



**POLITECHNIKA  
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ  
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

Imię i nazwisko autora rozprawy: Marta Przeźniak-Welenc  
Dyscyplina naukowa: Fizyka

## **STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

Tytuł rozprawy w języku polskim: *Struktury nanokrystaliczne w układzie V-O wytwarzanie i właściwości*

Tytuł rozprawy w języku angielskim: *Nanocrystal structures in the V-O system: manufacturing and properties*

Gdańsk 2016

## **WPROWADZENIE**

Tlenki wanadu charakteryzują się ogromną różnorodnością właściwości fizycznych i chemicznych, dzięki czemu w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat były intensywnie badane. Właściwości te wynikają bezpośrednio z możliwych struktur jakie mogą przyjmować tlenki wanadu. W układzie V–O można otrzymać wiele różnych związków, przy czym do głównych tlenków wanadu zalicza się  $V_2O_5$ ,  $VO_2$ ,  $V_2O_3$  oraz  $VO$ , w których wanad znajduje się odpowiednio na  $V^{5+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{3+}$  oraz  $V^{2+}$  stopniu utlenienia. Pozostałą grupę tworzą tlenki o składzie pośrednim do których zalicza się fazy Magnéli i Wadsleya. Na właściwości tlenków wanadu oprócz struktury wpływ ma także rozmiar krystalitów. Nanostruktury tlenków wanadu wykazują często bardziej interesujące i przydatne właściwości niż ich odpowiedniki w formie objętościowej, przez co są one rozpatrywane pod względem zastosowań w wysoce funkcjonalnych urządzeniach. Dlatego też, obecnie dąży się do otrzymywania właśnie nanokrystalicznych struktur tlenków wanadu. Do najbardziej popularnych metod wytwarzania tlenków wanadu należą: metoda hydrotermalna, metoda zol-żel, elektrospining oraz napyłanie magnetronowe. Jednakże większość dotychczas opracowanych procedury pozwala na otrzymywanie jedynie jednego konkretnego tlenku wanadu.

## **TEZY ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

Celem badań wykonywanych w ramach realizacji pracy doktorskiej było opracowanie prostej procedury otrzymywania nanostruktur różnych tlenków wanadu metodą zol-żel poprzez zmianę wybranych parametrów syntezy.

Na wstępnym etapie realizacji pracy postawiono następujące tezy badawcze:

1. Możliwe jest otrzymanie metodą zol-żel różnych struktur nanokrystalicznych w układzie V–O z jednego materiału wyjściowego.
2. Zastosowanie różnych warunków syntezy takich, jak: temperatura wygrzewania i atmosfera powinny znacząco wpływać na morfologię otrzymywanych nanostruktur tlenków wanadu i stopień utlenienia wanadu.
3. Wytworzone struktury nanokrystaliczne w układzie V–O powinny cechować się podobnymi bądź lepszymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi względem komercyjnie dostępnego materiału

## STRUKTURA ROZPRAWY

Rozprawa składa się z sześciu rozdziałów zawartych na 128 stronach. Ponadto do rozprawy dołączono streszczenie w języku polskim i angielskim. Rozprawa zawiera 26 tabel, 81 rysunków i 155 pozycji bibliograficznych.

**Rozdział 1** zawiera przegląd literaturowy na temat tlenków wanadu, w którym omówiono pokrótce struktury i właściwości wybranych tlenków oraz ich potencjalne zastosowania. Ponadto rozdział ten zawiera przegląd metod wytwarzania tlenków wanadu, ze szczególnym uwzględnieniem metody zol-żel i możliwościami zastosowania jej w procesie otrzymywania cienkich warstw tlenków wanadu o wyróżnionym kierunku krystalograficznym.

**Rozdział 2** zawiera zwięzły opis zastosowanych metod badawczych użytych do charakteryzacji otrzymanych nanostruktur w układzie V–O. W rozdziale tym zawarto także szczegółowy opis procedury syntezy poszczególnych tlenków wanadu.

**Rozdział 3** przedstawia wyniki dotyczące tlenków wanadu otrzymanych w atmosferze utleniającej. Pierwsza część tego rozdziału, przedstawia wyniki badań strukturalnych tlenków wanadu w formie objętościowej. Zawarto w nim także rezultaty badań dekompozycji materiału wyjściowego w atmosferze utleniającej metodami analizy termicznej. Ponadto zawiera on wyniki i dyskusję właściwości elektrycznych nanostruktur  $V_2O_5$  w materiale objętościowym oraz rezultaty podstawowych badań właściwości elektrochemicznych  $V_2O_5$  pod względem aplikacyjnym w bateriach Li-ion. W drugiej części tego rozdziału przedstawiono badania strukturalne cienkich warstw tlenków wanadu. Omówiono także wpływ rodzaju podłoża oraz chropowatości jego powierzchni na morfologię otrzymywanych nanostruktur. W rozdziale tym opisano także wyniki badań właściwości mechanicznych otrzymanych struktur.

**Rozdział 4** obejmuje wyniki badań strukturalnych tlenków wanadu w formie objętościowej, otrzymanych w atmosferze obojętnej, a także wyniki badań dekompozycji materiału wyjściowego w tej atmosferze metodami analizy termicznej oraz właściwości termiczne otrzymanych tlenków wanadu.

**Rozdział 5** przedstawia wyniki badań strukturalnych dotyczące tlenków wanadu w formie objętościowej i cienkowarstwowej otrzymanych w atmosferze redukującej.

**Rozdział 6** zawiera podsumowanie otrzymanych rezultatów badań oraz realizacji tez badawczych.

## **MATERIAŁY I TECHNIKI BADAWCZE**

Wszystkie nanostruktury krystaliczne w układzie V–O, w próbkach cienkowarstwowych oraz w formie objętościowej, wytworzono z jednego materiału wyjściowego otrzymanego metodą zol-żel. W tym celu opracowano prostą procedurę otrzymywania nanostruktur różnych tlenków wanadu poprzez zmianę parametrów syntezy takich jak temperatura i atmosfera wygrzewania. W celu charakteryzacji otrzymanych nanostruktur tlenków wanadu wykorzystano następujące techniki badawcze:

- dyfraktometria rentgenowska;
- transmisyjna spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera;
- rentgenowska spektroskopia fotoelektronów;
- skaningowa mikroskopia elektronowa;
- transmisyjna mikroskopia elektronowa;
- mikroskopia sił atomowych;
- termograwimetria, skaningowa kalorymetria różnicowa, spektrometria mas;
- nanoindentacja;
- spektroskopia impedancyjna, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna;
- cykliczna woltamperometria, galwanostaticzne ładowanie i rozładowanie.

W pracy zawarto analizę wszystkich pomiarów przeprowadzonych wyżej wymienionymi technikami.

## **PODSUMOWANIE BADAŃ**

Otrzymane rezultaty badań potwierdzają, że z jednego materiału wyjściowego otrzymanego metodą zol-żel wytworzono różne nanostruktury w układzie V–O. W formie objętościowej otrzymano takie nanostruktury jak: obłe nanoziarna, nanostruktury o nieregularnym lub płytkowym kształcie, wydłużone nanokryształy oraz nanopręty. Natomiast w przypadku próbek cienkowarstwowych, nanostruktury o obłym oraz nieregularnym kształcie, wydłużone nanokryształy, nanopręty oraz kryształy o grubości kilkuset nanometrów. Rodzaj otrzymywanych nanostruktur zależy od temperatury oraz atmosfery wygrzewania. Ponadto, atmosfera wpływa na stopień utlenienia otrzymywanych tlenków wanadu. W atmosferze utleniającej otrzymano nanostruktury  $V_2O_5$ , w atmosferze obojętnej nanostruktury mieszaniny faz  $VO_2$  i  $V_2O_3$ , a w redukującej nanostruktury  $V_2O_3$ . W formie cienkowarstwowej otrzymano w atmosferze utleniającej pentatlenek diwanadu, a w atmosferze redukującej  $V_6O_{13}$ ,  $VO_2$  lub mieszaninę tych faz.

Podstawowa analiza właściwości elektrycznych układu nanopętów  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wykazała, że przewodność stałoprądowa tego układu jest porównywalna do danych literaturowych dotyczących monokryształu pentatlenku diwanadu. Natomiast ogniwa Li-ion z nanostrukturami  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jako materiałem aktywnym, cechują się lepszą stabilnością cykliczną przy dużych wartościach prądu rozładowania (rzędu 2C, 5C) niż większość podobnych struktur prezentowanych w literaturze. W przypadku nanokryształów V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na podłożach krzemowych można stwierdzić, że ich moduł Younga jest porównywalny z monokryształem pentatlenku diwanadu. Także temperatura przejścia MIT w objętościowej formie ditlenku wanadu odpowiada wartościom literaturowym.

Podsumowując, w wyniku zmiany atmosfery wygrzewania, w formie objętościowej otrzymano trzy spośród czterech głównych tlenków wanadu. Natomiast w formie cienkowarstwowej otrzymano dwa główne tlenki i jeden tlenek z serii Magnéli.

#### **DOROBEK NAUKOWY AUTORA**

##### **Artykuły opublikowane w czasopismach z listy Journal Citation Report:**

1. **M. Prześniak-Welenc**, J. Karczewski, J. Smalc-Koziorowska, M. Łapiński, W. Sadowski, B. Kościelska, The influence of nanostructure size on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrochemical properties as cathode materials for lithium ion batteries, RSC Adv. 6 (2016) 55689–55697.
2. **M. Prześniak-Welenc**, N.A. Szreder, A. Winiarski, M. Łapiński, B. Kościelska, R.J. Barczyński, i in., Electrical conductivity and relaxation processes in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanorods prepared by sol-gel method, Phys. Status Solidi. 252 (2015) 2111–2116.
3. **M. Prześniak-Welenc**, M. Łapiński, T. Lewandowski, B. Kościelska, L. Wicikowski, W. Sadowski, The Influence of Thermal Conditions on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanostructures Prepared by Sol-Gel Method, J. Nanomater. Article ID (2015) 8 pages.
4. P. Kupracz, J. Karczewski, **M. Prześniak-Welenc**, N.A. Szreder, M.J. Winiarski, T. Klimczuk, i in., Microstructure and electrical properties of manganese borosilicate glasses, J. Non. Cryst. Solids. 423-424 (2015) 68–75.
5. N.A. Szreder, P. Kupracz, **M. Prześniak-Welenc**, J. Karczewski, M. Gazda, R.J. Barczyński, Nonlinear and linear impedance of bismuth vanadate ceramics and its relation to structural properties, Solid State Ionics. 271 (2015) 86–90.
6. N.A. Szreder, P. Kupracz, **M. Prześniak-Welenc**, J. Karczewski, M. Gazda, K. Siuzdak, R.J. Barczyński, Electronic and ionic relaxations in strontium – borate

glass and glass-ceramics containing bismuth and vanadium oxides, *Solid State Ionics*. 282 (2015) 37–48.

7. B. Bochentyn, A. Warych, N. Szreder, A. Mielewczyk-Gryń, J. Karczewski, **M. Przeźniak-Welenc**, M. Gazda, B. Kusz, Characterization of structural, thermal and mechanical properties of bismuth silicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 439 (2016) 51–56.
8. T. Miruszewski, P. Gdaniec, J. Karczewski, B. Bochentyn, K. Szaniawska, P. Kupracz, **M. Przeźniak-Welenc**, B. Kusz, Synthesis and structural properties of (Y, Sr)(Ti, Fe, Nb)O<sub>3-δ</sub> perovskite nanoparticles fabricated by modified polymer precursor method, *Solid State Sci*. 59 (2016) 1–6.

### **Inne publikacje recenzowane**

1. **M. Przeźniak**, M. Łapiński, Materiały pokonferencyjne: *Synteza i badanie struktury nanoprętów V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wytworzonych metodą zol-żel*, Młodzi naukowcy dla polskiej nauki cz. VII, ISBN: 978-83-63058-21-0.
2. **M. Przeźniak**, Materiały pokonferencyjne: *Warunki krystalizacji cienkich warstw V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wytworzonych metodą zol-żel*, Młodzi naukowcy dla polskiej nauki cz. X, ISBN: 978-83-63058-27-2.
3. **M. Przeźniak**, Rozdział w monografii: *Katalizatory wanadowe w przemysłowej produkcji kwasu siarkowego (VI)*, Nowe trendy w naukach przyrodniczych 3 tom V, Creative Science-Monografia 2012, ISBN: 978-83-63058-25-8;
4. **M. Przeźniak**, Rozdział w monografii: *Tlenek cynku: synteza, właściwości oraz zastosowanie*, Nowe trendy w naukach przyrodniczych 3 tom V, Creative Science-Monografia 2012, ISBN: 978-83-63058-30-2;
5. T. Lewandowski, **M. Przeźniak-Welenc**, L. Wicikowski: *Transition Metal Oxides influence on phosphate and borate glasses structure*, EYEC Monograph 4th European Young Engineers Conference 2015, ISBN978-83-936575-1-3s