRD (rys. 17a). Nie zarejestrowano żadnych linii Braggowskich pochodzących od zanieczyszczeń krystalicznych.

Tak, jak w poprzednich przypadkach, krzywe DTA potwierdzały amorficzny stan świeżo otrzymanych próbek. Zawierały one przesunięcie linii bazowej charakterystyczne dla przejścia szklistego oraz egzotermiczne maksima związane z krystalizacją. Także w tym przypadku zaobserwowano silną zależność temperatury przejścia szklistego i krystalizacji od metalu przejściowego występującego w związku, a także od użytego prekursora żelaza. We wszystkich materiałach T_g zawierało się w przedziale od 441 do 577°C, a maksimum głównej krystalizacji pomiędzy 459 i 665°C.



Rys. 17. Dyfraktogramy szkieł (a – po lewej) i nanomateriałów (b – po prawej) typu alluaudytu. Pionowe szare linie wskazują na położenia linii Braggowskich wzorca alluaudytu z bazy ICDD [H7].

Metodą XRD w funkcji temperatury zbadano procesy krystalizacji zachodzące w otrzymanych szkiełach (rys. 17b). Wygrzewanie do 700°C prowadziło do otrzymania nanomateriałów o oczekiwanej strukturze typu alluaudytu. Jedynie w próbkach, do syntezy których użyto szczawianu żelaza (II), wykryto niewielkie zanieczyszczenia jednoskośną fazą $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Oznacza to, że użycie fosforanu żelaza (III) jako prekursora daje znacznie lepszą czystość fazową nanomateriałów. Średni rozmiar ziaren oszacowano metodą Scherrera. W zależności od składu, zawierał się on w przedziale od 41 do 91 nm.

Przewodność szkieł w temperaturze pokojowej zawierała się w przedziale od 10^{-16} do 10^{-9} S/cm, a wartości energii aktywacji od 0,61 do 1,01 eV. Po termicznej nanokrystalizacji w 700°C, wartości przewodności zauważalnie wzrosły, nawet do 10^{-7} S/cm (w temperaturze pokojowej), zaś wartości energii aktywacji spadły do zakresu od 0,44 do 0,67 eV. Pomiar liczb przeniesienia pokazały, że szkła przewodziły przede wszystkim elektronowo. Z kolei nanomateriały wykazywały przeważającą składową jonową przewodnictwa. Przedstawione wnioski pozostawały w zgodzie z kształtem figur impedancyjnych obserwowanych *in situ* podczas termicznej nanokrystalizacji próbek szklanych. Jakościowo są to obserwacje zgodne z wynikami zgromadzonymi dla szkieł i nanomateriałów typu NASICON-u. Ponownie wydaje się, że aby osiągnąć wyższe wartości przewodności tych nanomateriałów, potrzebna jest dalsza optymalizacja ich mikrostruktury.

Wyniki elektryczne zgromadzone dla szkieł i nanomateriałów przewodzących jony sodu nie muszą być w sprzeczności z analizą wyników szkieł przewodzących jony litu. Co prawda w tym przypadku obserwowano gigantyczne wzrostu przewodności elektronowej, która jednak mogła „tłumić” obserwację jednoczesnego niższego wzrostu przewodności jonowej. W przypadku zbadanych związków typu NASICON-u i alluaudytu, nie obserwowano – najpewniej ze względu na brak optymalnej mikrostruktury – znacznego wzrostu przewodności elektronowej, natomiast przewodność jonowa rosła (np. na skutek zwiększonego uporządkowania w nanomateriałach). Stąd mógł pojawić się efekt zmiany dominującego przewodnictwa z elektronowego na jonowe.

Na zakończenie tego podrozdziału należy podkreślić, że wg najlepszej wiedzy autora, praca [H7] stanowi pierwsze doniesienie literaturowe o syntezie materiałów o nominalnym składzie alluaudyków w postaci szklistej.

4.8. Analiza termiczna szkieł zawierających tlenki metali przejściowych [H7], [H8]

Analiza termiczna otrzymanych szkieł jest bardzo ważną techniką eksperymentalną, pozwalającą na wyznaczenie temperatury przejścia szklistego (T_g) oraz krystalizacji (T_c). Wartości te są niezwykle istotne dla określenia warunków optymalnej nanokrystalizacji. Z tego też powodu zostało wykonanych dużo pomiarów DTA/DSC, ale tylko najważniejsze wyniki zostały opublikowane. Wyniki analizy termicznej szkieł $V_2O_5-P_2O_5$ (VP), $Li_2O-FeO-V_2O_5-P_2O_5$ (LFVP) oraz $LiF-MO_x-P_2O_5$ (LMPF, gdzie $M = Ti, V, Fe$) zostały poddane starannej analizie i opublikowane w pracy [H8]. W szczególności zbadano wpływ szybkości grzania w eksperymencie DTA/DSC na wartości T_g oraz T_c . Ostatnio, w 2019 r., przeprowadzono również dokładną analizę termiczną szklistych analogów alluaudyków układu $Na_2O-M_2O_3-P_2O_5$ (NMP, $M = V, Fe, Mn$), której wyniki stanowią część pracy [H7].

Należy pamiętać, że badane metodami analizy termicznej próbki nie znajdują się w stanie równowagi termodynamicznej, lecz raczej w stanie metastabilnym. Dodatkowo temperatury obserwowanych efektów termicznych zależą od szybkości zmiany temperatury podczas pomiaru. W większości przypadków stosuje się szybkości grzania rzędu $10-20^\circ C/min$. W badaniach dużo uwagi poświęciłem skorelowaniu wyników pomiarów przewodności elektrycznej (wykonywanych w warunkach stabilizacji temperatury) z krzywymi DTA/DSC mierzonymi z możliwie niską szybkością grzania, tj. $1^\circ C/min$.

Powszechnie obserwuje się w pomiarach DTA/DSC wzrost doświadczalnych wartości T_g oraz T_c wraz ze wzrostem szybkości grzania. W latach 1950. H.E. Kissinger badał wpływ różnych szybkości grzania na termogramy różnych materiałów i zaproponował zależność [37], którą wygodnie jest zapisywać w następujący sposób:

$$\ln\left(\frac{\theta}{T_m^2}\right) = -\frac{Q}{k_B T_m} + C, \quad (9)$$

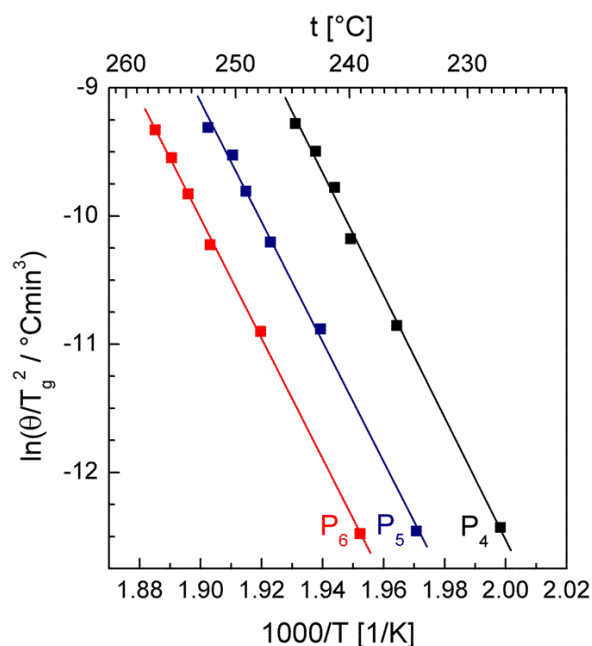
gdzie θ – szybkość grzania w $^\circ C/min$ lub K/min , T_m – charakterystyczna temperatura efektu termicznego wyrażona w kelwinach, k_B – stała Boltzmanna, Q – energia aktywacji procesu, zaś C – stała.

Równanie Kissingera stało się najpopularniejszą i prawdopodobnie najczęściej używaną zależnością, łączącą doświadczalne wartości temperatur wyznaczanych z pomiarów DTA/DSC z szybkością grzania. Dwie dekady później M. Lasocka zaproponowała prostszy, fenomenologiczny wzór opisujący $T_g(\theta)$ [38]:

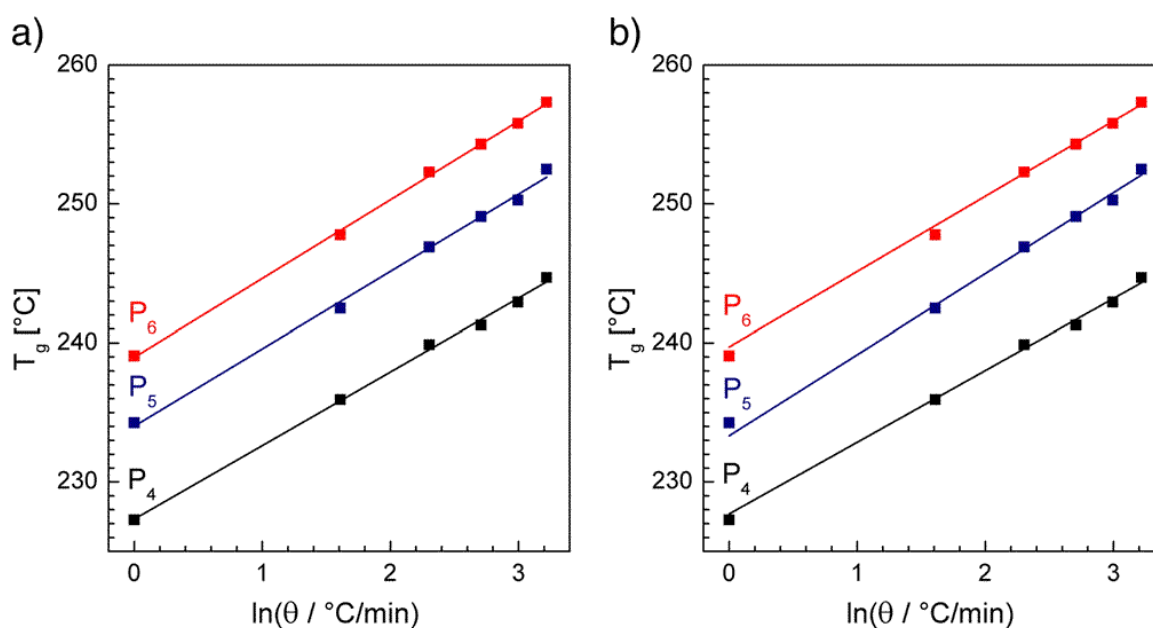
$$T_g = A + B \ln \theta, \quad (10)$$

gdzie: A, B – stałe doświadczalne. Praktyczną zaletą tej zależności, oprócz oczywistej prostoty, jest fakt, że wartość parametru A równa się temperaturze przejścia szklistego zachodzącego podczas grzania z szybkością $\theta = 1^\circ C/min$.

W pracy [H8] pokazano, że wyniki pomiarów DTA/DSC satysfakcjonująco spełniają zarówno zależność (9) jak i (10). Dlatego wartości parametrów Q, A oraz B zostały wyznaczone dla wszystkich badanych szkieł. Jakość dopasowania zaprezentowana jest na rys. 18 oraz 19. Wartości Q (energii aktywacji przejścia szklistego) zawierały się w przedziale od 4,03 eV (w szklach VP) do 6,61 eV (w szklach LFVP). Wyniki zamieszczone w pracy [H7] przyniosły takie same



Rys. 18. Wykres Kissingera temperatur przejścia szklistego obserwowanego w pomiarach DTA próbek szkieł o składzie $90\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{P}_2\text{O}_5$ różniących się warunkami syntezy [H8].



Rys. 19. Zależność temperatury przejścia szklistego od logarytmu szybkości grzania różnych próbek szkieł o składzie $90\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{P}_2\text{O}_5$: a) zależność (10) dopasowana w pełnym zakresie; b) zależność (10) dopasowana w zakresie 10–25°C/min i ekstrapolowana do niższych temperatur [H8].

konkluzje. Zaobserwowano natomiast bardzo duży rozrzut wartości Q w zależności od składu i metody syntezy szkieł NMP, wynoszący od zaledwie ok. 1 eV aż do 8,7 eV.

Podsumowując, pokazano że zarówno klasyczna zależność Kissingera, jak i mniej znana zależność zaproponowana przez Lasocką dobrze opisują doświadczalne wartości przejścia szklistego od szybkości grzania w różnych szklach tlenkowych zawierających tlenki metali przejściowych, mimo iż te zależności stosuje się głównie w przypadku stopów metali. Dostrzeżono także pewne zalety podejścia Lasockiej. Oprócz prostoty wzoru (10), wykresy w skali używanej

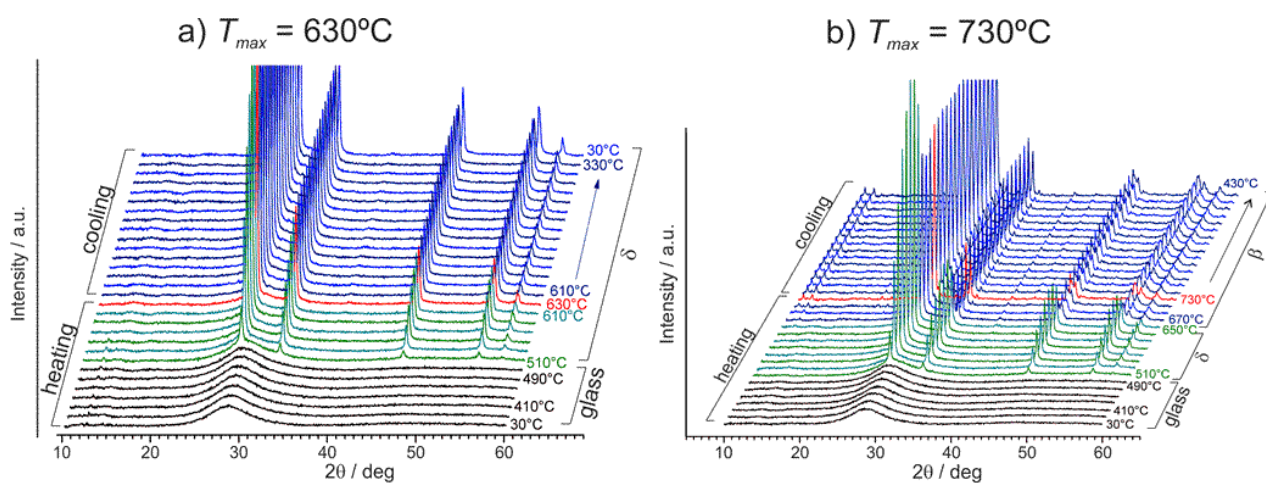
przez Lasocką są dużo czytelniejsze. Ponadto pokazano, że wartość $T_g(\theta = 1^\circ\text{C}/\text{min})$ może być z zadowalającą dokładnością wyznaczona z ekstrapolacji pomiarów wykonanych ze znacznie większymi prędkościami grzania ($\theta \geq 10^\circ\text{C}/\text{min}$). Różnice pomiędzy wartością zmierzona bezpośrednio a wyznaczoną z ekstrapolacji nie przekraczały kilku stopni Celsjusza.

4.9. Szklisty i nanokrystaliczny tlenek bizmutu – przewodnik jonowy [H9]

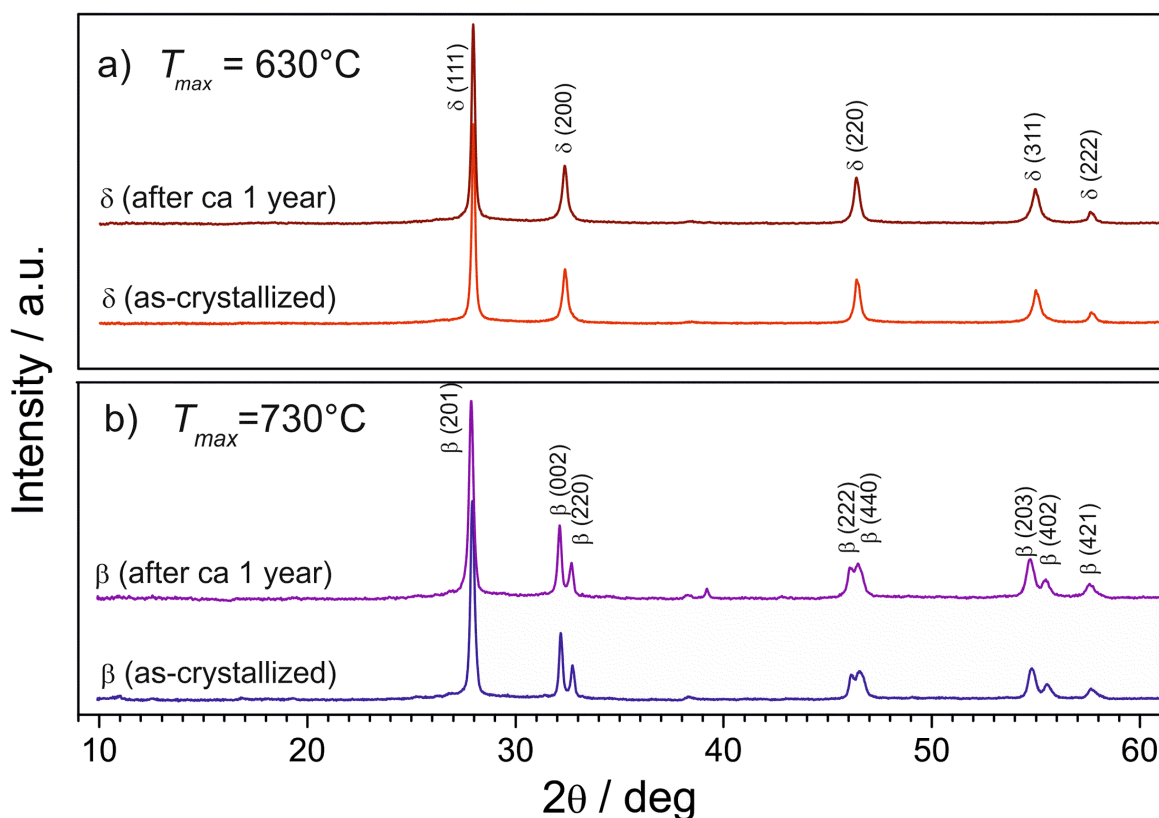
Tlenek bizmutu (III) jest dobrze znanym związkiem, który wzbudził zainteresowanie badaczy z kilku powodów. Po pierwsze, wykazuje duży polimorfizm — występuje w dwóch stabilnych fazach krystalicznych (jednoskośnej α – poniżej 730°C oraz regularnej centrowanej powierzchniowo δ pomiędzy 730 a 825°C) oraz kilku metastabilnych, oznaczanych przez β , γ , ϵ , μ oraz ω . Po drugie, faza δ - Bi_2O_3 jest znakomitym przewodnikiem jonów tlenu (O^{2-}), który cechuje rekordowa przewodność rzędu 1 S/cm w 750°C [39]. Z tych powodów był badany pod kątem zastosowania jako elektrolit w ogniwach paliwowych działających w umiarkowanych temperaturach (*IT-SOFC*), czujnikach i innych przyrządach funkcjonujących w temp. 500 – 800°C . Wysokie przewodnictwo fazy delta spowodowane jest faktem, że w strukturze typu fluorytu tej fazy aż 25% położeń jonów tlenu jest nieobsadzonych. Wiele grup badawczych na całym świecie pracuje nad możliwością stabilizacji fazy delta do temperatur znacznie niższych niż wspomniane 730°C . Najpopularniejsza metoda polega na stabilizowaniu fazy typu fluorytu poprzez roztwory stałe z innymi tlenkami, np. Y_2O_3 , Nb_2O_5 i wieloma innymi (np. [40]).

Pomimo że tlenek bizmutu nie zalicza się do grupy dobrych składników szklotwórczych, podjąłem próbę otrzymania szkła Bi_2O_3 w celu jego nanokrystalizacji. Celem prac, opublikowanych w [H9], było zbadanie i powiązanie ze sobą struktury, mikrostruktury i właściwości elektrycznych.

Komercyjnie dostępny tlenek bizmutu (III) w postaci proszku został stopiony w porcelanowych tyglach w temp. 1100°C przez 30 minut, a następnie szybko schłodzony pomiędzy dwoma metalowymi płytami. W wyniku syntezy otrzymano przezroczyste, całkowicie szkliste próbki (co zostało potwierdzone w badaniach XRD) o pomarańczowym zabarwieniu. Najwyraźniej zeszklenie było możliwe dzięki niekontrolowanym domieszkom Si/Al pochodzącym z tygli, ponieważ tlenek krzemu i tlenek glinu są bardzo dobrymi składnikami szklotwórczymi. Otrzymane



Rys. 20. Dyfraktogramy początkowo szklistej próbki Bi_2O_3 wykonane dla różnych temperatur w cyklu grzania i chłodzenia o temp. maksymalnej: a) 630°C , b) 730°C . Interwały temperatury wynosiły 20°C zarówno podczas grzania, jak i chłodzenia [H9].



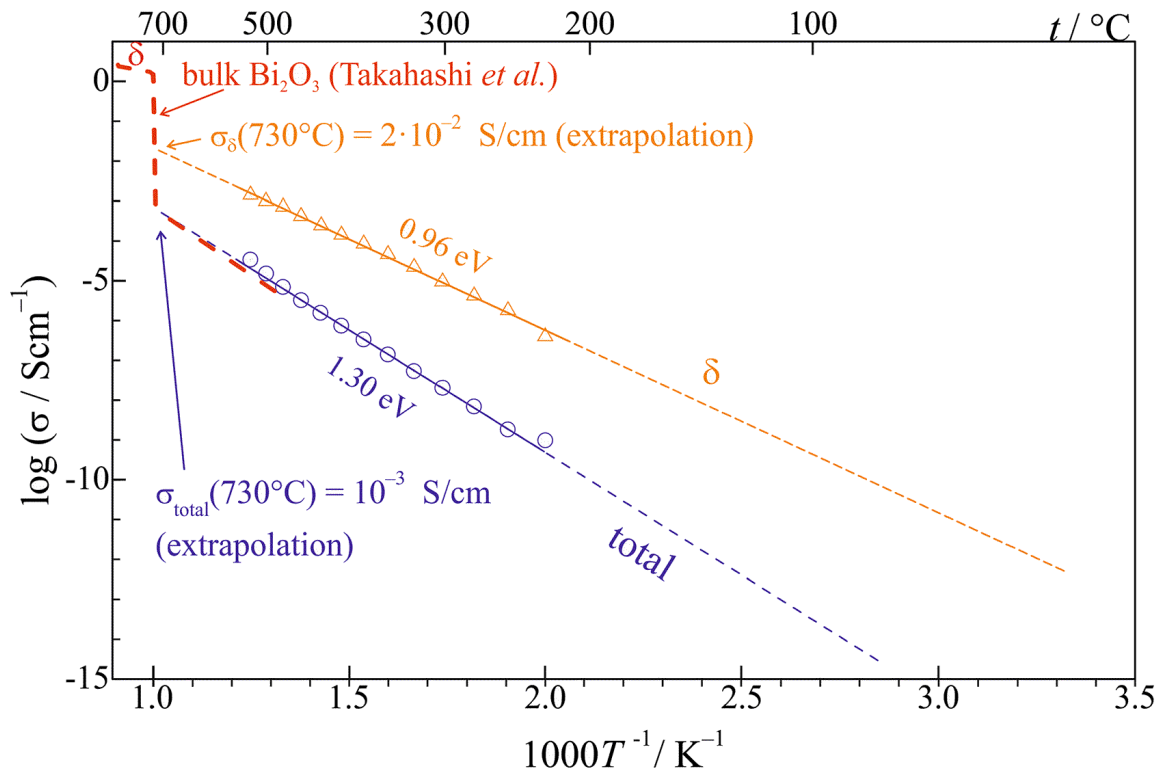
Rys. 21. Dyfraktogramy próbek Bi_2O_3 po ogrzewaniu do temp. maksymalnej: a) 630°C oraz b) 730°C , a następnie schłodzonej do temperatury pokojowej. Pomiary powtórzono po jednym roku starzenia w warunkach normalnych [H9].

próbki zbadano metodami XRD oraz DTA. Warto nadmienić, że zaobserwowane szerokie *halo* amorficzne miało większą intensywność niż w typowych próbkach szklistych, a położenie jego maksimum ($2\theta = 28^\circ$) zaskakująco dobrze zgadzało się z położeniem linii dyfrakcyjnej (111) fazy delta.

Przebiegi DTA miały kształt typowy dla szkielek. Zawierały one przesunięcie linii bazowej charakterystyczne dla przejścia szklistego w $T_g = 465^\circ\text{C}$, po którym widoczne było silne maksimum krystalizacji w 531°C (A) oraz dwa mniejsze egzotermiczne maksima w 650°C (B) oraz 678°C (C). Pomiary XRD w funkcji temperatury w zakresie do 730°C (rys. 20) pozwoliły na identyfikację tych procesów i przypisanie im faz krystalicznych: A) krystalizacja fazy delta; B) przejście $\delta \rightarrow \beta$. Trzeci proces roboczo zidentyfikowano jako przejście $\beta \rightarrow \gamma$. Zakres występowania fazy delta ($531\text{--}650^\circ\text{C}$) oraz beta (powyżej 650°C) podczas grzania jest zaskakujący, ponieważ w materiałach polikrystalicznych faza δ występuje dopiero powyżej 730°C , a faza β jest metastabilna i pojawia się podczas powolnego chłodzenia poniżej zakresu stabilności fazy δ .

Najbardziej doniosłym wynikiem badań przedstawionych w pracy [H9] jest obserwacja, że obie fazy (beta oraz – co najważniejsze – delta) po pojawieniu się w wyniku zoptymalizowanego procesu termicznego, zachowują stabilność podczas chłodzenia aż do temperatury pokojowej.

Stabilność wspomnianych faz została potwierdzona także po ok. roku przechowywania próbek w warunkach normalnych (tj. w powietrzu w temperaturze pokojowej — rys. 21). Średni rozmiar ziaren fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, oszacowany metodą Scherrera, wynosił 35 ± 4 nm. Krystality fazy $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ były większe (62 ± 11 nm), co jest naturalną konsekwencją wyższej temperatury, w której były formowane.



Rys. 22. Temperaturowe zależności przewodności elektrycznej: wartość całkowita (kółka), wnętrza ziaren o strukturze fazy δ (trójkąty) wraz z dopasowaniami zależności Arrheniusa (linie) [H9]. Dla porównania pokazano także wartości przewodności fazy δ w polikrystalicznym Bi_2O_3 (czerwona kreskowana linia) — na podstawie poz. [39].

Przewodność elektryczna szkieł oraz nanomateriałów została zmierzona metodą spektroskopii impedancyjnej w funkcji temperatury. Część pomiarów wykonałem wykorzystując unikalne stanowisko do pomiarów impedancji w ultra-wysokich częstotliwościach (do $f = 10$ GHz) w laboratorium prof. A. Keżionisa na Uniwersytecie Wileńskim. Pozwoliło to na obserwację wysokoczęstotliwościowej odpowiedzi od wysokoprzewodzącego wnętrza ziaren fazy δ , których przewodność była znacznie większa niż całkowita przewodność próbki objętościowej. Zaproponowano elektryczne obwody zastępcze, które dobrze oddawały procesy transportu zachodzące we wnętrzu i na powierzchni ziaren oraz w szczątkowej matrycy szklistej. Zaproponowany obwód został poparty obrazami SEM mikrostruktury próbek. Różnice pomiędzy przewodnością wnętrza ziaren a całkowitą przewodnością widoczne są na rys. 22.

Po raz pierwszy pokazano, że możliwa jest stabilizacja fazy δ do temperatury pokojowej w próbkach objętościowych metodą nanokrystalizacji szkła Bi_2O_3 . Podejście to jest wysoce nowatorskie jeśli chodzi o stabilizację faz tlenku bizmutu. Stosunkowo niedawno podobną metodę zastosowali K. Funke i J. Nowiński do stabilizacji w temperaturze pokojowej fazy α -AgI w matrycy szklistej [41]. Stabilizacja nanokrystalicznej fazy δ (o rozmiarach ziaren 35 nm) w matrycy szklistej jest najprawdopodobniej możliwa dzięki zjawisku uwięzienia tej fazy (związanej z lokalnymi naprężeniami, ciśnieniem i granicami ziaren), a nie poprzez domieszki pochodzące z zanieczyszczeń Al/Si. Z literatury wiadomo, że te domieszki – ze względu na swoje małe promienie jonowe – sprzyjają powstawaniu fazy γ - Bi_2O_3 , a nie δ - Bi_2O_3 . Pokazano, że otrzymane nanomateriały nie podlegają zmianom struktury nawet po roku starzenia w warunkach normalnych, mimo iż ani faza δ , ani β nie są termodynamicznie stabilne w tak niskiej temperaturze.

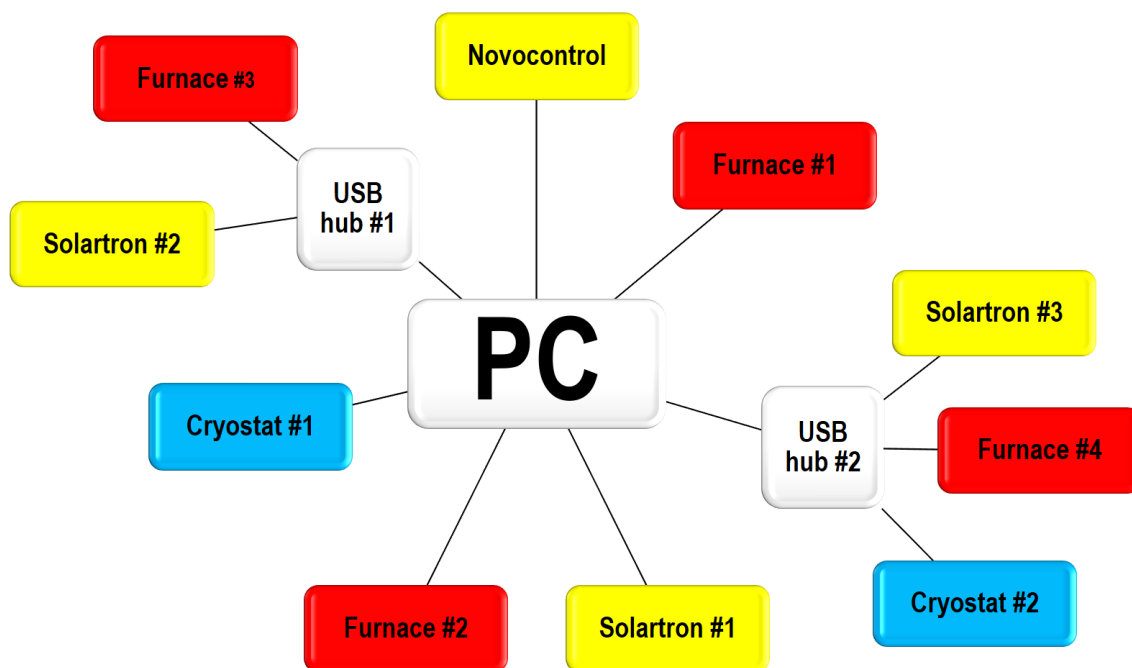
4.10. Oprogramowanie do pomiarów metodą spektroskopii impedancyjnej dla środowiska Linux [H10]

Badania stanowiące podstawę niniejszego wniosku habilitacyjnego wymagały wykonywania dużej liczby pomiarów metodą spektroskopii impedancyjnej. W tym celu wraz z moimi dyplomantami stworzyłem i systematycznie rozwijam własne oprogramowanie sterujące pomiarami impedancyjnymi [H10].

Spektroskopia impedancyjna jest niezastąpioną metodą doświadczalną do analizy zespolonej odpowiedzi elektrycznej próbek przewodzących. O ile wyznaczenie przewodności omowej przewodników elektronowych (np. metali czy półprzewodników) jest proste przy użyciu metod stałoprądowych, o tyle pomiary przewodników o bardziej złożonych mechanizmach wymagają bardziej zaawansowanych metod. Jest to nieodzowne w przypadku badania przewodników jonowych oraz mieszanych elektronowo-jonowych, w których ruchliwe jony blokują się przy elektrodach nieodwracalnych i zmniejszają wypadkowe natężenie płynącego prądu. W przypadku polikrystalicznych materiałów ceramicznych lub kompozytów szkło-ceramika, spektroskopia impedancyjna może być wykorzystana do rozróżnienia procesów transportu ładunku elektrycznego związanych z mikrostrukturą materiału, np. ziaren i granic ziaren. Ponadto metoda ta pozwala na oszacowanie elektronowych i jonowych liczb przenoszenia.

W dziedzinie joniki ciała stałego pomiary impedancyjne są wykonywane zwykle w funkcji temperatury, tj. dane impedancyjne są zbierane w warunkach izotermicznych dla każdej nastawionej temperatury. Stąd można otrzymać temperaturowe zależności przewodności oraz energie aktywacji. Całkowita impedancja próbki – w zależności od materiału – może przyjmować skrajnie różne wartości, od pojedynczych omów po giga czy teraomy. Zakres stosowanej temperatury zależy od rodzaju próbki. Materiały do ogniw paliwowych zwykle mierzone są w wysokich temperaturach dochodzących do 800°C. Procesy elektryczne zachodzące w przewodnikach jonowych są lepiej widoczne w dużo niższych temperaturach, sięgających czasami –180°C. Przewodność materiałów wykazujących hopping elektronowy warto badać w szerokim zakresie temperatury od –180 °C do +500°C w celu obserwacji zarówno hoppingu wspomaganego fononami, jak i hoppingu zmiennozasięgowego.

Takie bogactwo wymagań eksperymentalnych niesie za sobą konieczność posiadania bogatego zaplecza aparaturowego, wliczając w to różne mierniki impedancji oraz kontrolery/stabilizatory temperatury. Wszystkie te urządzenia powinny ze sobą niezawodnie współpracować pod kontrolą komputera. Ponadto automatyzacja pomiarów jest niezbędna przy dłuższych doświadczeniach, które mogą trwać wiele dni. Tak wyśrubowanym wymaganiom nie może sprostać oprogramowanie dostarczane przez producentów różnych urządzeń. Ponieważ spektroskopia impedancyjna jest najważniejszą techniką badawczą stosowaną w Zakładzie Joniki Ciała Stałego Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej, wytworzenie naszego własnego oprogramowania, które spełniałoby wszystkie nakreślone wyżej wymagania, było naturalnym rozwiązaniem. Od wielu lat używaliśmy w naszych laboratoriach oprogramowania napisanego przez prof. J. Dygasa. Jednakże było ono początkowo napisane w Fortranie, a potem przepisane na Pascala, co silnie uzależniało je od archaicznego systemu DOS i starych powolnych komputerów z lat dziewięćdziesiątych. Nie dziwi zatem, że było absolutnym priorytetem wytworzenie programowania w nowoczesnym języku C++ pod platformę Linux, współpracującym z nowoczesnymi urządzeniami będącymi na wyposażeniu naszych laboratoriów.



Rys. 23. Przykład połączeń pomiędzy urządzeniami i kontrolującym ich komputerem. Do konkretnego pomiaru można dowolnie wybrać stosowne urządzenia. [H10]

W obecnej wersji oprogramowani obsługiwane są mierniki impedancji Solartron 1260 oraz Novocontrol Alpha-A. Pomiary mogą być przeprowadzane zarówno w niskich, jak i w wysokich temperaturach: używając albo kriostatu azotowego, albo pieca, tj. w szerokim zakresie od 77 K do temp. przekraczających 1000 K. Główną zaletą tego oprogramowania jest możliwość dowolnego (sensownego) przyporządkowywania analizatorów i kontrolerów temperatury zgodnie z wymaganiami pomiaru (rys. 23), jak również równoległym prowadzeniem pomiarów sterowanych przez jeden komputer. Do dodatkowych zalet należą: niekomercyjne, otwarte, darmowe środowisko Linux, niskokosztowe interfejsy GPIB-USB oraz RS232-USB, konfiguracja za pomocą prostych plików tekstowych (co jest efektywne czasowo przy prowadzeniu wielu podobnych pomiarów), jednoznaczna identyfikacja urządzeń przyłączonych do portów szeregowych oraz możliwość zaimplementowania obsługi innych urządzeń w przyszłości.

Oprogramowanie powstawało pod moim kierownictwem i przy pomocy moich byłych dyplomatów: Jana Chełmickiego (sterownik kontrolera Eurotherm 2404), Jana Olszaka (sterownik kontrolera Lakeshore 331) oraz Michała Możejko (obsługa interfejsów USB).

4.11. Podsumowanie i wnioski

W pracach stanowiących podstawę niniejszego wniosku habilitacyjnego szczegółowo zbadano procesy nanokrystalizacji zachodzące w wielu różnych szklach tlenkowych. Najważniejsze wnioski płynące z tych badań można zawrzeć w następujących punktach:

- Rosnąca liczba zbadanych szklistych analogów materiałów katodowych (przewodniki o mieszanym przewodnictwie elektronowo-jonowym) oraz stałych elektrolitów (przewodniki jonowe) wykazuje zmiany struktury, mikrostruktury oraz wielu właściwości fizycznych, w tym elektrycznych w wyniku procesu termicznej nanokrystalizacji.
- Rozmiary otrzymany nanoziaren zawierają się zwykle w przedziale między 5 a 50 nm.
- Termiczna nanokrystalizacja materiałów katodowych prowadzi zwykle do znacznego, a czasami gigantycznego (nawet o 10 rzędów wielkości!) i nieodwracalnego wzrostu przewodności elektrycznej oraz do spadku energii aktywacji. Zjawisko to związane jest z silnie rozbudowanymi powierzchniami nanoziaren i zostało wyjaśnione na podstawie modelu *core-shell* oraz teorii Motta hoppingu małych polaronów.
- Zaobserwowano znaczące różnice pomiędzy „podatnością” na wzrost przewodności w przewodnikach jonów litu i jonów sodu. W przypadku tych drugich obserwowano znacznie mniejszą skalę wzrostu. Zjawisko to nie zostało jeszcze wyjaśnione i wymaga dalszych, szeroko zakrojonych badań. Należy jednak zaznaczyć, że w zbadanych przewodnikach jonów sodu wielkość ziaren krystalicznych była rzędu 100 nm – zauważalnie większa niż w przypadku zbadanych nanomateriałów przewodzących jony litu.
- Po raz pierwszy pokazano, że termiczna nanokrystalizacja umożliwia stabilizację w temperaturze pokojowej superjonowej fazy δ - Bi_2O_3 w postaci nanokrystalitów uwieczonych w macierzy szklistej.
- Synteza nanomateriałów ze szklistych odpowiedników interesujących materiałów jest nieskomplikowaną, tanią i skalowalną metodą, która może prowadzić do znacznych, pożądanych i w pełni kontrolowanych modyfikacji fizycznych właściwości materiałów – przewodności elektrycznej, termicznej stabilności oraz mikrostruktury.

W ramach prac zawartych w niniejszym wniosku habilitacyjnym, przeprowadzono spójne i szeroko zakrojone badania nad termiczną nanokrystalizacją wybranych ważnych szkieł tlenkowych. W szczególności udzielono odpowiedzi na postawione uprzednio (podrozdz. 4.5) ważne pytania:

- Efekt znacznego wzrostu przewodności elektrycznej w wyniku termicznej nanokrystalizacji został zaobserwowany w wielu układach szklotwórczych. Końcowe wartości przewodności znacząco różniły się w zależności od składu/rodziny badanych materiałów. Najwyższe wartości (ok. 10^{-2} S/cm w temperaturze pokojowej) zaobserwowano dla układów opartych na szklach wanadanowych i fosforanowych. Względny wzrost przewodności silnie zależał od przewodności początkowego szkła.
- Bezwzględne wartości przewodności osiągnięte w wyniku wczesnego etapu badań zostały znacznie podwyższone. Optymalizacja procesu nanokrystalizacji polegała na precyzyjnym doborze maksymalnej temperatury procesu oraz modyfikacji składu materiałów wyjściowych. W szczególności stwierdzono, że dodatek wanadu w szklach litowo-żelazowo-fosforanowych odgrywał ważną rolę w procesie optymalizacji.
- Nie określono ścisłego kryterium, które pozwalałoby przewidywać składy materiałów, w których proces nanokrystalizacji będzie dawać znaczne efekty. Niemniej wydaje się zasadne

twierdzić, że korzystne z punktu widzenia procesu będzie, jeśli krystalizacja zachodzić będzie w niewiele wyższej temperaturze niż przejście szkliste. Innymi słowy, wartość wyrażenia $T_{c0} - T_g$ powinna być stosunkowo mała.

- Alternatywne hipotezy próbujące wyjaśnić efekt gigantycznego wzrostu przewodności w badanych materiałach katodowych zostały skrupulatnie przeanalizowane i ostatecznie odrzucone.
- Z kształtu figur impedancyjnych oraz pomiarów liczb przenoszenia wyciągnięto wnioski, że nanokrystalizacja szkieł o mieszanym typie przewodnictwa (litowo-elektronowym) wpływa przede wszystkim na wzrost przewodności elektronowej.

Niniejszy wniosek habilitacyjny podsumowuje pewien spójny etap badań nad termiczną nanokrystalizacją szkieł tlenkowych. Niewątpliwie, poruszona tematyka warta jest kontynuacji. Cenne doświadczenie naukowe zdobyte podczas tych badań będzie procentować przy udziale w przyszłych projektach, m.in. dotyczących szklistych odpowiedników innych materiałów katodowych do baterii *Na-ion* czy *Mg-ion*, bezpośredniej stabilizacji fazy δ - Bi_2O_3 za pomocą szybkiego chłodzenia z fazy ciekłej czy syntezy i badania właściwości optycznych szkieł o kontrolowanym stanie walencyjnym centrów aktywnych.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej

Okres: 18.11–13.12.2019 (1 miesiąc)

Jednostka: **Rensselaer Polytechnic Institute**, Department of Materials Science and Engineering, Troy NY (USA)

Stanowisko: visiting scholar

Aktywności naukowe: Badanie procesów transportu ciepła metodami dynamiki molekularnej w szklach i nanokompozytach SiO₂ poddawanych ultra-wysokiemu ciśnieniu.

Efekty współpracy: publikacja naukowa (w przygotowaniu), intencje przygotowania wspólnego projektu międzynarodowego w ramach konkursu NCN OPUS.

Okres: 26.06–4.07.2019

Jednostka: Hamburger Synchrotronstrahlungslabor **HASYLAB** am Deutschen Elektronensynchrotron **DESY**, Hamburg (Niemcy)

Stanowisko: fizyk doświadczalny

Aktywności naukowe: Badanie procesów termicznej krystalizacji szkieł metalicznych metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego.

Efekty współpracy: publikacja naukowa (w przygotowaniu), nabycie doświadczenia w operowaniu dużą aparaturą badawczą w międzynarodowym zespole.

Okres: 20–24.11.2017 (1 tydzień)

Jednostka: **Uniwersytet Wileński**, Wydział Fizyki

Aktywności naukowe: Konsultacje ws. przygotowania wniosku grantowego NCN Daina, pomiary przewodności elektrycznej materiałów nanokrystalicznych w zakresie ultra-wysokich częstotliwości.

Efekty współpracy: złożenie wniosku o współpracę międzynarodową NCN Daina-1; wyniki pomiarów opublikowane w pracy *Solid State Ionics* 323 (2018) 78–84.

Okres: 10/2013 – 02/2014 (4 miesiące)

Jednostka: **Massachusetts Institute of Technology**, Department of Materials Science and Engineering, Cambridge MA (USA)

Stanowisko: visiting scholar

Aktywności naukowe: Synteza i badanie właściwości elektrochemicznych materiałów katodowych do baterii sodowo-jonowych o strukturze NASICON-u.

Efekty współpracy: publikacja naukowa w *Chemistry of Materials* 27 (2015) 6008–6015.

Okres: 05–06/2011 (2 miesiące)

Jednostka: **Uniwersytet w Pawii**, *Dipartimento di Chimica Fisica M. Rolla* (Włochy)

Stanowisko: visiting scholar

Aktywności naukowe: Badanie właściwości elektrochemicznych nanokrystalizowanych szkieł tlenkowych jako materiałów katodowych do baterii litowo-jonowych.

Efekty współpracy: publikacja naukowa w *Solid State Ionics* 225 (2012) 658–662.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę

6.1. Opieka naukowa nad doktorantami w charakterze opiekuna naukowego lub promotora pomocniczego

1. mgr inż. Przemysław P. Michalski: *Amorficzne i nanokrystaliczne przewodniki elektronowo-jonowe oparte na szklach boranowych*. Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej – opiekun naukowy (od 10/2014), promotor pomocniczy (od 02/2017); rozprawa obroniona 17.10.2019 r.
2. mgr inż. Paulina E. Kruk-Fura: *Badanie stabilności termicznej, właściwości elektrycznych i strukturalnych faz Bi_2O_3 otrzymywanych w ciele stałym na drodze szybkiego chłodzenia z fazy ciekłej*. Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej – opiekun naukowy (od 10/2017)
3. mgr inż. Agata Jarocka: *Biała fotoluminescencja jonów metali ziem rzadkich w matrycy szklistej*. Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej – opiekun naukowy (od 10/2018)

6.2. Opieka naukowa nad studentami

1. Promotor prac inżynierskich (2010–2019), Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej — 37 studentów
2. Promotor prac magisterskich (2014–2019), Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej — 5 studentów

6.3. Opieka nad indywidualnymi programami studiowania (IPS) / indywidualna opieka naukowa (ION)

1. Paulina Kruk-Fura (02/2016 – 06/2017) — IPS
2. Pasza Storożenko (10/2005 – 02/2018) — IPS
3. Wiktoria Zajkowska (02/2016 – 06/2017) — IPS
4. Mateusz Samsel (od 10/2018) — ION

6.4. Podręczniki i zbiory zadań

1. J.E. Garbarczyk, M. Wasiucionek, T.K. Pietrzak: *Zadania i przykłady z fizyki*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2017.

6.5. Prowadzone zajęcia dydaktyczne (2012-2020)

Wykłady

1. Podstawy programowania (Wydział Fizyki)
2. Fizyka matematyczna (Wydział Matematyki i Nauk Informacyjnych)
3. Średnio-zaawansowane programowanie w C++ (Wydział Fizyki)

Ćwiczenia

1. Podstawy fizyki 1 (Wydział Fizyki)
2. Podstawy fizyki 2 (Wydział Fizyki)
3. Wstęp do fizyki ciała stałego (Wydział Fizyki)
4. Physics 1 (Wydział Matematyki i Nauk Informacyjnych)
5. Physics 2 (Wydział Matematyki i Nauk Informacyjnych)

6. Fizyka – zajęcia uzupełniające (Wydział Samochodów i Maszyn Roboczych)

Laboratoria

1. Podstawy programowania (Wydział Fizyki)
2. Średnio-zaawansowane programowanie w C++ (Wydział Fizyki)
3. Laboratorium Przetwarzania Energii (Wydział Fizyki)

6.6. Inne

1. Organizacja wystaw popularno-naukowych z cyklu *Jak to działa?*
2. Uczestnik projektu MNiSW *Mistrzowie dydaktyki* – szkolenie na Uniwersytecie w Gandawie (Belgia, 8–14.03.2020)
3. Członek Rady Dyscypliny Naukowej *nauki fizyczne* na Politechnice Warszawskiej
4. Członek Komitetu Organizacyjnego XLVI Nadzwyczajnego Zjazdu Fizyków Polskich PTF (2020)
5. Członek Komisji ds. Promocji Wydziału Fizyki PW
6. Członek Komisji Programowej Wydziału Fizyki PW

7. Inne osiągnięcia i nagrody

7.1. Nagrody naukowe

1. Zespołowa nagroda I stopnia JM Rektora Politechniki Warszawskiej za działalność naukową w latach 2016-2017
2. Zespołowa nagroda I stopnia JM Rektora Politechniki Warszawskiej za działalność naukową w latach 2014-2015
3. Zespołowa nagroda I stopnia JM Rektora Politechniki Warszawskiej za osiągnięcia naukowe w latach 2012-2013
4. Indywidualna nagroda III stopnia JM Rektora Politechniki Warszawskiej za osiągnięcia naukowe w roku 2012
5. Nagroda FIAT za najlepszą rozprawę doktorską wykonaną na Politechnice Warszawskiej w 2012 r.
6. Zespołowa nagroda I stopnia JM Rektora Politechniki Warszawskiej za działalność naukową w latach 2010-2011

7.2. Nagrody dydaktyczne

1. Zespołowa nagroda I stopnia JM Rektora Politechniki Warszawskiej za działalność dydaktyczną w latach 2017-2018
2. *Złota Kreda* dla najlepszego wykładowcy na Wydziale Fizyki w r.ak. 2015/2016
3. *Złota Kreda* dla najlepszego wykładowcy na Wydziale Fizyki w r.ak. 2014/2015
4. *Złoty Kufel* za najbardziej pro-studenckie podejście w r.ak. 2011/2012
5. Zespołowa nagroda II stopnia JM Rektora Politechniki Warszawskiej za działalność dydaktyczną w latach 2008-2009

7.3. Inne

Autor systemów bazodanowych na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej:

1. system zgłaszania prac dyplomowych: <https://dyplomy.fizyka.pw.edu.pl/>
2. system zgłaszania przedmiotów obieralnych: <https://przedmioty.fizyka.pw.edu.pl/>

Certyfikat znajomości języka angielskiego – *Cambridge English: Proficiency* (CPE) – poziom C2

Tomasz Pietrak

(podpis wnioskodawcy)

Literatura

- [1] T.K. Pietrzak: *Nowe nanomateriały oparte na szklach wanadanowo-fosforanowych i żelazowo-fosforanowych*. Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska (2012).
- [2] T.K. Pietrzak, J.E. Garbarczyk, I. Gorzkowska, M. Wasiucioneck, J.L. Nowiński, S. Gierlotka, P. Joźwiak: *Electrical properties vs. microstructure of nanocrystallized V_2O_5 - P_2O_5 glasses*. Journal of Power Sources 194 (2009) 73–80.
- [3] T.K. Pietrzak, M. Wasiucioneck, J.L. Nowiński, J.E. Garbarczyk: *Isothermal nanocrystallization of vanadate-phosphate glasses*. Solid State Ionics 251 (2013) 78–82.
- [4] T.K. Pietrzak, M. Wasiucioneck, I. Gorzkowska, J.L. Nowiński, J.E. Garbarczyk: *Novel vanadium-doped olivine-like nanomaterials with high electronic conductivity*. Solid State Ionics 251 (2013) 40–46.
- [5] N.A. Chernova, M. Roppolo, A.C. Dillon, M.S. Whittingham: *Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics*. Journal of Materials Chemistry 19 (2009) 2526–2552.
- [6] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough: *Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries*. Journal of the Electrochemical Society 144 (1997) 1188–1194.
- [7] M.S. Whittingham, Y. Song, S. Lutta, P.Y. Zavalij, N.A. Chernova: *Some transition metal (oxy)phosphates and vanadium oxides for lithium batteries*. Journal of Materials Chemistry 15 (2005) 3362–3379.
- [8] Q. Liu, X. Su, D. Lei et al.: *Approaching the capacity limit of lithium cobalt oxide in lithium ion batteries via lanthanum and aluminium doping*. Nature Energy 3 (2018) 936–943.
- [9] M. Molenda, M. Świątosławski, A. Milewska, M.M. Zaitz, A. Chojnacka, B. Dudek, R. Dziembaj: *Carbon nanocoatings for C/LiFePO₄ composite cathode*. Solid State Ionics 251 (2013) 47–50.
- [10] W.-J. Zhang: *Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review*. Journal of Power Sources 196 (2011) 2962–2970.
- [11] R. Malik, A. Abdellahi, G. Ceder: *A Critical Review of the Li Insertion Mechanisms in LiFePO₄ Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society 160 (2013) A3179–A3197.
- [12] I.L. Matts, St. Dacek, T.K. Pietrzak, R. Malik, G. Ceder: *Explaining Performance-Limiting Mechanisms in Fluorophosphate Na-Ion Battery Cathodes through Inactive Transition-Metal Mixing and First-Principles Mobility Calculations*. Chemistry of Materials 27 (2015) 6008–6015.
- [13] W. Bogusz, F. Krok, W. Jakubowski: *Electrical conductivity of $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$* . Physica Status Solidi 66 (1981) K113–K116.
- [14] J.M. Le Meins, M.P. Crosnier-Lopez, A. Hemon-Ribaud, G. Courbion: *Phase Transitions in the $Na_3M_2(PO_4)_2F_3$ Family ($M = Al^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}$): Synthesis, Thermal, Structural, and Magnetic Studies*. Journal of Solid State Chemistry 148 (1999) 260–277.
- [15] S.Susman, C.J.Delbecq, J.A. McMillan, M.F.Roche: *NASIGLAS: A new vitreous electrolyte*. Solid State Ionics 9-10 (1983) 667–673.
- [16] D.J. Fisher: *Alluaudite*. American Mineralogist 40 (1955) 1100–1109.
- [17] F. Hatert, P. Keller, F. Lissner, D. Antenucci, A.-M. Franolet: *First experimental evidence of alluaudite-like phosphates with high Li-content: the $(Na_{1-x}Li_x)MnFe_2(PO_4)_3$ series ($x = 0$ to 1)*. European Journal of Mineralogy 12 (2000) 847–857.
- [18] K. Trad, D. Carlier, L. Croguennec, A. Wattiaux, M.B. Amara, C. Delmas: *$NaMnFe_2(PO_4)_3$ Alluaudite Phase: Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties As Positive Electrode in Lithium and Sodium Batteries*. Chemistry of Materials 22 (2010) 5554–5562.
- [19] G. Herzer: *Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials*. Acta Materialia 61 (2013) 718–734.
- [20] St. Adams, K. Hariharan, J. Maier: *Crystallization in fast ionic glassy silver oxysalt systems*. Solid State Phenomena 39–40 (1994) 285–288.

- [21] J.E. Garbarczyk, P. Józwiak, M. Wasiucioneck, J.L. Nowiński: *Enhancement of electrical conductivity in lithium vanadate glasses by nanocrystallization*. Solid State Ionics 175 (2004) 691–694.
- [22] N.F. Mott: *Electrons in disordered structures*. Advances in Physics 16 (1967) 49–144.
- [23] I.G. Austin, N.F. Mott: *Polarons in crystalline and non-crystalline materials*. Advances in Physics 18 (1969) 41–102.
- [24] T.K. Pietrzak, J.E. Garbarczyk, M. Wasiucioneck, I. Gorzkowska, J.L. Nowinski, S. Gierlotka: *Electrical properties vs. microstructure of nanocrystallized V_2O_5 - P_2O_5 glasses – An extended temperature range study*. Solid State Ionics 192 (2011) 210–214.
- [25] B. Kusz: *Electrical properties of bismuth nanocrystal–glass composite*. Journal of Non-Crystalline Solids 333 (2004) 278–283.
- [26] J. Schnakenberg: *Polaronic Impurity Hopping Conduction*. Physica Status Solidi B 28 (1968) 623–633.
- [27] E. Gorham-Bergeron, D. Emin: *Phonon-assisted hopping due to interaction with both acoustical and optical phonons*. Physical Review B 15 (1977) 3667–3680.
- [28] L. Zuppiroli, N. Papandreou, R. Kormann: *The dielectric response of boron carbide due to hopping conduction*. Journal of Applied Physics 70 (1991) 246–252.
- [29] M. Avrami: *Kinetics of phase change*. Part I – Journal of Chemical Physics 7 (1939) 1103–1112; Part II – Journal of Chemical Physics 8 (1940) 212–224; Part III – Journal of Chemical Physics 9 (1941) 177–184.
- [30] M.M. Qazilbash, M. Brehm, Byung-Gyu Chae, P.-C. Ho, G.O. Andreev, Bong-Jun Kim, Sun Jin Yun, A.V. Balatsky, M.B. Maple, F. Keilmann, Hyun-Tak Kim, D.N. Basov: *Mott Transition in VO_2 Revealed by Infrared Spectroscopy and Nano-Imaging*. Science 318 (2007) 1750–1753.
- [31] J. Molenda, A. Kulka, A. Milewska, W. Zając, K. Świerczek: *Structural, transport and electrochemical properties of $LiFePO_4$ substituted in lithium and iron sublattices (Al, Zr, W, Mn, Co and Ni)*. Materials 6 (2013) 1656–1687.
- [32] S.-Y. Chung, J.T. Bloking, Y.-M. Chiang: *Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes*. Nature Materials 1 (2002) 123–128.
- [33] N. Ravet, A. Abouimraneand, M. Armand. Nature Materials 2 (2003) 702–703.
- [34] P. Subramanya Herle, B. Ellis, N. Coombs, L.F. Nazar: *Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates*. Nature Materials 3 (2004) 147–152.
- [35] W. Zając, J. Marzec, J. Molenda: *The effect of aluminium on the electrical and electrochemical properties of phospho-olivine – a cathode material for Li-ion batteries*. Materials Science 24 (2006) 123–131.
- [36] T.K. Pietrzak, Ł. Pawliszak, P.P. Michalski, M. Wasiucioneck, J.E. Garbarczyk: *Highly Conductive $90V_2O_5$ - $10P_2O_5$ Nanocrystalline Cathode Materials for Lithium-ion Batteries*. Procedia Engineering 98 (2014) 28–35.
- [37] H.E. Kissinger: *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*. Analytical Chemistry 29 (1957) 1702–1706.
- [38] M. Lasocka: *The effect of scanning rate on glass transition temperature of splat-cooled $Te_{85}Ge_{15}$* . Materials Science and Engineering 23 (1976) 173–177.
- [39] T. Takahashi, H. Iwahara: *Oxide ion conductors based on bismuth sesquioxide*. Materials Research Bulletin 13 (1978) 1447–1453.
- [40] M. Leszczynska, A. Borowska-Centkowska, M. Malys, J.R. Dygas, F. Krok, W. Wrobel, I. Abrahams: *The double rare-earth substituted bismuth oxide system $Bi_3Y_{1-x}Yb_xO_6$* . Solid State Ionics 269 (2015) 37–43.
- [41] K. Funke, R.D. Banhatti, P. Grabowski, J. Nowinski, W. Wrobel, R. Dinnebier, O. Magdysyuk: *Low-temperature α -AgI confined in glass: Structure and dynamics*. Solid State Ionics 271 (2015) 2–9.