

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DYSCYPLINA NAUKOWA NAUKI FIZYCZNE

DZIEDZINA NAUK ŚCISŁYCH I PRZYRODNICZYCH

Rozprawa doktorska

mgr inż. Aleksander Szpakiewicz-Szatan

**Nanokompozyty z formowanych pod ciśnieniem szkielec
sodowo-fosforanowych i bizmutowych do zastosowań w urządzeniach
magazynujących i przetwarzających energię**

Promotorzy

prof. dr hab. Jerzy E. Garbarczyk

Wydział Fizyki PW

prof. dr hab. Sylwester J. Rzoska

Instytut Wysokich Ciśnień PAN

Warszawa 2024

Serdecznie dziękuję promotorom mojej pracy: prof. dr hab. Jerzemu Garbarczykowi oraz prof. dr hab. Sylwestrowi Rzosce za opiekę naukową, owocne dyskusje oraz cenne rady.

Dziękuję dr. hab. inż. Tomaszowi Pietrzakowi, prof. PW za cenne rady dotyczące syntezy próbek i pomiarów.

Dziękuję prof. Michałowi Boćkowskiemu za udzielone rady i okazaną życzliwość.

Dziękuję pracownikom Laboratorium NL-3 Instytutu Wysokich Ciśnień PAN: mgr. inż. Kacprowi Sierakowskiemu oraz Panu Pawłowi Kwiatkowskiemu za pomoc wykonaniu pomiarów wysokociśnieniowych.

Panu Janowi Mizerackiemu z Laboratorium NL-4 Instytutu Wysokich Ciśnień PAN dziękuję za wspólnie przeprowadzone pomiary SEM oraz EDX.

Bardzo dziękuję moim Rodzicom: Beacie i Andrzejowi za okazywane mi od lat miłość oraz wsparcie.

W pracy zastosowano termiczno-ciśnieniową obróbkę HPHT do otrzymania i zbadania nowych materiałów o potencjalnych zastosowaniach w urządzeniach do magazynowania i konwersji energii, takich jak baterie sodowe i ogniwa paliwowe. Materiałami wyjściowymi było szkło sodowo-żelazowo-fosforanowe oraz szkło bizmutowo-glinowo-krzemianowe. Pierwsze z nich to możliwy katodowy materiał elektrodowy, a drugie to potencjalny materiał elektrolityczny. Stosując metodę HPHT (High Pressure High Temperature) przy ciśnieniu 1 GPa otrzymano nanokompozyt składający się z alluaudytu (55%) oraz NASICON-u (45%) - dwóch elektrochemicznie aktywnych faz krystalicznych. Jest to materiał wykazujący mieszane elektronowo-jonowe przewodnictwo elektryczne z ruchliwymi jonami sodu. Stosując obróbkę termiczną oraz ciśnieniowanie szkieł na bazie tlenku bizmutu otrzymano kompozyty zawierający dobrze przewodzącą jony tlenu, nanokrystaliczną fazę $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, która w postaci makroskopowej jest stabilna jedynie w wąskim przedziale temperatury od 730 do 825°C. Stosując metody: termicznej analizy różnicowej, dyfraktometrii rentgenowskiej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej, badano odpowiednio właściwości termiczne, strukturalne oraz mikrostrukturę otrzymanych szkieł i nanokompozytów. Metodami szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej oraz spektroskopii impedancyjnej badano natomiast właściwości dielektryczne i elektryczne w szerokim zakresie temperatury, ciśnienia oraz częstotliwości zewnętrznego pola elektrycznego. Uzyskane wyniki wykazały, że parametry elektryczne badanych materiałów, takie jak przewodność elektryczna oraz energia aktywacji przewodnictwa uległy wyraźnemu polepszeniu po obróbce termiczno-ciśnieniowej.

Słowa kluczowe:

wysokie ciśnienie, właściwości elektryczne, szkła, nanokompozyty, alluaudyty, NASICON, faza delta tlenku bizmutu

The High Pressure High Temperature (HPHT) treatment was used in this Thesis to prepare and study novel materials of potential applications in devices for energy storage and conversion, like sodium batteries and fuel cells. The sodium–iron–phosphate and bismuth–aluminum–silicate glasses were used as initial materials. The first glass is considered as a cathode electrode material and the second one is a potential electrolytic material. Using HPHT treatment at 1 GPa, a two-phase nanocomposite was obtained which consisted of alluaudite (55%) and NASICON (45%). Both phases are electrochemically active and exhibit mixed electronic–ionic electric conductivity with sodium as mobile ion. Temperature and high pressure treatment of glasses based on bismuth oxide leads to composites containing nanocrystalline δ -Bi₂O₃ phase, which is a good conductor of oxygen ions. This nanophase was stable at room temperature although a macroscopic form of this phase is stable in the narrow temperature range from 730 to 825°C. Thermal and structural properties and microstructure of prepared glasses and nanocomposites were studied by: differential thermal analysis, X-ray diffractometry and scanning electron microscopy. Broadband dielectric spectroscopy and impedance spectroscopy were used to study of dielectric and electric properties in wide range of temperature, pressure and frequency of external electric field. The obtained results showed, that electrical parameters of studied materials such as electric conductivity and activation energy of conductivity improved much after high pressure and heat treatment.

Keywords:

high pressure, electrical properties, glasses, nanocomposites, alluaudite, NASICON, delta phase of bismuth oxide

Spis treści

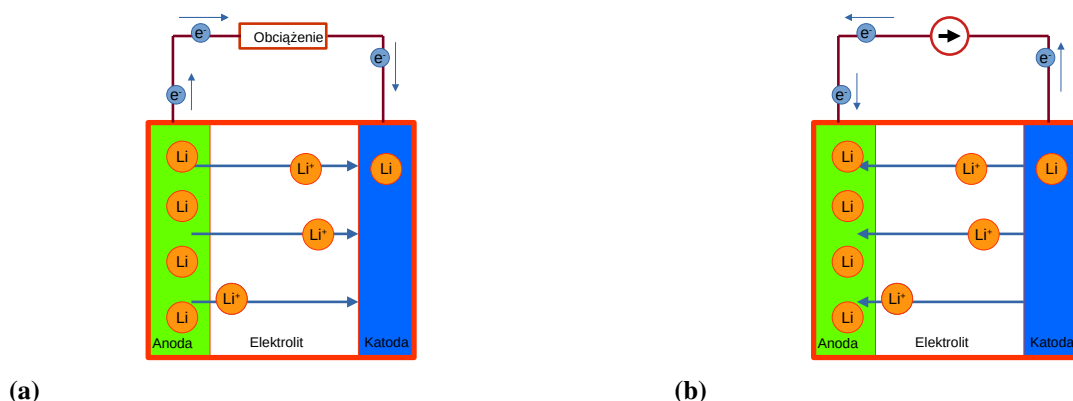
1	Wprowadzenie	10
1.1	Motywacja	10
1.2	Wybrane katodowe materiały elektrodowe	13
1.3	Wybrane materiały elektrolityczne	17
1.4	Nanokompozyty szklisto-ceramiczne	22
1.5	Cel pracy	23
2	Właściwości i zjawiska fizyczne badane w pracy	24
2.1	Właściwości strukturalne oraz mikrostrukturalne	24
2.2	Stabilność termiczna	27
2.3	Przewodnictwo elektryczne	28
2.3.1	Przewodnictwo elektronowe	28
2.3.2	Przewodnictwo jonowe	31
2.3.3	Mieszane przewodnictwo elektronowo-jonowe	33
2.3.4	Przewodnictwo elektryczne zależne od częstotliwości zmian pola elektrycznego	34
2.4	Relaksacja dielektryczna	38
3	Metody eksperymentalne zastosowane w pracy	42
3.1	Dyfraktometria rentgenowska XRD	42
3.2	Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM	43
3.3	Analiza termiczna DTA	45
3.4	Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna BDS	47
3.5	Spektroskopia impedancyjna IS	48
3.6	Obróbka ciśnieniowo-termiczna HPHT	50
4	Nanokompozyty z formowanych pod ciśnieniem ze szkieł sodowo-żelazowo-fosforanowych – potencjalne materiały katodowe	53
4.1	Synteza szkieł	53
4.2	Obróbka HPHT	55
4.3	XRD - wyniki i interpretacja	56
4.4	DTA - wyniki i interpretacja	59
4.5	Mikrostruktura	62

4.6	BDS – wyniki i interpretacja	65
4.6.1	Przewodnictwo stałoprądowe i moduł dielektryczny	65
4.6.2	Przewodnictwo zmiennoprądowe	76
4.7	Wnioski	81
5	Nanokompozyty z formowanych pod ciśnieniem szkieł bizmutowo-glinowo-krzemianowych – potencjalne materiały elektrolityczne	82
5.1	Synteza szkieł	82
5.2	Wysokotemperaturowe ciśnieniowanie izostatyczne HPHT	83
5.3	DTA - wyniki i interpretacja	85
5.4	XRD - wyniki i interpretacja	88
5.5	Mikrostruktura	93
5.6	Mapa przemian fazowych przy ustalonym składzie chemicznym	98
5.7	Właściwości elektryczne	100
5.7.1	Spektroskopia impedancyjna IS - wyniki i interpretacja	100
5.7.2	Porównanie spektroskopii impedancyjnej IS z szerokopasmową spektroskopią dielektryczną BDS	117
5.8	Wnioski	120
6	Wnioski końcowe i podsumowanie	121
	Bibliografia	124
	Spis rysunków	141
	Spis tabel	147
A	Dodatki	148
A.1	Mechanizmy polaryzacji elektrycznej	148
A.2	Modele relaksacji dielektrycznej	150
A.3	Obwody elektryczne	154

1 Wprowadzenie

1.1 Motywacja

Poszukiwania innowacyjnych materiałów odgrywa kluczową rolę w opracowywaniu nowych technologii gromadzenia i przetwarzania energii. Używając terminu „przetwarzanie (lub konwersja) energii” będziemy w tej pracy mieć na myśli przetwarzanie energii chemicznej na elektryczną (lub odwrotnie). Trwająca obecnie rewolucja energetyczna związana ze stopniowym przechodzeniem od paliw kopalnych do energii odnawialnej wymaga stosowania magazynów energii. Spośród wielu dostępnych technologii obecnie dominują akumulatory litowo-jonowe, które znajdują zastosowanie zarówno w miniaturowych urządzeniach przenośnych (pokroju zegarka czy telefonu komórkowego) przez średniej wielkości magazyny stosowane w elektrycznych samochodach, po wielkogabarytowe magazyny stacjonarne stosowane w połączeniu z odnawialnymi źródłami energii, takimi jak farmy fotowoltaiczne [1].



Rysunek 1.1: Schemat działania akumulatora typu Li-ion: a) rozładowanie akumulatora (zamiana energii chemicznej na elektryczną - napięcie elektryczne wynika z różnicy potencjałów chemicznych litu między anodą a katodą), b) ładowanie akumulatora (zamiana energii elektrycznej na chemiczną). Materiałem katodowym jest związek chemiczny o mieszanym elektronowo-jonowym przewodnictwie, w którym zachodzi zjawisko interkalacji/deinterkalacji jonów Li^+ , co odpowiada rozładowaniu/ładowaniu akumulatora.

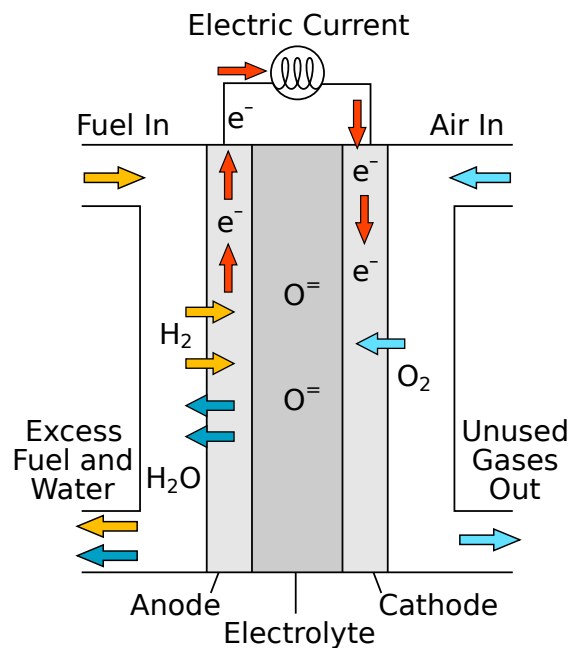
Technologię Li-ion wyróżnia wiele niezaprzeczalnych zalet: wysoka sprawność, znaczna liczba cykli ładowania-rozładowania, brak „efektu pamięci” oraz (w zależności od materiałów elektrodowych) względnie wysoka gęstość energii lub gęstość mocy. Jednakże, ogniwa Li-ion nie są idealne. Najpowszechniej stosowane ogniwa (rys. 1.1) wykorzystują w materiale katodowym metale takie jak kobalt, mangan oraz nikiel. Wydobyciu tych metali towarzyszy

znacząca degradacja środowiska oraz eksploatacja społeczeństw ubogich krajów „Trzeciego Świata”. Alternatywny związek – żelazowy fosfooliwin litowy zawiera wprawdzie powszechnie występujące żelazo, ale charakteryzuje się niższą gęstością energii, a przez ograniczoną przewodność wymaga stosowania dodatków takich jak grafit [2], których obecność powoduje wzrost masy i objętości ogniwa. Jedną z proponowanych metod zastąpienia tej domieszki są techniki nanokrystalizacji termicznej materiału katodowego (stosowane w skali laboratoryjnej w Zakładzie Joniki Ciała Stałego Wydziału Fizyki PW [3–6]), drugą jest wysokociśnieniowa nanokrystalizacja termiczna badana we współpracy z Instytutem Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk [7,8] .

Wspólnym problemem wszystkich materiałów opartych na związkach litu jest jego ograniczona podaż, oferowana tylko przez niektóre kraje. Pomimo rozwoju wydobywania litu w Australii, większość krajów dysponujących złożami litu jest niepewna politycznie (Chiny oraz kraje Ameryki Południowej: Chile, Boliwia, Argentyna). Ponadto z punktu widzenia Europy, import litu (i jego związków) z wielu państw wiąże się z ryzykiem logistycznym – o zawodności transportu drogą morską świadczy niedawna blokada kanału Sueskiego i towarzyszące jej zerwanie łańcuchów dostaw. Dlatego konieczne jest znalezienie alternatywy dla technologii akumulatorów litowo-jonowych, które pozwoliłyby znacząco ograniczyć zapotrzebowanie na kopalniany lit.

Uwzględniając obecne (i przyszłe) zapotrzebowanie na magazyny energii (zależnie od przeznaczenia) wysokiej pojemności oraz wysokiej mocy, najbardziej oczywistą technologią (poza wspomnianą *Li-ion*) są akumulatory (oparte o dużo powszechniej występujący pierwiastek jakim jest sód). Akumulatory typu *Li-ion* oraz *Na-ion* służą zarówno do magazynowania, jak i do konwersji energii. Urządzeniami, które służą tylko do magazynowania energii (elektrycznej) są superkondensatory. Natomiast urządzeniami, które służą głównie do konwersji energii są ogniwa paliwowe. W przypadku akumulatorów największym wyzwaniem z punktu widzenia fizyki nowych materiałów są materiały katodowe, które w większym stopniu niż anodowe i elektrolityczne muszą spełniać wyśrubowane kryteria elektrochemiczne, ekologiczne i ekonomiczne.

W przypadku ogniw paliwowych (rys. 1.2) oprócz problemów elektrodowych, wciąż otwartą kwestią jest natomiast stały elektrolit. W wielu ogniwach paliwowych mamy do czynienia ze spalaniem wodoru co powoduje zamianę energii chemicznej na elektryczną. Aby to było możliwe potrzebne są przewodniki protonowe lub tlenowe. Wśród tych ostatnich największe znaczeniem mają: tlenek cyrkonu (ZrO_2), tlenek ceru (CeO_2) oraz tlenek bizmutu (Bi_2O_3) i materiały na jego bazie.



Rysunek 1.2: Schemat działania tlenkowego ogniwa paliwowego (SOFC), w którym zachodzi przemiana energii chemicznej w elektryczną (katalityczna synteza wodoru z tlenem). Elektrolitem jest tlenek metalu, wykazujący przewodnictwo jonów O^{2-} . Paliwem jest wodór lub jego związki. [9]

Od wielu lat obserwujemy poszukiwania nowych, tańszych i efektywniejszych materiałów katodowych w akumulatorach oraz bardziej praktycznych materiałów elektrolitycznych w ogniwach paliwowych, które pracowałyby w niższych temperaturach niż większość aktualnych ogniw tlenkowych.

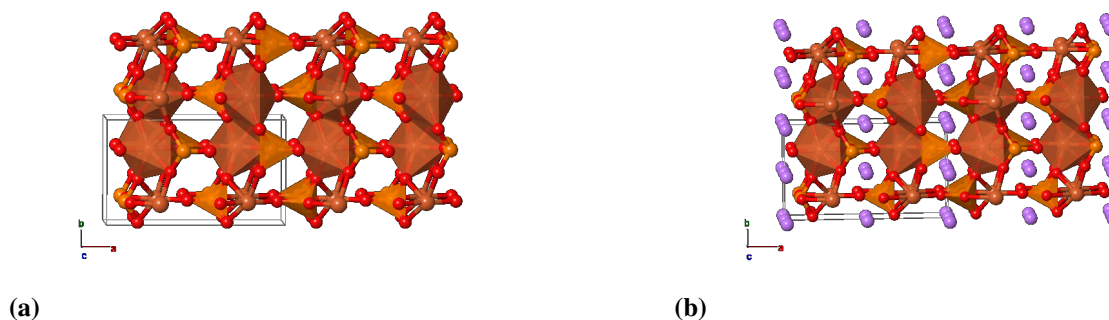
Badania wysokociśnieniowe wpisują się w nurt tych poszukiwań ponieważ zewnętrzne ciśnienie izostatyczne jest tym parametrem, który w istotny sposób może zmienić właściwości fizyczne każdego materiału.

Motywacją niniejszej pracy doktorskiej było zatem otrzymywanie i badanie formowanych ciśnieniem nowych materiałów o potencjalnym zastosowaniu w urządzeniach do konwersji i magazynowania energii.

1.2 Wybrane katodowe materiały elektrodowe

Fosfooliwiny litowe

Litowe oliwiny są to związki o strukturze LiMPO_4 , gdzie M oznacza metal przejściowy np. Fe, Mn, Co, Ni. Kryształy zbudowane są z tetraedrów PO_4 , oktaedrów MO_6 oraz atomów litu w położeniach międzywęzłowych tworzących sieć romboedryczną o grupie przestrzennej Pnma. Tym bogatym w lit związkom (tryfilit) odpowiadają pozbawione litu związki o strukturze MPO_4 (heterozyt). Heterozyt charakteryzuje się identyczną strukturą krystaliczną i grupą przestrzenną oraz zbliżonymi wartościami stałych sieciowych w porównaniu z odpowiadającym mu tryfilitem.



Rysunek 1.3: Struktury a) heterozytu, b) tryfilitu. Czerwone kule - tlen, brązowe - żelazo, pomarańczowe - fosfor, fioletowe - lit. Prostokątniki oznaczają komórki elementarne. Narysowano programem PDF-4 [10] na podstawie danych zawartych w bazie ICDD [11].

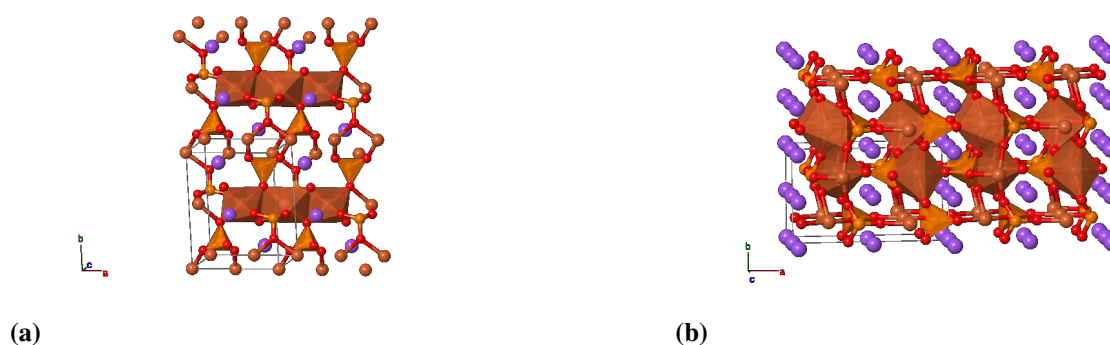
Przemiana pomiędzy heterozytem a tryfilitem następuje na drodze interkalacji jonów litu (np. podczas rozładowania ogniwa Li-ion). Procees odwrotnym jest deinterkalacja. Stałe sieciowe struktury tryfilitu oraz heterozytu są porównywalne, więc przemiany (poprzez interkalację i deinterkalację) nie narażają materiału na znaczne naprężenia mechaniczne, co jest istotnym czynnikiem przy uwzględnieniu żywotności ogniw elektrycznych z katodą fosfooliwinową.

Typowo osiągnięta pojemność grawimetryczna tryfilitu wynosi $100 - 110 \text{ mAhg}^{-1}$ [12] (raportowano wartość nawet 145 mAhg^{-1} [13]) przy teoretycznej wartości maksymalnej 170 mAhg^{-1} [14]. Przewodność elektronowa tryfilitu jest bardzo niska, rzędu 10^{-9} Scm^{-1} (w temperaturze pokojowej) [12, 15], choć domieszkowanie tlenkiem wanadu przy jednoczesnej nanokryształizacji szklanego materiału pozwala na podniesienie jej o 6 rzędów wielkości [16]. Przewodność jonowa tryfilitu jest wyższa niż elektronowa, rzędu $5 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$, a przy

zastąpieniu 5% atomów żelaza atomami magnezu jeszcze o rząd wielkości wyższa [15]. Interesującym jest, że w monokryształach tryfilitu przewodnictwo jonowe jest o 3 rzędy wielkości większe w jednej osi niż w pozostałych [13], co wynika z charakterystycznych „kanałów” w strukturze tryfilitu (rys. 1.3b) wzdłuż których jony litu mogą się swobodnie przemieszczać.

Fosfooliwiny sodowe

NaFePO_4 jest stabilny (oraz naturalnie występuje) w strukturze marycytu – minerału o sieci krystalicznej zbudowanej z tetraedrów PO_4 , oktaedrów MO_6 (M – metal przejściowy, np. żelazo) oraz atomów sodu tworzących razem (podobnie jak związki o strukturze oliwinu) sieć romboedryczną o grupie przestrzennej Pnmb. Jednakże w związkach o strukturze marycytu atomy metali przejściowych znajdują się w pozycjach odpowiadającym pozycjom atomów litowców w oliwinach a atomy litowców zajmują pozycje odpowiadające atomom metali przejściowych w strukturze oliwinu.



Rysunek 1.4: Struktury a) marycytu, b) oliwinu (tryfilitu). Czerwone kule - tlen, brązowe - żelazo, pomarańczowe - fosfor, fioletowe - sód. Prostopadłościanem oznaczono komórki elementarne. Narysowano programem PDF-4 [10] na podstawie danych zawartych w bazie ICCD [11].

Możliwe jest otrzymanie fosforanu żelazowo-sodowego o strukturze oliwinu poprzez odlitowanie tryfilitu do heterozytu i następnie wprowadzenie do tej struktury jonów sodu, jednakże nie jest to dobra metoda, gdyż materiał dąży do pierwotnej struktury marycytu [17].

Brak jest prac badających temperaturową zależność przewodnictwa elektronowego oliwinu sodowego (lub marycytu), jednakże w pracy Zaghib *et al* [17] zmierzona jest elektrochemiczna impedancja heterozytu FePO_4 (czyli rozładowanego ogniwa) oraz NaFePO_4 (naładowane ogniwo). W cytowanej pracy badana próbka NaFePO_4 ma o $\frac{1}{3}$ niższą rezystancję niż heterozyt. Porównując to z własnościami litowego odpowiednika [7, 8, 12, 15, 16] możemy się spodziewać

porównywalnych właściwości.

Wartym odnotowania jest problem uzyskania szklistego odpowiednika oliwinu sodowego (oraz litowego). Dotychczasowym sposobem (w Zakładzie Joniki Ciała Stałego Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej) było stosowanie dodawanie wanadu (w formie tlenku), który podstawia część atomów żelaza [18], podobnie jak w przypadku szklistych oliwinów litowych [6].

Znane są też prace dotyczące amorfizacji oliwinu sodowego przez odlitowanie tryfilitu i interkalację jonów sodu [19]. W ogniwach z katodami wykonanymi z zsyntetyzowanego, amorfizowanego marylitytu domieszkowanego węglem (20%) odnotowano pojemność grawimetryczną rzędu 145 mAhg^{-1} [19], a w ogniwach wykorzystujących nanoklastry NaFePO_4 domieszkowanych węglem $149,2 \text{ mAhg}^{-1}$ [20] (przy teoretycznym maksimum 155 mAhg^{-1} [19,20]).

NASICON (sodowy)

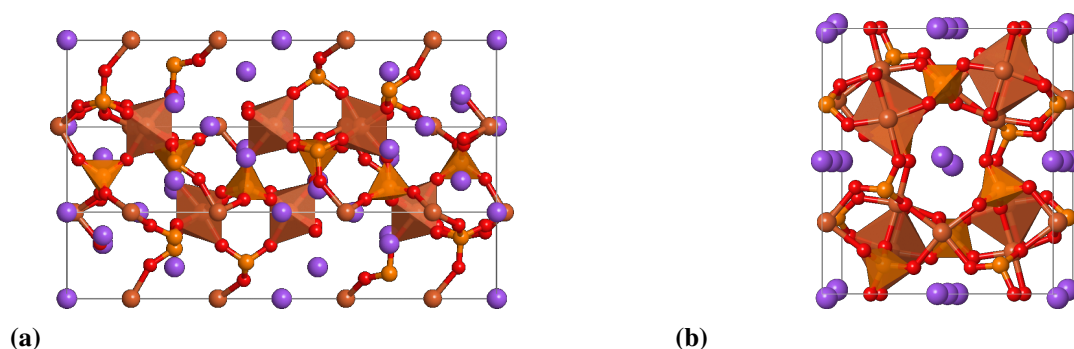
Pojęcie NASICON jest skrótowym określeniem sodowego superjonowego przewodnika (ang. *Na Super Ionic CONductor*). Początkowo nazwa ta dotyczyła strukturalnie izomorficznych związków chemicznych o składzie $\text{Na}_{1+y}\text{Zr}_2\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, gdzie y^* zawiera się między 0, a 3 [18, 21]. Materiały te charakteryzują się wysokim przewodnictwem jonów sodu (do 10^{-1} Scm^{-1} w 300°C) i pomijalnym przewodnictwem elektronowym - mogą służyć jako stały elektrolit w ogniwie [18, 22]. Ich komórki elementarne początkowo opisywano w dwóch strukturach: jednoskośnej (w wąskim zakresie składów, gdy y zawiera się między 1,8, a 2,2) oraz romboedrycznej (w pozostałych przypadkach). Jednakże odnotowano też struktury ortorombowe, trójskośne [18, 22] oraz heksagonalne [23].

Z czasem akronim NASICON został rozszerzony o kolejne związki. Obecnie to pojęcie określa szeroką grupę związków chemicznych o ogólnym wzorze chemicznym: $\text{Na}_{1+y}\text{Me}_2\text{X}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, gdzie Me jest metalem przejściowym (np. cyrkon, wanad, żelazo), X niemetalem (np. fluor, fosfor), a parametr y zawiera się między 0 a 3. Przez zastąpienie atomów cyrkonu atomami innych metali przejściowych (np. wanad, tytan czy żelazo) wprowadzono do struktury NASICONu pary redox (np. $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$) między którymi zachodzi hopping elektronów (zjawisko szerzej opisano w rozdziale 2.3). W ten sposób z materiałów o przewodnictwie czysto superjonowym uzyskano przewodniki mieszane, możliwe do wykorzystania jako materiał katodowy w ogniwie (co w połączeniu z elektrolitem na bazie innego NASICONu umożliwia stworzenie całego ogniwa opartego o związki z tej rodziny)

*Zazwyczaj ta zmienna oznaczana jest literą x , ale by uniknąć pomyłki w opisie zmodyfikowanego składu (gdzie zastosowano literę X do oznaczenia atomu niemetalu) oznaczono tą zmienną literą y .

[18, 24].

W Zakładzie Joniki Ciała Stałego prowadzone są badania nad dalszą poprawą własności przewodników z tej rodziny poprzez dobór składu (stosowanie różnych metali przejściowych) oraz ich termiczną nanokrystalizację [18, 25].



Rysunek 1.5: Struktury a) NASICONu, b) alluaudytu. Czerwone kule - tlen, brązowe - żelazo, pomarańczowe - fosfor, fioletowe - sód. Narysowano programem PDF-4 [10] na podstawie danych zawartych w bazie ICDD [11].

Alluaudyty sodowe

Alluaudyty jest to grupa związków chemicznych stanowiących swoistą (acz mniej rozpowszechnioną) alternatywę dla NASICONów. W 1848 roku opisano (i nazwano na cześć francuskiego mineraloga François Alluauda) nowy minerał [26]. Ponad sto lat później (w 1955) Fischer opisał strukturę naturalnie występującego alluaudytu jako jednoskośną z grupą przestrzenną C2/c i o stałych sieciowych (w przypadku materiału zawierającego żelazo i mangan w stosunku 1,76): $a = 12,004 \text{ \AA}$, $b = 12,533 \text{ \AA}$, $c = 6,404 \text{ \AA}$ i $\beta = 114^\circ 22'$ [27].

W kolejnych dekadach prowadzono dalsze badania nad tym związkiem. Dokładną analizę struktury alluaudytów przeprowadził Moore [28]. Idealny krystaliczny związek o strukturze alluaudytu można sprowadzić do grupy związków chemicznych ograniczonych z jednej strony składem w którym wszystkie atomy metalu przejściowego występują w niższym stopniu utlenienia (2+) oraz składem w którym wszystkie z nich znajdują się na wyższym stopniu utlenienia (3+) [28]. Najczęściej alluaudyty krystalizują w stanie pośrednim - atomy metalu w jednej komórce elementarnej występują w obu stopniach utlenienia (2+, 3+). Skład typowych alluaudytów wyraża się wzorem $\text{Na}_2\text{M}^{2+}\text{X}^{2+}\text{Z}^{3+}(\text{TO}_4)_3$, gdzie M, X, Z - są to atomy przejściowe (żelazo, mangan, wanad) o różnym stopniu utlenienia (2+, 3+), a T jest pierwiastkiem o środowisku czworoscianu (np. fosfor, arsen). Strukturę alluaudytu można uogólnić na różne kationy o wielościennym otoczeniu tlenowym (litowce, berylowce), wówczas można ją zapisać

jako $4X_{(1)}X_{(2)}M_{(1)}M_{(2)}(TO_4)_3$, gdzie liczby w nawiasach oznaczają różne położenia atomowe, X oznacza kationy wielościenne (np. Na^+ , Ca^{2+} , K^+), a M - metale przejściowe o otoczeniu zaburzonego ośmiościanu (np. mangan, żelazo, magnez), a T - o otoczeniu czworościanu [28].

Nadstruktura w alluaudytach zbudowana jest z łańcuchów ośmiościennych par M(2) połączonych zdeformowanymi ośmiościanami M(1). Poszczególne łańcuchy połączone są poprzez czworościany TO_4 (np. PO_4). Tworzą one powierzchnie rozciągnięte w płaszczyźnie (a,c) połączone w trzecim wymiarze czworościanami np. fosforanowymi, co skutkuje tworzeniem dwóch typów kanałów zorientowanych w kierunku c [28, 29]. Kanały te mogą być wypełnione atomami M (litowce, berylłowce) w różnych pozycjach. Przyjmując oznaczenia z pracy Haterta [30] w kanale pierwszym są trzy możliwe położenia atomów X: A(1), A(1)' oraz A(1)'', a w kanale drugim - dwa: A(2) oraz A(2)'. W przewieństwie do atomów metali przejściowych położenia kationów w tych kanałach mogą być dowolnie obsadzone, najczęściej znajdują się one w położeniach A(1) i A(2)', w czasie gdy A(1)', A(1)'' oraz A(2) pozostają puste [30]. Dowolność obsadzenia położenia kationów jest pożądaną cechą w materiale katodowym, gdyż potencjalnie umożliwia interkalację i deinterkalację jonów litowca (np. sodu) [31]. Z prowadzonych badań nad pojemnością grawimetryczną alluaudyków uzyskano wartości z zakresu $50-140 \text{ mAhg}^{-1}$, z najczęściej zgłaszaną wartością 100 mAh^{-1} [31].

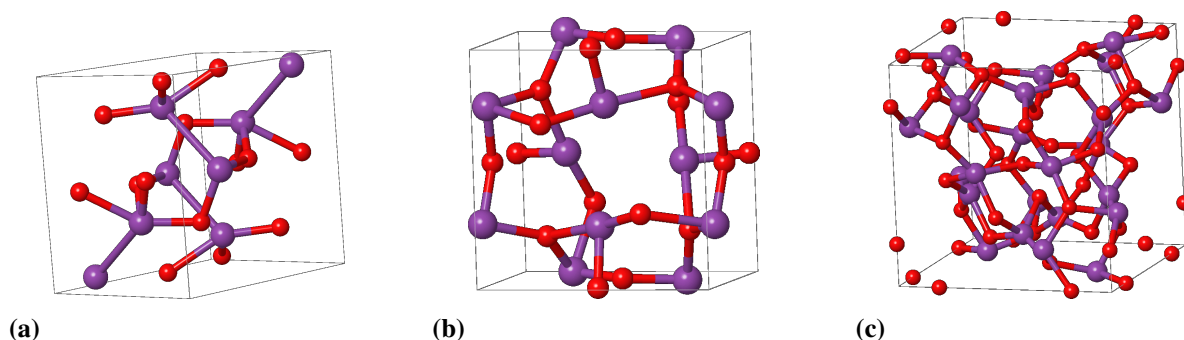
W Zakładzie Joniki Ciała Stałego prowadzono prace badawcze nad wpływem nanokrystalizacji termicznej na przewodnictwo materiałów z grupy alluaudyków. Nowagiel *et. al* otrzymał nanokrystalizację alluaudyków $Na_2Fe_3(PO_4)_3$, $Na_2VFe_2(PO_4)_3$ i $Na_2VFeMn(PO_4)_3$ o przewodnictwie (w temperaturze pokojowej) odpowiednio: $5,6 \cdot 10^{-7}$, $6,0 \cdot 10^{-6}$ oraz $6,7 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ [32].

1.3 Wybrane materiały elektrolityczne

Tlenek bizmutu i jego odmiany polimorficzne

Tlenek bizmutu (III) – Bi_2O_3 jest skupiającym od wielu lat dużą uwagę materiałem o bogatym polimorfizmie [33–36]. W zależności od fazy krystalicznej wykazuje właściwości przewodnika superjonowego jonów tlenu lub właściwości półprzewodnika szerokopasmowego. Za najistotniejsze odmiany polimorficzne tlenku bizmutu (III) uznać można cztery: jednoskośną α , tetragonalną β , regularną przestrzennie centrowaną [*bcc* - *body centered cubic*] γ oraz regularną ściennie centrowaną [*fcc* - *face centered cubic*] δ .

Warto dodać, że znane są też inne metastabilne fazy tlenku bizmutu (III): ϵ [34, 35, 37], ω [34, 35, 38] oraz μ [35] jednak nie mają one związku z niniejszą pracą.



Rysunek 1.6: Struktury a) α - Bi_2O_3 , b) β - Bi_2O_3 oraz c) γ - Bi_2O_3 . Czerwone kule - tlen, fioletowe - bizmut. Narysowano programem PDF-4 [10] na podstawie danych zawartych w bazie ICDD [11].

Odmiana α

W warunkach normalnych stabilna jest faza jednoskośna α . Została opisana przez Harwiga [39, 40] na podstawie danych otrzymanych w pracach Sillena [41] oraz Malmrosa [42]. Komórka elementarna należy do grupy przestrzennej $P2_1/C$, zaś jej parametry wynoszą $a = 5,8486(5) \text{ \AA}$, $b = 8,166(1) \text{ \AA}$, $c = 7,5097(8) \text{ \AA}$, $\beta = 113,00(1)^\circ$ [40].

Komórka elementarna tej fazy zbudowana jest ze zniekształconych podwójnych piramid trygonalnych, których wolna para elektronowa współdzieli pozycję równikową z dwoma krótszymi wiązaniami Bi–O. Dwa dłuższe wiązania znajdują się w pozycjach osiowych [43].

Faza ta wykazuje cechy półprzewodnika o zmiennym domieszkowaniu zależnym od ciśnienia parcjalego jonów tlenu [39]. Faza α podgrzana powyżej 730°C przechodzi w fazę δ [44].

Odmiana β

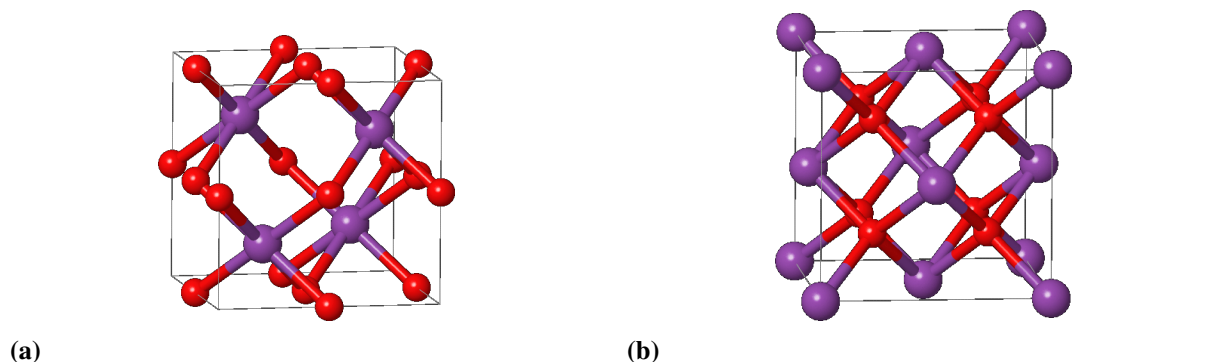
Podczas studzenia faza δ może się przekształcić w fazę β w temperaturze $646\text{--}650^\circ\text{C}$ [44, 45]. Tę strukturę badali między innymi Aurivillius i Malmros [42, 46], Harvig i Gerard [39, 40] oraz Blower i Greaves [47]. Została opisana jako tetragonalna struktura o grupie przestrzennej $P\bar{4}21c$ i parametrach komórki: $a = 7,741(3) \text{ \AA}$, $c = 5,634(2) \text{ \AA}$. Komórka elementarna zbudowana jest z dwóch pseudotrygonalnych podwójnych piramid. Wolna para elektronowa zajmuje pozycje równikowe wraz z dwoma krótszymi wiązaniami Bi–O, zaś dwa dłuższe wiązania Bi–O znajdują się w pozycjach osiowych [42, 46]. Charakteryzuje się niskim przewodnictwem jonowym [39]. Stygnąca faza β przekształca się w fazę α poniżej $650\text{--}497^\circ\text{C}$ [39, 40, 44], podgrzana powyżej $660\text{--}670^\circ\text{C}$ przekształca się w fazę δ [39, 40, 44].

Odmiana γ

Alternatywnie stygnąca faza δ może przekształcić się w temperaturach 650-635°C do opisanej przez Harwiga regularnej fazy γ [39, 40, 44]. Dalsze jej chłodzenie przekształca ją do postaci α w temperaturach 640-500°C [40, 44]. Podgrzana faza γ przekształca się w fazę δ w zakresie 635-652°C. W temperaturze pokojowej komórka elementarna charakteryzuje się grupą przestrzenną $I23$ i jest zbudowana z tetraedrów BiO_4 występujących w położeniach $(0, 0, 0)$ i $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, a za symetrię kubiczną odpowiadają grupy BiO_3 [43]. Faza γ wykazuje niskie przewodnictwo elektronowo-jonowe [39].

Odmiana δ i jej właściwości

Powierzchniowo centrowaną fazę regularną, nazywaną fazą δ , można uznać za najbardziej interesującą odmianę tlenku bizmutu (III) [35, 48]. Wynika to z wysokiego przewodnictwa rzędu 1 Scm^{-1} [39] w 750°C. Powszechnie rozważane są dwa wytłumaczenia tego zjawiska: komórka elementarna zawiera znaczną ($\frac{1}{4}$ dostępnych położenia) ilość luk tlenowych, ponadto wolna para elektronów $6s^2$ w jonach Bi^{2+} wykazuje wysoką polaryzowalność [48].



Rysunek 1.7: Struktury $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ według modelu a) Sillena, b) Gattowa. Czerwone kule - tlen, fioletowe - bizmut. Narysowano programem PDF-4 [10] na podstawie danych zawartych w bazie ICDD [11].

Istotną wadą stojącą na drodze do powszechnego zastosowania tego materiału w ogniwach paliwowych jest bardzo wąski zakres stabilności temperaturowej tej fazy - powyżej 824°C topi się, a poniżej 700-729°C powraca (poprzez fazy β oraz γ) do fazy α [40, 44].

Komórkę elementarną fazy δ opisano różnymi modelami teoretycznymi, choć żaden z nich nie odpowiada idealnie danym empirycznym. Za najistotniejsze (i najczęściej używane) można uznać modele Sillena [41], Gattowa [49] oraz Willisa [50].

W modelu Sillena struktura regularna fazy δ ma zbliżoną do struktury fluorytu grupę przestrzenną $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$, lecz różni się od niej zdefektowaną podsicią tlenową. W tym modelu

każdy jon Bi^{3+} sąsiaduje z sześcioma atomami tlenu oraz dwoma lukami tlenowymi. Wakancje są uporządkowane i rozłożone na przeciwległych narożnikach komórki elementarnej - po przekątnej [111].

Alternatywnie można opisać komórkę elementarną fazy δ , tak jak Gattow, jako analogiczną do struktury fluorytu komórkę regularną, z grupą symetrii $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. W tym modelu jony bizmutu okupują położenia 4a, a jony tlenu położenia 8c. Istotną różnicą względem modelu Sillena jest rozmieszczenie luk tlenowych - rozmieszczone są losowo przy zachowaniu 75% obsadzenia dostępnych położen jonów tlenu. Losowe obsadzenia położen tlenowych można przyjąć za przyczynę wysokiego przewodnictwa jonowego tej fazy.

Sposoby stabilizacji fazy δ

Jak już wspomniano kluczową wadą $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ jest wąski temperaturowy zakres stabilności tej fazy. Można ją jednak stabilizować i zapobiec przemianie w inną, niepożądaną odmianę. Istnieje kilka metod stabilizacji metastabilnych faz krystalicznych, można je podzielić na dwie grupy: stabilizację przez domieszkowanie lub stabilizację przez modyfikację mikrostruktury.

Domieszkowanie polega na wprowadzenie do materiału podstawowego domieszek tzn. obcych atomów bądź jonów. Jeśli domieszkowanie prowadzone jest w celu stabilizacji struktury krystalicznej należy mieć na uwadze:

- spełnienie zasady obojętności elektrycznej - reguły Paulinga (globalnej i w miarę możliwości lokalnej) [51];
- dopasowanie geometryczne atomu (jonu) domieszki do struktury materiału podstawowego;
- warunki termodynamiczne minimalizujące energię swobodną związku chemicznego.

Zasadniczo modyfikację mikrostruktury można realizować na dwa sposoby: *top-down* („z dołu do góry”) lub *bottom-up* („z góry na dół”). Pierwszy ze sposobów (*top-down*) realizowany jest przez działanie siłami zewnętrznymi na materiał krystaliczny o dużych ziarnach w celu ich zmniejszenia (nawet do pojedynczych nanometrów), uzyskania materiału kompozytowego lub nawet całkowitej amorfizacji materiału. Drugie podejście (*bottom-up*) polega na stymulowaniu wzrostu pożądanego materiału (np. pojedynczych zarodków krystalitów w osnowie szklistej) samorzutnie lub za pomocą czynników zewnętrznych [52].

W przypadku fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ od wielu lat podejmowane były próby otrzymania tej (lub zbliżonej) fazy stabilnej w zakresie temperatur znacznie niższych niż 730°C . Stosowano

zarówno metody osadzania cienkich warstw: od chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) na podłoża fluorytowe (CaF_2) [53], tytanianu strontu SrTiO_3 lub DyScO_3 [54], przez elektrodopozycję na podłoża wykonane z metali półszlachetnych (stal nierdzewna, miedź) i szlachetnych (srebro, złoto) [55] po reaktywne napylanie na podłoża krzemowe [56].

Próbując powtórzyć sukces skutecznej w stabilizacji tlenku zyrkonu ZrO_2 poprzez tworzenie roztworów stałych tlenków wapnia CaO czy itru Y_2O_3 , prowadzono badania nad stabilizacją fazy typu δ - Bi_2O_3 lub samej struktury fluorytu poprzez tworzenie roztworów z tlenkami wolframu i itru [57, 58], erbu [58, 59] i dysprozu [60].

Stabilizacja fazy typu δ (a ściślej fazy fluorytu) z wykorzystaniem roztworów stałych była od lat rozwijana w Zakładzie Joniki Ciała Stałego Wydziału Fizyki Politechnik Warszawskiej. Zespół prof. F. Kroka we współpracy z prof. I. Abrahamsem (*Queen Mary University, UK*) metodycznie badał kolejne układy tlenkowe (często w ramach prac doktorskich): Bi_2O_3 - Nb_2O_5 - Y_2O_3 [61–63], Bi_2O_3 - WO_3 - La_2O_3 [57, 64], Bi_2O_3 - Ta_2O_5 - Nb_2O_5 [65] oraz Bi_2O_3 - Nb_2O_5 - RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{Er}, \text{Yb}$) [66, 67].

W roku 2017 w Zakładzie Joniki Ciała Stałego otworzono nową, alternatywną ścieżkę otrzymywania stabilnej w temperaturze pokojowej fazy typu δ [35]. Zespół (J. Garbarczyk, T. Pietrzak i M. Wasiucionek, P. Kruk Fura) przeprowadził serię badań nanokrystalizacji (*bottom-up*) szkielek zawierających tlenek bizmutu (III) [68, 69]. Zaobserwowano, że stosując metodę *melt-quenching* z wykorzystaniem ceramicznego tygla (zawierającego SiO_2 oraz Al_2O_3) możliwe jest otrzymanie szkła na bazie tlenku bizmutu (III) - materiału normalnie wykazującego bardzo słabe własności szkłodwórcze. Zespół opublikował wyniki badań, z których wynika, że ogrzewanie takiego szkła prowadzi w temperaturze ok. 440°C do powstania nanokrystalicznej fazy δ - Bi_2O_3 . Faza ta jest stabilna podczas ogrzewania do 610 - 620°C oraz po ostudzeniu do temperatury pokojowej, czyli znacząco poniżej 730°C . Wysunięto wniosek, że stabilizacja afazy δ w postaci nanoziaren jest możliwa dzięki temu, że po schłodzeniu w tyglu ceramicznym stopu α - Bi_2O_3 , powstaje szkło układu Bi_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 . Składniki szkłodwórcze jakimi są SiO_2 oraz Al_2O_3 przechodzą w temperaturze ok. 1100°C z tygla do jego początkowego wsadu, na zasadzie dyfuzji. Orzewanie tak powstałego szkła prowadzi do jego termicznej nanokrystalizacji.

Kolejne próby otrzymania stabilnego w niskich temperaturach δ - Bi_2O_3 prowadzone w Zakładzie Joniki Ciała Stałego (i zwieńczone pracą doktorską [45]) opierały się o wykorzystanie techniki „wirujących walców” (*twin-rollers*) oraz metody swobodnego chłodzenia. Pierwsza z tych metod polegała na bardzo szybkim schłodzeniu stopionego w tyglu ceramicznym α - Bi_2O_3 a następnie wylanie go w szczelinę między szybko obracające się walce o dużej pojemności

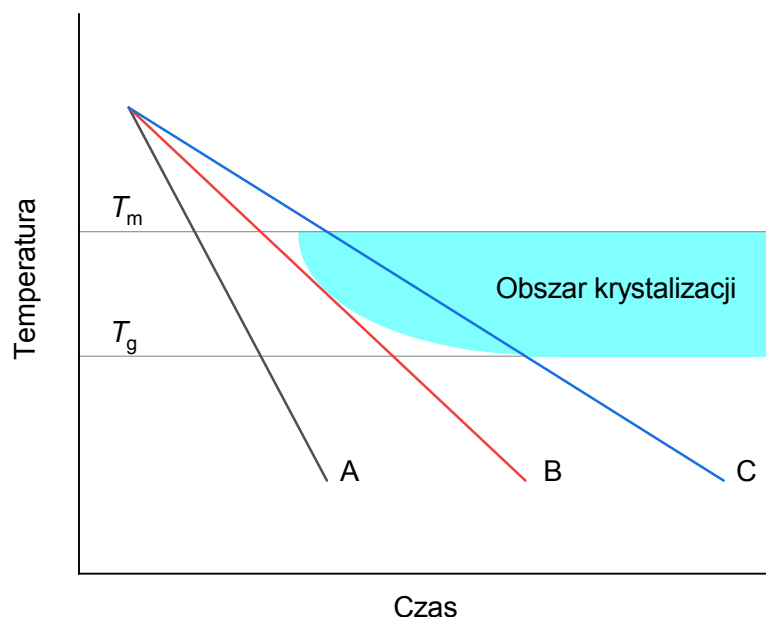
cieplnej - co skutkowało otrzymaniem „chipsów” ze szkła o składzie $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [45]. Druga metoda polegała na swobodnym stygnięciu stopionego w tyglu ceramicznym tlenku bizmutu (III). Stygnięcie zachodziło z szybkością, z którą stygł piec, czyli $10^\circ\text{C}/\text{min}$ i prowadziło nieoczekiwanie do powstania materiału zawierającego nanokrystaliczną fazę typu δ [45].

1.4 Nanokompozyty szklisto-ceramiczne

Jednym z najważniejszych parametrów materiałów wykorzystywanych w urządzeniach do konwersji i magazynowania energii jest przewodność elektryczna. Stałe elektrolity stosowane w ogniwach paliwowych powinny wykazywać wysokie przewodnictwo czysto jonowe, natomiast materiały stosowane w katodach akumulatorów muszą wykazywać mieszane przewodnictwo elektronowo-jonowe, z przewagą elektronowego. Wynika to z pełnionych przez elektrolit i elektrodę funkcji. Elektrolit ma za zadanie przenosić nie tylko ładunek elektryczny ale także masę, natomiast elektroda (w tym przypadku katoda) ma współpracować nie tylko z elektrolitem (przewodnictwo jonowe) ale także z obwodem zewnętrznym (przewodnictwo elektronowe).

W Zakładzie Joniki Ciała Stałego WF PW od wielu lat badane są zarówno przewodniki jonowe (superjonowe), jak i elektronowo-jonowe. Są wśród nich materiały polikrystaliczne oraz amorficzne (szkła nieorganiczne i polimery), a w ostatnich latach także kompozyty szklisto-polikrystaliczne zwane powszechnie kompozytami szkło-ceramika lub szkło-ceramiką. Punktem wyjścia w otrzymywaniu tego typu kompozytów są szkła tlenkowe, które są poddawane termicznej krystalizacji (rys. 1.8). W dalszej i bliższej przeszłości były to np. szkła układów: $\text{Li}_2\text{O--V}_2\text{O}_5\text{--P}_2\text{O}_5$ [70], $\text{V}_2\text{O}_5\text{--P}_2\text{O}_5$ [3], $\text{Li}_2\text{O--FeO--V}_2\text{O}_5\text{--P}_2\text{O}_5$ [3] oraz $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [69]. Wspólną cechą powyższych szkieł jest fakt, że ich termiczna obróbka prowadzi do powstawania wytrażeń krystalicznych o rozmiarach nanometrycznych, tzn. mniejszych lub znacznie mniejszych od 100 nm [3]. Prawdopodobna przyczyna tego, że mamy do czynienia z nanokrystalizacją, a nie zmasowaną krystalizacją wynika ze stosunkowo wąskiego przedziału temperaturowego oddzielającego w tych układach temperaturę odszklenia T_g (kiedy powstają zarodki krystaliczne) od temperatury zmasowanej krystalizacji T_c .

Jak pokazały liczne prace wykonane w Zakładzie, nanokrystalizacja szkieł w dużym lub bardzo dużym stopniu wpływa na podwyższenie przewodności elektrycznej elektronowej [3], jak i jonowej [45]. W przypadku badanych przewodników elektronowych – w których mamy głównie przewodnictwo po powierzchni ziaren - związane jest to z dużym wzrostem stosunku



Rysunek 1.8: Wpływ szybkości chłodzenia na krystalizację szkła. Możliwe są trzy przebiegi: schładzanie na tyle szybkie, że nie następuje zarodkowanie i krystalizacja (przebieg A), schładzanie z szybkością graniczną (przebieg B) poniżej której następuje zarodkowanie i wzrost (nano)krystalitów (przebieg C). Opracowano na podstawie [71].

powierzchni do objętości ziaren. W przypadku przewodnika jonowego, a konkretnie tlenku bizmutu, wzrost przewodnictwa – które zachodzi wewnątrz ziaren – wynika z pojawienia się nanokrystalicznej wysoko przewodzącej fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Współpraca WF PW z Instytutem wysokich Ciśnień PAN, której przykładem jest ta praca, wniosła do tematyki przewodnictwa elektrycznego nowy impuls. Założono, że zewnętrzne ciśnienie izostatyczne, podobnie jak obróbka termiczna, może polepszyć właściwości elektryczne badanych materiałów.

1.5 Cel pracy

Mimo, że praca ma związek z zastosowaniami, to jednak skoncentrowano się w niej głównie na badaniach podstawowych. Celem pracy było zbadanie wpływu ciśnienia izostatycznego, a ściślej obróbki ciśnieniowo-termicznej na właściwości materiału elektrodowego jakim jest NaFePO_4 oraz materiału elektrolitycznego jakim jest kompozyt na bazie $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Właściwości, o których mowa, to: temperatury przemian termodynamicznych, właściwości strukturalne i mikrostrukturalne, właściwości dielektryczne oraz elektryczna przewodność elektronowa i jonowa.

2 Właściwości i zjawiska fizyczne badane w pracy

2.1 Właściwości strukturalne oraz mikrostrukturalne

Właściwości strukturalne

Ciała stałe występują w dwóch postaciach: amorficznej (w szczególności - szkistej) oraz krystalicznej: mono-, poli- lub nanokrystalicznej. Możliwe jest też współistnienie obu postaci w ramach kompozytów bądź nanokompozytów [72].

W kryształach występuje daleki porządek - znaczna objętość ciała zbudowana jest z atomów rozlokowanych w analogiczny sposób - gdzie najmniejszą jednostkę jest komórka elementarna. Komórkę elementarną można scharakteryzować krystalograficznie: określić jej układ (wyróżnia się 7: regularny, tetragonalny, rombowy, heksagonalny, trygonalny, jednoskośny oraz trójskośny) oraz grupę przestrzenną (która precyzuje wzajemne rozmieszczenie atomów). Ponadto, komórka elementarna w kryształach ma określone wymiary liniowe (stałe sieciowe), kąty między osiami (jeśli nie są z góry narzucone układem np. kąty proste w komórce regularnej) oraz objętość. Możliwe jest także określenie średniego rozmiaru krystalitu - co bezpośrednio przekłada się na sklasyfikowanie materiału jako nanokrystalicznego (gdy liniowe wymiary krystalitów mają poniżej 100 nm), polikrystalicznego (powyżej tego zakresu) lub monokrystalicznego - gdy kryształ ma wielkość makroskopową ($\gtrsim 1$ mm).

W ciałach amorficznych (w tym w szklach) występuje jedynie bliskozasięgowe uporządkowanie, które jest przewidywalne w zakresie do 1-2 ośledłości międzyatomowych. To uporządkowanie bada się metodami funkcji rozkładu radialnego, które wykorzystują promieniowanie XRD, synchrotronowe lub neutronowe.

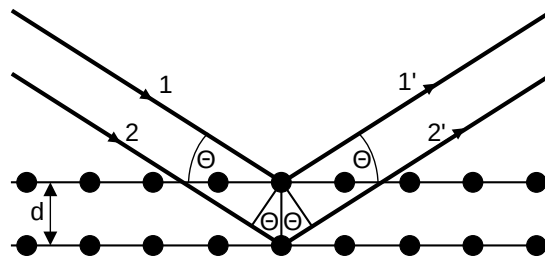
Metoda dyfraktometrii rentgenowskiej XRD (*X-Ray Diffraction*) jest szeroko wykorzystywana w fizyce ciała stałego (zwłaszcza w krystalografii) oraz w badaniach materiałowych. Wyniki pomiarów XRD umożliwiają określenie składu fazowego materiałów, struktury sieci krystalograficznych, objętości komórek elementarnych, wyznaczanie stałych sieciowych oraz szacunkowych wielkości ziaren materiałów nano-, i polikrystalicznych. Pomiar w metodzie XRD opiera się na zjawisku dyfrakcji i interferencji promieniowania rentgenowskiego (rys. 2.1) elastycznie rozpraszanego na płaszczyznach sieciowych atomów tworzących strukturę krystaliczną (ściślej jest to rozpraszanie na elektronach atomów). Warunkiem na zaobserwowanie interferencji konstruktywnej (wzmocnienia promieniowania)

promieniowania jest spełnienie prawa Wulfa-Braggów:

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (2.1)$$

gdzie:

- d – odległość między sąsiadującymi płaszczyznami atomowymi (sieciowymi),
- θ – kąt padania promieniowania X,
- λ – długość fali promieniowania X,
- n – rząd odbicia (liczba naturalna, której maksymalna wartość jest największą liczbą całkowitą mniejszą od $\frac{2 \cdot d}{\lambda}$).



Rysunek 2.1: Rozpraszanie promieniowania na atomach. Ilustracja prawa Wulfa-Braggów.

Z równania Wulfa-Braggów wynika, że warunkiem konstruktywnej interferencji jest równość różnicy dróg promieni odbitych od płaszczyzn atomowych należących do tej samej rodziny i wielokrotności fali promieniowania. Zmiana wzajemnej orientacji kryształu oraz wiązki padającego promieniowania monochromatycznego (kąt θ) powoduje zmianę natężenia rejestrowanej wiązki odbitej. Otrzymany dyfraktogram rentgenowski umożliwia wskazanie kątów dla których spełniona jest zależność Wulfa-Braggów, są to maksima na dyfraktogramie. Jednakże, jeśli badany materiał pozbawiony jest porządku dalekiego zasięgu (w szkłe występuje jedynie porządek bliskiego zasięgu), to na dyfraktogramie możliwe będzie jedynie zaobserwowanie zwykle pojedynczego, znacznie rozmytego refleksu nazywanego *halo*.

Dysponując wyznaczonymi z prawa Wulfa-Braggów (2.1) odległościami między płaszczyznami atomowymi oraz znając sieć krystaliczną badanego materiału można obliczyć stałe sieciowe komórki elementarnej [73]. Przykładowo dla sieci regularnej:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.2)$$

gdzie a - stała sieci, h, k, l - wskaźniki Millera, d odległość między płaszczyznami wyznaczona z prawa Wulfa-Braggów.

Właściwości mikrostrukturalne

Ze względu na dualizm korpuskularno-falowy zderzeniom elektronów rozpędzonych do wysokich energii z materią towarzyszą zjawiska rozpraszania. Rozpraszanie to może być sprężyste - zderzeniom nie towarzyszy zmiana energii elektronów, jedynie kierunku ich ruchu oraz niesprężyste - zderzeniom prócz zmiany kierunku ruchu towarzyszy zmiana energii. Zakładając obserwację z kierunku zbliżonego do źródła padających elektronów (więc brak obserwacji elektronów przenikających przez badaną materię) możliwa jest detekcja oraz parametryzacja zachodzących zderzeń na podstawie towarzyszącym im zjawisk [74]:

- Wsteczne rozpraszanie elektronów - w przypadku zderzenia sprężystego elektrony nie tracą energii, jeżeli ulegną odbiciu i powrócą do detektora obserwowane są jako elektrony o wysokiej energii (umowną granicą jest 50 eV). W zasadzie nie wnikają głębiej niż na 50 nm, a ich ilość jest dużo niższa niż elektronów rozpraszanych niesprężysto (zwłaszcza dla cięższych pierwiastków).
- Emisja wtórna - emisja niskoenergetycznych elektronów (ponownie umowną granicą jest energia kinetyczna poniżej 50 eV). Może zachodzić na skutek wybicia elektronów z atomów podczas niesprężystego zderzenia elektronów o wysokiej energii (z wiązki pierwotnej lub z elektronów wstecznie rozproszonych). W tej kategorii zawarte są też elektrony z wiązki pierwotnej, które utraciły większość energii podczas skutku zderzenia niesprężystego i zmieniły kierunek ku powierzchni próbki.
- Emisja promieniowania rentgenowskiego - zderzenie niesprężyste może pochłonąć niższą energię i nie wybijać elektronu wtórnego, a jedynie wzbudzić go na wyższą powłokę. Powrót elektronu na niższą powłokę możliwy jest poprzez przeskok promienisty - emisję w formie promieniowania elektromagnetycznego różnicy energii między poziomami. Różnice te są zależne od konkretnych pierwiastków (a właściwie dostępnych w nich poziomów energetycznych), mierzalne (dla pierwiastków o liczbie atomowej większej niż bor) widmo energii promieniowania jest unikalne.
- Elektrony Augera - alternatywnie przeskok wzbudzonego (na skutek zderzenia niesprężystego) elektronu na niższą powłokę może zajść bezpromieniście i wybić inny elektron o niskiej energii (rzędu 100 eV - 1 keV).

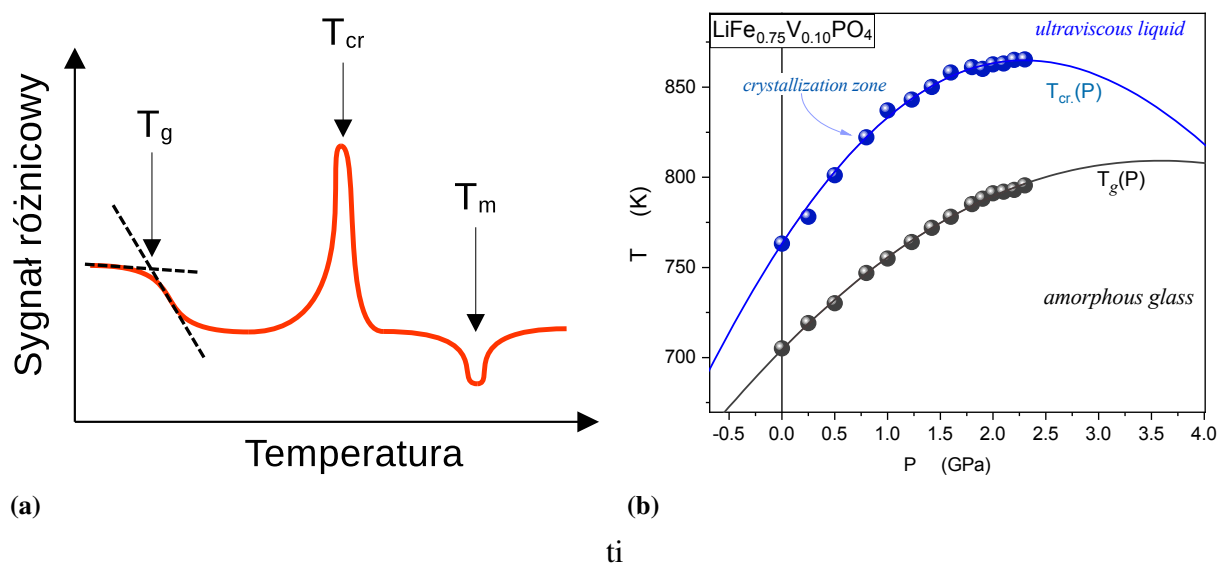
Rejestracja tych zjawisk wykorzystywana jest w mikroskopii elektronowej SEM oraz w mikroanalizie chemicznej EDX (por. rozdział 3.2) i umożliwia określenie mikrostruktury ciała (ułożenia atomów z rozdzielczością rzędu dziesiątek nanometrów) oraz składu chemicznego poprzez analizę spektralną promieniowania rentgenowskiego (lub emitowanych elektronów Augera) [74].

2.2 Stabilność termiczna

Kilkukrotnie w pracy pojawiło się pojęcie „stabilna faza $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ”. W ogólności pojęcie *stabilności* określa zdolność układu do zachowania jego bieżącego stanu: przykładowo położenia, stanu skupienia, składu chemicznego, odmiany alotropowej czy częstotliwości oscylacji harmoniczných.

Wyróżnić można stany:

- stabilny - w którym układ jest w równowadze termodynamicznej;
- niestabilny - w którym układ dąży do równowagi termodynamicznej;
- metastabilny - w którym układ dąży do równowagi termodynamicznej, ale na tyle wolno, że bez dodatkowego czynnika zewnętrznego wymuszającego zmianę może być traktowany jako stabilny (w skali czasu obserwacji). Przykładem może być diament lub szyba szklana.



Rysunek 2.2: a) Przykładowy termogram DTA z zaznaczonymi temperaturami: przejścia szklatego T_g , krystalizacji T_{cr} oraz topnienia T_m . b) Przykładowa zależność temperatur przejścia szklatego T_g i krystalizacji szkła T_{cr} od przyłożonego ciśnienia izostatycznego [75].

W tej pracy obiektem zainteresowania są materiały o potencjalnym zastosowaniu jako materiały elektrodowe oraz elektrolityczne. Układy w których byłyby wykorzystane mają określony zakres eksploatacji oraz przechowywania. Aby otrzymany materiał był użyteczny - musi pozostać (meta)stabilnym w tych warunkach. Pojęciem „stabilności termicznej” w odniesieniu do badanych materiałów oznaczać będzie stabilność odmian alotropowych w określonych zakresach temperatur ograniczonych temperaturami topnienia, krystalizacji,

przejścia szklistego lub chemicznego rozkładu (np. przemiana oliwinu w NASICON oraz alluadyt).

Jedną z metod badania właściwości termicznych ciał jest różnicowa analiza termiczna DTA (ang. *Differential Thermal Analysis*, por. rozdz. 3.3) lub różnicowa kalorymetria skaningowa DSC (ang. *differential scanning calorimetry*). Na rysunku 2.2a przedstawiono przykładowy termogram z zaznaczonymi: przejściem szklistym T_g , krystalizacją T_{cr} oraz topnieniem T_m . Oprócz stabilności termicznej warto wspomnieć o stabilności barycznej (ciśnieniowej). Na rysunku 2.2b przedstawiono przykładową zależność temperatury przejścia szklistego T_g i krystalizacji szkła T_{cr} od przyłożonego ciśnienia izostatycznego, dla jednego ze szkieł badanych w ramach współpracy Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej oraz Instytutu Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk [75].

2.3 Przewodnictwo elektryczne

2.3.1 Przewodnictwo elektronowe

Przewodnictwo elektronowe w ciałach stałych ma charakter pasmowy lub hoppingowy. Przewodnictwo pasmowe, występujące w metalach i półprzewodnikach krystalicznych, to transport elektronów zdelokalizowanych zaś przewodnictwo hoppingowe, występujące głównie w materiałach amorficznych i słabo przewodzących, to przeskoki elektronów pomiędzy stanami zlokalizowanymi. W badanych w tej pracy materiałach, tzn. szklach półprzewodnikowych i nanokompozytach, czyli w układach nieuporządkowanych mamy do czynienia z przewodnictwem hoppingowym. Wspomniane wyżej stany zlokalizowane, to np. jony Fe^{2+} oraz Fe^{3+} pomiędzy którymi następuje przeskok elektronu. Źródłem przewodnictwa elektronowego w materiałach katodowych baterii są jony metali przejściowych, takie jak: Fe, Co, Mn lub V. Jony te wykazują różne stopnie utlenienia, co sprzyja powstawaniu par *redox*, warunkujących przewodnictwo hoppingowe. Teoria transportu hoppingowego w szklach i układach nieuporządkowanych została rozwinięta przez Nevill'a Motta [76–78].

Przeskoki elektronów między centrami hoppingu w istotny sposób wpływają na ich najbliższe otoczenie w sieci jonowej w wyniku lokalnego oddziaływania elektrostatycznego elektronu (lub dziury) z siecią. Biorąc to pod uwagę Landau [79] wprowadził pojęcie polaronu - kwazicząstki zastępującej elektron wraz z jego odkształceniem otoczenia (przesunięcie przyciąganych jonów dodatnich i odpychanych jonów ujemnych) [78]. Hoppingowe przewodnictwo elektronów jest zatem często określane mianem hoppingowego

przewodnictwa polaronów.

Wspomniana teoria Motta wyróżnia dwa zakresy temperaturowe: $T > \frac{1}{2} \Theta$ oraz $T < \frac{1}{4} \Theta$, gdzie Θ oznacza temperaturę Debye'a znaną z teorii ciepła właściwego [80]. W pierwszym zakresie temperatury mówimy o *hoppingu wspomaganym fononami**, ponieważ przeskoki elektronów są stymulowane drganiami sieci atomowej. W drugim zakresie temperatury, drgania sieci są w dużym stopniu wymrożone i w tym przypadku mamy do czynienia z tzw. *hoppingiem zmiennozsigowym*. Polega on na tym, że przeskoki elektronów zachodzą pomiędzy zbliżonymi stanami energetycznymi, co niekoniecznie musi oznaczać, że centra tych stanów muszą leżeć blisko siebie w przestrzeni położeń.

Temperaturowa zależność przewodności (σ) dla mechanizmu hoppingu wspomaganego fononami pokrywa się z empirycznym wzorem Arrheniusa dla przewodnictwa jonowego:

$$\sigma(T) = v_{el} \cdot c \cdot (1 - c) \cdot \frac{e^2}{R \cdot k_B \cdot T} \cdot \exp(-2 \cdot \alpha \cdot R) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.3)$$

gdzie: $v_{el} \approx \frac{\hbar}{m \cdot R^2}$, R jest to średnia odległość między centrami hoppingu, k_B jest stałą Boltzmanna, α jest stała zaniku funkcji falowej elektronu (polaronu), m - masa polaronu, c - ułamek określający stopień obsadzenia centrów hoppingu np. $c = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}]}$, a E_a jest energią aktywacji [77, 78]. Powyższy wzór można przedstawić w prostszej postaci:

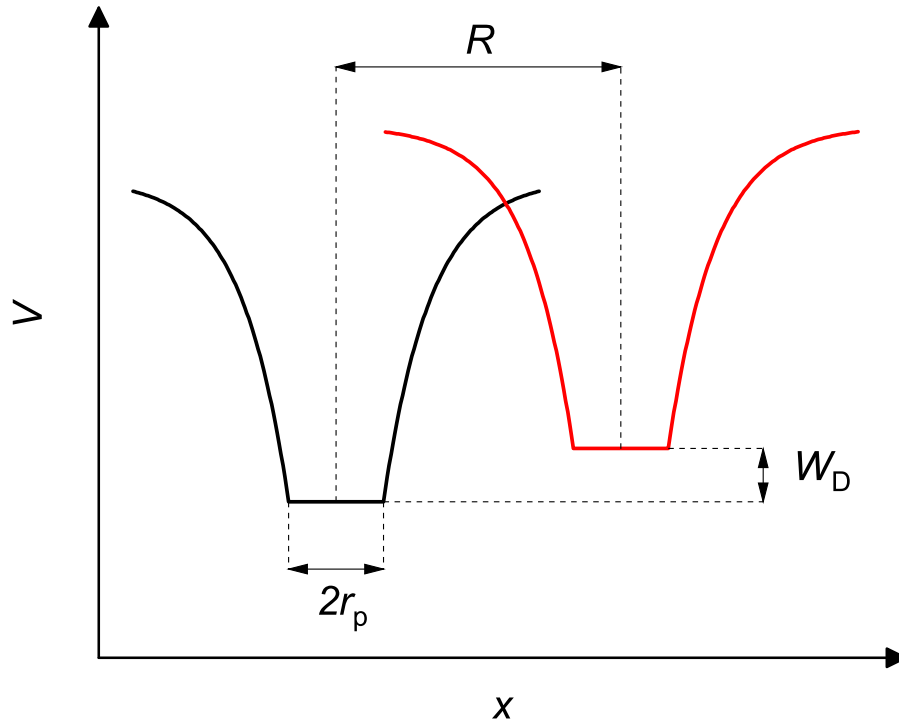
$$\sigma(T) = \frac{\sigma_0}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.4)$$

gdzie σ_0 jest stałą malejącą wraz ze wzrostem odległości R między centrami hoppingu (wzór 2.3).

Energia aktywacji określa jaką energię potrzebuje polaron by nastąpił jego przeskok. Na jej wielkość składa się energia aktywacji hopping polaronu W_H oraz różnica energii stanów W_D wynikająca z braków periodyczności struktury:

$$E_a = W_H + \frac{W_D}{2} \quad (2.5)$$

*W przypadku szkieł bardziej właściwym określeniem niż fonon byłby mod vibracyjny. Mimo tego fraza „wspomaganie fononami” jest powszechnie używana w literaturze.



Rysunek 2.3: Studnie potencjału dwóch oddalonych o R centrów hoppingowych o różnicy energii W_D .

Energia hoppingu polaronu zależy od odległości między centrami hoppingu (rys. 2.3). Jeżeli centra hoppingu są znacznie od siebie oddalone wpływ ich odległości jest pomijalny i energia hoppingu polaronu wyraża się wzorem:

$$W_H = \frac{e^2}{16 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_p \cdot r_p} \quad (2.6)$$

gdzie ε_0 oznacza przenikalność elektryczną próżni, ε_p jest to polaronowa przenikalność elektryczna (zależna od wysokoczęstotliwościowej oraz statycznej przenikalności elektrycznej ośrodka), a r_p jest promieniem polaronu.

W sytuacji gdy centra hoppingu znajdują się odpowiednio blisko (tzw. „małe polarony”) - studnie potencjału się przekrywają co obniża energię hoppingu polaronu:

$$W_H = \frac{e^2}{16 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_p \cdot r_p} \cdot \left(1 - \frac{r_p}{R}\right) \quad (2.7)$$

Na tej podstawie można wywnioskować, że energia aktywacji w procesie hoppingu małych polaronów wspomaganego fononami jest odwrotnie zależna od odległości między atomami (centrami hoppingu).

Obserwowalna w niższych temperaturach ($T < \frac{1}{4} \Theta$) przewodność polaronowego hoppingu zmiennozasięgowego opisane jest zależnością zaproponowaną przez Motta [77, 81]:

$$\sigma(T) = \sigma_{VRH} \cdot \exp\left(-\frac{B}{T^{\frac{1}{4}}}\right), \quad (2.8)$$

gdzie:

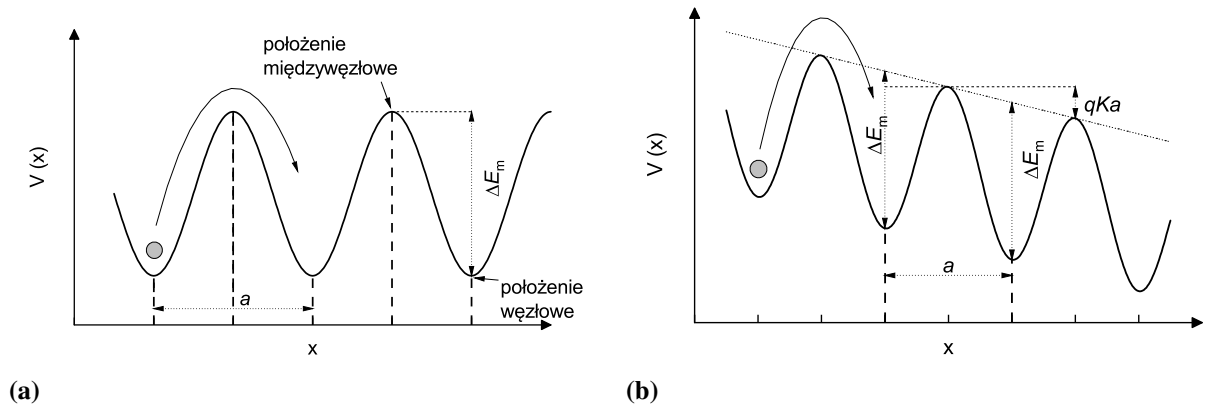
$N(E_F)$ oznacza gęstość stanów na poziomie Fermiego,

$$\sigma_{VRH} = 3 \cdot e^2 \cdot v_{Debye} \cdot \sqrt{\frac{N(E_F)}{8 \cdot \pi \cdot \alpha \cdot k_B \cdot T}},$$

$$B = 2,1 \cdot [\alpha^3 k_B^{-1} \cdot N(E_F)]^{\frac{1}{4}}.$$

Na podstawie tej zależności możliwe jest określenie gęstości stanów na poziomie Fermiego oraz stałą zaniku funkcji falowej [81]. W praktyce, uwzględniając niepewności pomiarowe dla bardzo niskich wartości przewodnictwa hoppingu zmiennozasięgowego w badanych związkach, w tej pracy zastosowanie równania (2.8) ograniczone będzie do potwierdzenia występowania tego mechanizmu w badanych materiałach, w niskich temperaturach.

2.3.2 Przewodnictwo jonowe



Rysunek 2.4: Przeskoki jonów w strukturze a) w stanie równowagi b) z przyłożonym polem elektrycznym o natężeniu K. Opracowano na podstawie [82].

Przewodnictwo jonowe w ciałach stałych ma również najczęściej charakter hoppingowy. Należy założyć model, w którym, oscylujące wokół swoich położenia równowagi, jony przeskakują do dozwolonych, niezajętych położenia sieciowych. Oscylacje wokół położenia równowagi zachodzą z częstotliwością drgań (zwaną częstotliwością prób przeskoku) zawartą w pasmie podczerwieni ($10^{12} - 10^{14}$ Hz). Jon spełniający te warunki może (z pewnym

prawdopodobieństwem) zmienić położenie na zasadzie przypadkowych ruchów termicznych, jeżeli w jego otoczeniu znajduje się wolne położenie oddzielone od położenia początkowego barierą potencjału o wysokości E_m (rys. 2.4). Wyrażając to prawdopodobieństwo w wymiarze $\frac{1}{s}$ można nadać mu charakter częstotliwości przeskoku - określa ono jakie jest prawdopodobieństwo przeskoku w jednostce czasu [82].

Ogólnie przewodność elektryczną (σ) zależy od ładunku nośników (q), ich ruchliwości (μ) oraz koncentracji (n) zgodnie z zależnością:

$$\sigma = \mu \cdot q \cdot n. \quad (2.9)$$

Wychodząc z założenia, że hopping jonów to błędzenie przypadkowe, a więc samodyfuzja można skorzystać z relacji Nernsta-Einsteina można opisać ruchliwość jonów:

$$\frac{\mu}{D} = \frac{q}{k_B \cdot T}, \quad (2.10)$$

gdzie: μ oznacza ruchliwość jonów, q koncentrację jonów, a D - współczynnik samodyfuzji.

Ze względu na występujące w procesach transportu efekty krzyżowe relacja Nernsta-Einsteina jest jedynie przybliżeniem. Na potrzeby tych rozważań przyjmijmy, że mechanizmy przewodnictwa elektrycznego oraz dyfuzji są identyczne, czyli wzór (2.10) można stosować.

Proces dyfuzji jest aktywowany termicznie. Uwzględniając częstotliwość przeskoków, zakładając stałą temperaturę pomiarów elektrycznych oraz stałe ciśnienie otoczenia, można potraktować warunki pomiarowe jako izotermiczno-izobaryczne. Przy takich warunkach do opisu procesów stosujemy, jak wiadomo, entalpię swobodną czyli funkcję Gibbsa [82]:

$$D = D_0 \cdot \exp \left(-\frac{\Delta G_m}{k_B \cdot T} \right), \quad (2.11)$$

gdzie ΔG_m jest to zmiana entalpii swobodnej kryształu, którą można wyrazić jako różnicę (dominującej w tej zależności) entalpii migracji (ΔH_m) oraz członu $T\Delta S_m$, gdzie ΔS_m oznacza entropię migracji:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m. \quad (2.12)$$

Czynnik przedwykładniczy D_0 wyraża w sobie zależność współczynnika samodyfuzji od: liczby najbliższych sąsiadów (z), współczynnika korelacji zależnego od konkretnej struktury krystalicznej (f), względnej koncentracji połączeń obsadzonych ($c = \frac{n}{N}$, gdzie N - liczba

dostępnych położeń dla jonów) oraz nieobsadzonych $(1 - c)$, a także od odległości między sąsiednimi połozeniami w sieci krystalicznej (a) i częstotliwości przeskoku jonów (v_0) :

$$D_0 = \frac{z}{6} \cdot f \cdot (1 - c) \cdot a^2 \cdot v_0. \quad (2.13)$$

Podstawiając (2.13), (2.12), (2.11) i (2.10) do (2.9) otrzymujemy zależność:

$$\sigma = \frac{z \cdot N \cdot q^2}{6 \cdot k_b \cdot T} \cdot f \cdot c \cdot (1 - c) \cdot a^2 \cdot v_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k_B \cdot T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k_B}\right). \quad (2.14)$$

Zakładając, że koncentracja nośników, liczba sąsiadów i entropia migracji są niezależne od temperatury można je zawrzeć w stałej oznaczonej σ_0 i przekształcić równanie (2.14) do postaci:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k_B \cdot T}\right) = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{k_B \cdot T}\right). \quad (2.15)$$

Równanie (2.15) odpowiada empirycznej zależności Arrheniusa, w której entalpia migracji odpowiada energii aktywacji [82], gdyż w ciele stałym $\Delta H \cong \Delta E_a^*$.

Wzory Arrheniusa obowiązują również dla materiałów amorficznych. [35, 83], tzn. dla szkła i wielu polimerów poniżej temperatury T_g . Jest to jednak prawdziwość czysto empiryczna.

2.3.3 Mieszane przewodnictwo elektronowo-jonowe

Materiały katodowe ładowalnych baterii powinny wykazywać mieszane przewodnictwo elektronowo-jonowe, ze znaczną przewagą składowej elektronowej. Wielkościami charakteryzującymi przewodniki o mieszanym typie przewodnictwa są liczby przenoszenia (elektronowa i jonowa), które są zdefiniowane następującymi wzorami:

$$t_e = \frac{\sigma_e}{\sigma_e + \sigma_i}, \quad (2.16)$$

oraz

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i}, \quad (2.17)$$

gdzie σ_e oraz σ_i oznaczają odpowiednio elektronową oraz jonową składową przewodnictwa.

*Transport jonów w ciałach stałych w przybliżeniu zachodzi w warunkach izobaryczno-izochorycznych, zatem $\Delta H_m = \Delta(E_a + pV) = \Delta E_a + \Delta pV + p\Delta V \approx \Delta E_a$

Definicje te są słuszne przy założeniu, że prądy elektronowy i jonowy całkowitego prądu elektrycznego są od siebie niezależne. W przypadku, gdy występują efekty krzyżowe, tzn. gdy przewodzące elektrony wpływają na ruch jonów i odwrotnie, powyższe wzory ulegają modyfikacji, uwzględniającej wzajemne oddziaływanie nośników ładunku:

$$t_e = \frac{\sigma_e + \sigma_{ei}}{\sigma_t}, \quad (2.18)$$

oraz

$$t_i = \frac{\sigma_i + \sigma_{ie}}{\sigma_t}, \quad (2.19)$$

Gdzie $\sigma_t = \sigma_e + \sigma_{ei} + \sigma_i + \sigma_{ie}$ jest całkowitą przewodnością elektryczną. Oddziaływanie to ukryte jest w składniku $\sigma_{ei} = \sigma_{ie}$ (tożsamość wynika z twierdzenia Onsagera odnoszącego się do efektów krzyżowych). Uwzględniająca efekty krzyżowe całkowita przewodność elektryczna wyraża się wzorem:

$$\sigma_t = \sigma_e + \sigma_i + 2 \cdot \sigma_{ei}, \quad (2.20)$$

Wpływ efektów krzyżowych zwykle się zaniedbuje po części dlatego, że metody ich badania są stosunkowo mało rozwinięte. Ponadto, w przypadkach, gdy w całkowitym przewodnictwie elektrycznym dominują nośniki jednego typu (np. elektrony), nośniki drugiego typu (w tym przypadku jony) nie wpływają na ruch nośników dominujących w znaczący sposób. W przypadku mieszanego przewodnictwa polaronowo – jonowego pominięcie sprzężenia pomiędzy nośnikami ładunku elektrycznego jest jednak problematyczne. Rozmiary tzw. małych polaronów (z którymi mamy do czynienia w tej pracy) są rzędu komórki elementarnej i trudno byłoby założyć, że w bliskim zasięgu polaronu nie ma jonu ruchliwego. Przeciwnie, wydaje się że sprzężenie między mobilnym jonem a polaronem powinno być znaczące. Pytanie o liczby przenoszenia w takim przypadku może nie prowadzić do prostej odpowiedzi. Problem ten wymaga pogłębionego podejścia teoretycznego.

2.3.4 Przewodnictwo elektryczne zależne od częstotliwości zmian pola elektrycznego

W układach niejednorodnych, takich jak kompozyty oraz w materiałach przewodzących jonowo podczas przepływu prądu elektrycznego zachodzą zjawiska polaryzacji elektrycznej [84]. Aby badać właściwości elektryczne takich układów należy stosować metody zmiennoprądowe [85, 86]. W materiałach, w których występuje hopping jonowy lub

elektronowy przypadkowe przeskoki nośników ładunku elektrycznego zachodzą zawsze, bez względu na to czy do próbki przyłożone jest zewnętrzne pole elektryczne, czy też nie. Jest to konsekwencja ruchów termicznych. Ponieważ przeskoki te są przypadkowe zatem nie obserwuje się żadnego uporządkowanego ruchu ładunków elektrycznych. Sytuacja zmienia się, gdy zostanie przyłożone zewnętrzne pole elektryczne. Zarówno w przypadku elektronów/polaronów oraz jonów zewnętrzne pole wpływa na „krajobraz energetyczny”, gdyż zmniejszeniu ulega wysokość barier energetycznych zgodnie z liniami sił pola (por. rys. 2.4b), co zwiększa prawdopodobieństwo przeskoków nośników ładunku w kierunku pola oraz zmniejsza w kierunku przeciwnym.

W przypadku nieskończenie grubego przewodnika jonowego, po przyłożeniu stałego pola elektrycznego transport hoppingowy zachodziłby ze stałym tempem. Jednakże, ponieważ rzeczywiste układy mają skończone wymiary (a stosowane obwody elektryczne oparte są na przewodnictwie elektronowym) transport jonów zachodzi do momentu osiągnięcia przez nie stanu równowagi i polaryzacji ośrodka ładunkiem przestrzennym. Granicę między przewodnikiem jonowym, a kontaktem elektrycznym ze źródłem napięcia można zatem potraktować jak kondensator.

Stałe pole elektryczne można zastąpić przemiennym np. sinusoidalnym. Jeżeli częstotliwość zmian pola jest odpowiednio niska, to czas przeskoków jonów jest dużo krótszy niż półokres zmian pola i w przybliżeniu można traktować to nadal jak stałe pole (charakterystyczne *plateau* w widmie modułu impedancji). W momencie gdy okres zmian pola będzie porównywalny z czasem potrzebnym na relaksację stanu wywołanego przestrzennym przesunięciem jonów, nie wszystkie jony zdążą w pełni się przemieścić (zakładając ich równomierne rozłożenie w objętości przewodnika). Wraz z dalszym wzrostem częstotliwości coraz większa część jonów pozostaje w ruchu o pełnej amplitudzie*, więc i przewodność rośnie proporcjonalnie ze wzrostem częstotliwości. Można by się spodziewać, że gdy częstotliwość zmian pola wymuszającego będzie się zbliżała do częstotliwości przeskoków† efektywna przewodność będzie dążyła do maksimum. Jednakże, w momencie gdy częstotliwość zmian pola będzie bliska częstotliwości przeskoków nie w każdym półokresie będzie następował przeskok. W efekcie wraz z dalszym wzrostem częstotliwości wymuszającej przewodność zacznie gwałtownie maleć - średnie zmienne pole wymuszające będzie (w czasie potrzebnym na nastąpienie przeskoku) pomijalne.

*Jeżeli czas potrzebny jonom na dotarcie do maksymalnego jest krótszy niż czas przykładania pola część okresu pozostają w stanie spolaryzowanym zmniejszając swój wkład w przewodność.

†Każdy jon będzie miał szansę na wykonanie jednego przeskoku w półokresie, więc zjawisko polaryzacji nie zajdzie.

Podobny wzrost (proporcjonalny do częstotliwości) jest empirycznie obserwowany jest w przewodnikach elektronów (polaronów). W pracy Jonschera z 1972 wzrost przewodności elektronowej(polaronowej) wraz ze wzrostem częstotliwości wyjaśniony jest przez różne czasy przeskoków nośników ładunku wewnątrz ścieżek przewodzenia oraz pomiędzy tymi ścieżkami. Szybkie zmiany pola zmniejszają względny udział powolnych przeskoków między ścieżkami, co powoduje efektywny wzrost przewodności całkowitej [85, 86].

Uniwersalne prawo potęgowe Jonschera

Uniwersalne prawo potęgowe Jonschera jest prawem empirycznym [87]. Punktem wyjścia są pomiary przewodności elektrycznej w funkcji częstotliwości. Z rzeczywistej części przewodności elektrycznej można wyznaczyć przewodność stałoprądową (σ_{DC}) o ile częstotliwość pomiaru będzie odpowiednio niska i możliwym będzie wskazanie *plateau*, którego wartość odpowiada przewodności stałoprądowej.

W przewodnikach jonowych, jak już wspomniano, dominującym mechanizmem transportu jest mechanizm *hoppingowy*. Polega on na przeskokach (*hop*) jonów między kolejnymi, rozdzielonymi barierami energetycznymi, minimami potencjału pola krystalicznego. Zakładając brak oddziaływań z defektami i innymi nośnikami oraz brak zjawiska polaryzacji elektrodowej, przewodność nie powinna zależeć od pobudzającej częstotliwości.

Oczywiście taki model opisywałby jedynie idealny jonowy przewodnik monokrystaliczny, a nie rzeczywiste układy. Dla większości znanych przewodników jonowych przewodność jest stała jedynie w ograniczonym zakresie częstotliwości (zwanym *plateau*). Jeżeli częstotliwość pobudzająca jest dostatecznie niska, możliwe jest zaobserwowanie polaryzacji elektrodowej (na powierzchni kontaktu przewodnika jonowego z elektrodą), która objawia się osłabieniem przewodnictwa. Dla rosnących częstotliwości obserwowalny jest wzrost przewodności, co opisuje prawo Jonschera nazywane uniwersalnym prawem potęgowym [88]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A \cdot \omega^n \quad (2.21)$$

gdzie σ_{dc} - przewodność stałoprądowa, $A \cdot \omega^n$ - człon wzrostu potęgowego, n - wykładnik potęgi.

Tak, jak przewodność stałoprądowa ma charakter Arrheniusowski (2.15), tak również przewodność wysokoczęstotliwościowa wykazuje zależność aktywacyjną:

$$A = A_0 \exp \left(-\frac{E_{AC}}{k_B \cdot T} \right) \quad (2.22)$$

Gdzie A_0 jest stałą, a E_{AC} jest energią aktywacji przewodnictwa zmiennoprądowego.

O prawie Jonschera mówi się, że jest prawem uniwersalnym, ponieważ jest spełnione dla szerokiej klasy materiałów jednorodnych i niejednorodnych, o przewodnictwie jonowym lub elektronowym, w szerokim zakresie częstotliwości. Często podkreśla się jego użyteczność dla opisu właściwości elektrycznych układów heterogenicznych, w tym kompozytów, w których mamy do czynienia z lokalnymi ruchami ładunku elektrycznego.

Jest wiele modeli opisujących przewodnictwo w zmiennym polu elektrycznym:

- zaproponowany przez Funkego model skokowej relaksacji (*jump relaxation model*) [89,90];
- zaproponowany przez Elliota model kontrolowanej dyfuzją relaksacji (*diffusion controlled relaxation model*) [91];
- zaproponowany przez Bunde i Dietricha model gazu sieciowego (*lattice-gas model*) [92,93];
- zaproponowany przez Ngaia model sprzęgania (*coupling model*) [94].

We wszystkich z nich pojawia się empiryczna zależność wiążąca energię aktywacji przewodnictwa zmiennoprądowego z energią aktywacji przewodnictwa stałoprądowego [95]:

$$E_{AC} = (1 - n) \cdot E_{DC} \quad (2.23)$$

Odpowiedź elektryczna ciał stałych poddanych działaniu pola przemiennego często opisywana jest modelem trójwymiarowego układu elementów RC (rezystorów i kondensatorów). W tym modelu zakłada się, że człon wzrostu potęgowej n określa ułamek, jaki w sieci RC stanowią rezystory. Zakłada się, że dla wartości n znacząco niższych niż 0,5 transport nośników ładunku następuje głównie przez elementy o charakterze rezystancyjnym* i mamy tylko dalekozasięgową migrację. Z drugiej strony, dla wartości n wyższych od 0,5 w transporcie coraz bardziej dominują elementy o charakterze pojemnościowych, a ścieżki perkolacyjne są utworzone głównie z tych elementów. Dla przypadku gdy $n = 1$ człon wysokoczęstotliwościowy ma charakter w pełni pojemnościowy lokalnego ruchu nośników i $\sigma_{AC} = const \cdot \omega$. Wartość współczynnika $n = 0,5$ jest więc wartością graniczną między dalekozasięgową transportem, a lokalnymi ruchami nośników [96,97].

*Dla szczególnego przypadku $n = 0$ istnieje wyłącznie przewodnictwo DC, a człon wysokoczęstotliwościowy staje się jedynie stałą addytywną.

2.4 Relaksacja dielektryczna

Poddany działaniu zewnętrznego pola dielektryk lub przewodnik ulega polaryzacji elektrycznej. Po wyłączeniu tego pola lub po jego zmianie (jak to ma miejsce w przypadku pola zmiennego) badany układ dąży do równowagi, czyli relaksuje. Proces relaksacji jest opisany czasami relaksacji τ , charakterystycznym dla danego mechanizmu polaryzacji (por. Dodatek A.1). W tym podrozdziale skupimy się na polaryzacji jonowej i związku między przenikalnością elektryczną a przewodnością elektryczną.

Wyznaczanie przewodności elektrycznej

Metoda szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej BDS (dokładniej opisana w rozdziale 3.4) pozwala na wyznaczenie zespolonej przenikalności elektrycznej badanego układu przez pomiar wartości pobudzającego napięcia przemiennego*, odpowiedzi prądowej badanego układu i przesunięcia fazowego między prądem a napięciem elektrycznym. W tej metodzie zakłada się, że układ można zastąpić jednym kondensatorem o zespolonej pojemności.

Aby pokazać związek między przenikalnością a przewodnictwem elektrycznym zaczniemy od wzoru na impedancję kondensatora:

$$Z(\omega) = \frac{-i}{\omega C(\omega)}, \quad (2.24)$$

gdzie $C(\omega)$ oznacza pojemność kondensatora zależną od częstotliwości kołowej ($\omega = 2\pi f$), zaś i - jednostkę urojoną.

Pojemność dowolnego kondensatora można przedstawić jako równoległe połączenie nieskończenie małych kondensatorów płaskich z dielektrykiem o przenikalności względnej ϵ_r . Pojemność kondensatora płaskiego o powierzchni okładek S i odległości między nimi d wyraża się wzorem:

$$C = \frac{S}{d} \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r, \quad (2.25)$$

gdzie ϵ_0 oznacza przenikalność elektryczną próżni.

Przyjmijmy, że względna przenikalność dielektryka zależy od częstości zmian pola, oraz przyjmując że jest liczbą zespoloną ($\epsilon_r = \epsilon^*(\omega)$). Wtedy, po podstawieniu $\epsilon^*(\omega)$ do wzoru (2.24) i uwzględnieniu czynnika geometrycznego $\frac{S}{d}$ można określić widmo zespolonej

*O niskich wartościach nieprzekraczających 1V aby pominąć wpływ efektów nieliniowych.

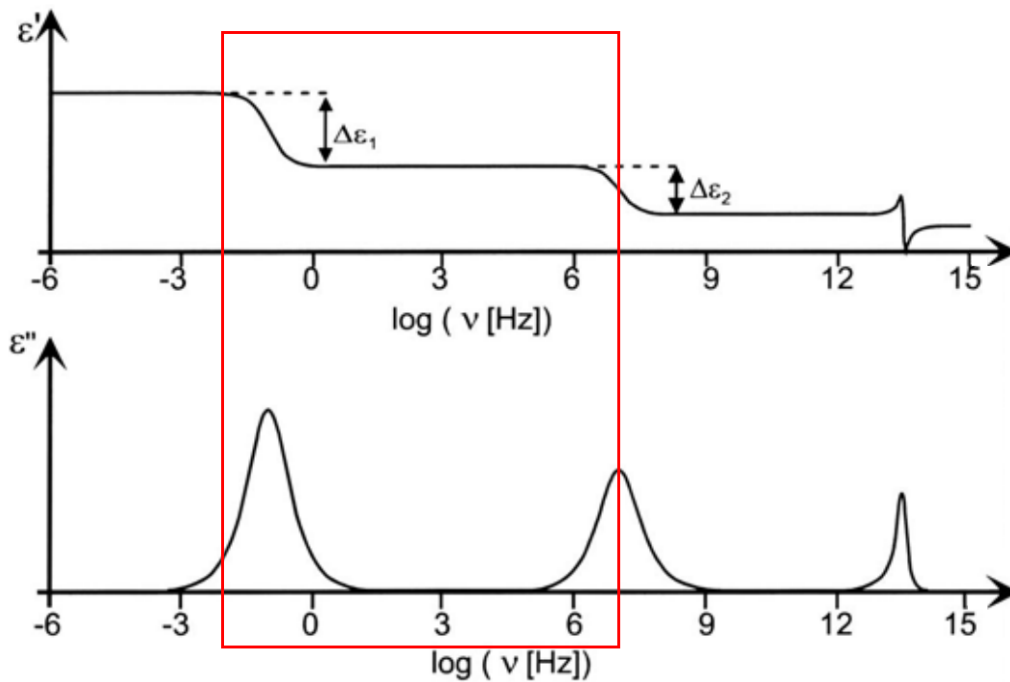
przewodności elektrycznej:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) - i\sigma''(\omega) = i\omega\varepsilon_0 (\varepsilon^*(\omega) - 1), \quad (2.26)$$

Widmo to można dalej rozdzielić na krzyżowe zależności między rzeczywistą a urojoną składową przewodności i przenikalności:

$$\sigma'(\omega) = \omega\varepsilon_0 (\varepsilon''(\omega) - 1) \approx \omega\varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) \quad (2.27)$$

$$\sigma''(\omega) = \omega\varepsilon_0 (\varepsilon'(\omega) - 1) \approx \omega\varepsilon_0 \varepsilon'(\omega) \quad (2.28)$$



Rysunek 2.5: Schematyczne widmo zespolonej przenikalności elektrycznej. Zaznaczono zakres stowowany w niniejszej pracy doktorskiej. Opracowano na podstawie [98]. Niskoczęstotliwościowe straty dielektryczne wynikają z przewodności stałoprądowej. Straty dielektryczne przy wyższych częstotliwościach wynikają z reorientacji dipoli elektrycznych. Natomiast rezonansowy przebieg przy najwyższych częstotliwościach odpowiada polaryzacji elektronowej (Dodatek A.1)

Dysponując zespolonym widmem przenikalności (rys. 2.5) możliwe jest wyznaczenie zespolonego widma impedancji właściwej (która jest jej odwrotnością). Następnie rozdzielając ją na składową rzeczywistą (rezystywną) i urojoną (pojemnościową) możliwe jest zaprezentowanie jej w reprezentacji Nyquysta, często stosowanej jako bezpośredni wynik

spektroskopii impedancyjnej opisanej w rozdziale 3.5.

W powszechnie stosowanych modelach relaksacji dielektrycznej (opisano w Dodatku A.2) pojawia się czas relaksacji τ [85, 86, 99]. Przyglądając się zespolonemu widmu przenikalności dielektrycznej można zaobserwować zmiany wartości rzeczywistej części przenikalności odpowiadające kolejno następującym procesom relaksacji dielektrycznej, atomowej oraz polaryzacji atomowej i elektronowej [86]. Czas relaksacji (jak we wszystkich procesach relaksacyjnych) oznacza czas, po jakim jakaś wielkość zmaleje e -krotnie (spadek wykładniczy $\exp(-\frac{t}{\tau})$). Ponieważ procesy te zachodzą w zmiennym polu elektrycznym, czasom relaksacji odpowiadają częstotliwości kołowe $\omega = \frac{1}{\tau}$, które można przeliczyć na częstotliwość $f = \frac{\omega}{2\pi}$. Jednocześnie dla tych częstotliwości obserwowalne są maksima pików urojonej składowej przenikalności dielektrycznej.

Reprezentacja Modulus

Alternatywnie można używać odwrotności zespolonej przenikalności elektrycznej nazywanej modułem [86]:

$$M^* = M' + i \cdot M'' = \frac{1}{\varepsilon^*} \quad (2.29)$$

W niektórych sytuacjach pozwala to na lepszą lokalizację (separację) procesów widocznych na widmie. Przykładem są zmiany wartości części rzeczywistej przenikalności, które maskują zmiany w części urojonej przenikalności. Również z tej reprezentacji możliwe jest wyznaczenie czasów relaksacji. Zakładając model relaksacji Havriliaka-Negamiego (por. Dodatek A.2) [86, 100, 101] czasy relaksacji spełniają zależność:

$$\omega_{max} = \tau^{-1} \left(\frac{\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2(\beta+1)}\right)}{\sin\left(\frac{\alpha\beta\pi}{2(\beta+1)}\right)} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (2.30)$$

gdzie α , β to parametry modelu Havriliaka-Negamiego, a ω_{max} to częstotliwość kołowa odpowiadająca maksymalnej wartości urojonej składowej modułu dielektrycznego modelowanej relaksacji. W przypadku stosowanych w niniejszej rozprawie zakresów pomiarowych (i wartości parametrów α i β) wystarczającym przybliżeniem jest potraktowanie czasu relaksacji jako odpowiadającego częstotliwości f_{max} w której urojona składowa modułu dielektrycznego M'' osiąga maksimum [101]:

$$\tau = \frac{1}{\omega_{max}} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f_{max}} \quad (2.31)$$

Między rzeczywistą składową przenikalności elektrycznej i urojoną składową przewodności (i na odwrót) zachodzą krzyżowe zależności. Analogicznie zachodzą krzyżowe zależności między modulem a „impedancyjnością” (*impedivity*)[†]:

$$\rho^* = \rho' + i \cdot \rho'' \quad (2.32)$$

$$\rho^* = Z^* \cdot \frac{S}{d} \quad (2.33)$$

gdzie S - powierzchnia, d - grubość próbki,

$$\rho'(\omega) \approx \frac{M''(\omega)}{\omega \varepsilon_0} \quad (2.34)$$

$$\rho''(\omega) \approx \frac{M'(\omega)}{\omega \varepsilon_0} \quad (2.35)$$

Otrzymane w ten sposób widma impedancyjnościowe analizować można zamieniając z widmami impedancji (por. rozdział 3.5). Stosowanie impedancyjności zamiast tradycyjnie stosowanej impedancji w analizie wyników pomiarowych umożliwia bezpośrednie porównywanie badanych materiałów. Wynika to z uwzględnienia czynnika geometrycznego $\frac{S}{d}$.

[†]Brakuje w języku polskim zespolonego odpowiednika „oporności” (odpowiednika angielskiego *impedivity*), więc na potrzeby niniejszej rozprawy wprowadzono tłumaczenia „impedancyjność” lub „impedancja właściwa”.

3 Metody eksperymentalne zastosowane w pracy

3.1 Dyfraktometria rentgenowska XRD

Pomiary przeprowadzono za pomocą dyfraktometrów PANalytical Empyrean Series 2 oraz Phillips X'PerT PRO wykorzystujących źródło promieniowania $\text{CuK}\alpha$ (długość fali $\lambda=1,54 \text{ \AA}$). Pomiary w funkcji temperatury wykonano z wykorzystaniem dyfraktometru Phillips zaopatrzonym w głowicę termostatującą. Pomiary w temperaturze pokojowej wykonano z użyciem dyfraktometru Empyrean w konfiguracji „*spinner*” – sproszkowana próbka została umieszczona na obracającym się dysku, dzięki czemu wiązka promieniowania nie pada ciągle na jeden punkt próbki pod stałym kątem (co efektywnie uśrednia pomiar po położeniu i kącie zapewniając wyniki o wysokiej jakości). Wykonano badania wybranych próbek w zakresie kątów braggowskich 2θ od 10° do 90° .

Korzystając z dyfraktometru XPert możliwe jest wykonanie pomiarów temperaturowych kosztem rezygnacji z funkcji „*spinner*”. Sproszkowaną próbkę po umieszczeniu w komorze o regulowanej temperaturze (za pomocą grzałki elektrycznej i chłodzenia wodnym) poddawano serii pomiarów w zadanym zakresie temperatury.

Zastosowanie metody XRD umożliwiło potwierdzenie amorficzności szkieł, a w próbkach nanokrystalicznych wykrycie i scharakteryzowanie krystalitów (określenie struktury krystalicznej przez dopasowanie położenia pików z wykorzystaniem metody Rietvelda oraz określenie rozmiarów nanokrystalitów dzięki wykorzystaniu wzoru Scherera).

Wykorzystane oprogramowanie *HighScore* umożliwia korektę parametrów komórki elementarnej z wykorzystaniem metody Rietvelda. Wykorzystywany przez program algorytm zmienia parametry badanych faz krystalicznych (wymiary komórek elementarnych, kąty w komórkach skośnych) oraz względne intensywności (przydatne do szacowania zawartości faz w materiałach wielofazowych) dążąc co minimalizacji błędu dopasowania między zmierzonym (i skorygowanym np. znanymi parametrami miernika) dyfraktogramem, a symulowaną odpowiedzią faz składających się na modelowany materiał. Algorytmy udostępnione przez program *HighScore* umożliwiają również uwzględnienie wpływu rozmiaru komórek oraz lokalnych naprężeń na odpowiedź modelu, co pozwala na uzyskanie lepszych dopasowań.

Dysponując dyfraktogramem możliwe jest obliczenie średniego rozmiaru krystalitu. W tym celu wykorzystuje się wzór Scherrera:

$$\kappa = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}, \quad (3.1)$$

gdzie: κ - średni rozmiar krystalitu, K - współczynnik korygujący (zwykle 0,9), λ - długość fali promieni X, β - szerokość połówkowa piku (szerokość w połowie wysokości piku) wyrażona w radianach (w skali $2 \cdot \theta$), θ - kąt padania promieni X (połowa kąta Bragga).

Jeżeli w dyfraktogramie obserwowalny jest więcej niż jeden pik (czyli w większości materiałów nano- i polikrystalicznych) najkorzystniej jest wybrać kilka pików o największej intensywności (by zminimalizować błąd względny) i uśrednić wyznaczone dla nich wielkości. Istotnym ograniczeniem zakresu stosowalności wzoru Scherrera jest rozmiar (nano) krystalitów. Zakres stosowalności wzoru Scherrera jest ograniczony między innymi rozmiarami krystalitów oraz współczynnikiem absorpcji. W zależności od badanych pierwiastków możliwe jest jego zastosowanie dla ziaren nie większych niż 100 nm – 10 μ m [102], jednakże za uniwersalny limit (obejmującym większość typowych materiałów) uznaje się 100 nm.

Podczas identyfikacji faz krystalicznych w badanych materiałach wykorzystano bazę danych International Centre for Diffraction Data (ICCD) [11]. Jest to baza danych zawierająca skatalogowane 1,186,076* zestawy danych: widma dyfraktometrii proszkowej, dane krystalograficzne oraz bibliograficzne. Ponadto zawarte są dane o parametrach eksperymentów, wykorzystywanych urządzeniach oraz innych wybranych parametrach fizycznych. Bazy danych ICCD były obsługiwane dedykowanym programem PDF-4 (wersje roczne: 2020-2024) kompatybilnym z programem HighScore (co umożliwiło wyszukiwanie parametrów faz krystalicznych bezpośrednio z poziomu programu). Prezentowane w rozdziałach (1.2) oraz (1.3) komórki elementarne zostały wygenerowane wbudowanym w program PDF-4 narzędziem, na podstawie danych krystalograficznych z bazy ICCD.

3.2 Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM

Skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *Scanning Electron Microscopy*) wykorzystuje zjawiska towarzyszące zderzeniom rozpędzonych elektronów z materiałem (por. rozdział 2.1). Skaningowy mikroskop elektronowy emituje wiązkę elektronów rozpędzonych do zadanej energii (w przypadku tej pracy 3 kV). Emitowana (na zasadzie termoemisji lub emisji polowej)

*Stan na 2024 [11].

wiązka zakrzywiana jest (podobnie jak w kineskopach) z wykorzystaniem magnetycznych soczewek odchylających, co umożliwia sekwencyjne omiatanie wycinka powierzchni badanego materiału. Odbite i wtórnie emitowane elektrony (oraz promieniowanie elektromagnetyczne) wychwytywane są przez zestaw detektorów (w zależności od trybu pracy mikroskopu rejestrowany jest jeden z tych sygnałów) i całkowane w czasie (w celu ograniczenia szumów, im dłuższy czas całkowania sygnału, tym lepszej jakości otrzymany obraz*) kosztem czasu trwania pomiaru (przy większych rozdzielczościach wynosi on dziesiątki sekund).

Celem tych badań było określenie mikrostruktury wewnątrz badanych próbek, dlatego należy unikać wpływu kształtu powierzchni (np. deformacji powstałych podczas samego szklenia materiału, czy zgromadzonych w nierównościach osiadłych zanieczyszczeń). Dlatego próbki tuż przed pomiarem zostały przełamane i pomiary prowadzono na powierzchni tych przełomów.

Jeżeli badany materiał słabo przewodzi elektrony (co ma miejsce w przypadku tlenku bizmutu oraz oliwinu sodowego) wystawienie ich na działanie wiązki elektronów może prowadzić do gromadzenia się ładunku elektronów na powierzchni (szybciej niż są odprowadzane przez materiał). By temu zapobiec na badane próbki została napyłona próżniowo cienka[†] warstwa przewodzącego grafitu.

Pomiar wymaga wysokiej próżni. W wykorzystywanym mikroskopie, stale utrzymywana była próżnia, a próbki umieszczane były przez służbę w specjalnie do tego przeznaczonej komorze załadowniczej.

Pomiar promieniowania rentgenowskiego zwraca „krajobraz energetyczny” - serie wiązek monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego. Dla każdego pierwiastka energie elektronów na poszczególnych powłokach i podpowłokach są charakterystyczne, emitowane promieniowanie rentgenowskie jest energetycznie równe tym różnicom. Dla pierwiastków (cięższych niż bor) energie linii promieniowania są stabelaryzowane w zależności: od powłoki końcowej, od tego o ile powłok nastąpił przeskok oraz od numeru orbitala z którego nastąpił przeskok. Na tej podstawie oprogramowanie komputerowe umożliwia szybkie sklasyfikowanie zawartych w materiale pierwiastków (analiza jakościowa) oraz określenie ich proporcji (analiza ilościowa).

Wykorzystywane w pracy obrazowania SEM i pomiary EDX zostały wykonane w

*Zakładając brak degeneracji badanego materiału w czasie długiego naświetlania, w badanych materiałach niestety to zjawisko zachodziło (szczególnie szybko w oliwinach) co rzutowało na jakość pomiarów przy największych (najbardziej punktowo skoncentrowanych) zbliżeniach.

[†]Kilkanaście nm.

Laboratorium Nanostruktur (NL-4) Instytutu Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk we współpracy z Janem Mizerackim. Wykorzystano urządzenie Zeiss Ultra Plus z przystawką do mikroanalizy pierwiastkowej EDX Bruker Quantax 400.

3.3 Analiza termiczna DTA

Metoda termicznej analizy różnicowej (ang. Differential Thermal Analysis) służy do badania efektów cieplnych charakteryzujących procesy zachodzące podczas ogrzewania bądź chłodzenia badanego materiału. Metoda DTA polega na pomiarze różnicy temperatury pomiędzy próbką i próbką odniesienia (w której nie zachodzą przemiany fazowe w badanym zakresie temperatury) ogrzewanych, bądź chłodzonych, ze stałą szybkością. Próbką badaną oraz próbką odniesienia umieszczone są w jednym piecu na osobnych czujnikach temperatury. Wykonując pomiar DTA przy stałej szybkości grzania otrzymuje się *termogram*.

Analizując termogram można wyznaczyć zachodzące w czasie termicznej obróbki przemiany fazowe i inne zjawiska, jak np. desorpcja gazów. Jeżeli temperatura badanej próbki jest równa temperaturze próbki odniesienia, to znaczy że w badanej próbce nie zachodzą żadne przemiany. Jeśli temperatura próbki będzie wyższa od temperatury próbki odniesienia, to znaczy że zachodzi reakcja egzotermiczna. Analogicznie – dla temperatury próbki niższej od temperatury odniesienia – zachodzi reakcja endotermiczna.

Najważniejsze przemiany termodynamiczne które można zaobserwować w szklach, to:

- przejście szkliste (proces endotermiczny);
- krystalizacja jednej lub kilku faz krystalicznych (proces egzotermiczny),
- topnienie (proces endotermiczny).

Przejście szkliste jest to rozmyta przemiana termodynamiczna drugiego rodzaju, na którą nałożone są efekty związane z kinematyką procesu [81]. Na termogramie DTA objawia się to endotermicznym „schodkiem” na skutek zmiany pojemności cieplnej materiału. Proces ten powoduje mięknięcie materiału i umożliwia zachodzenie innych procesów. Temperaturę przejścia szklistego (oznaczaną T_g) współcześnie stosowane oprogramowanie do analizy termogramów DTA [103] oraz uzyskanych pokrewną metodą DSC (*differential scanning calorimetry*) [104] wyznacza jako punkt przegięcia na zboczu „schodka” endotermicznego. Inni autorzy [105] za temperaturę przejścia szklistego przyjmują punkt przecięcia przedłużenia linii bazowej termogramu ze styczną endotermicznego zbocza (tej metody używano w niniejszej rozprawie).

Wzrostowi temperatury powyżej temperatury przejścia szklistego (zwykle, ale nie zawsze) towarzyszy egzotermiczny pik krystalizacji, odpowiadający zarodkowaniu oraz wzrostowi krystalitów w matrycy amorficznej. Dla niektórych związków obserwuje się więcej pików krystalizacji, wiąże się to z powstawaniem różnych faz (np. δ -, γ - oraz β - Bi_2O_3). Dla piku krystalizacji wyznacza się temperaturę maksimum piku (T_c) oraz temperaturę początku piku (T_{c0}) będącą przecięciem przedłużenia linii bazowej oraz stycznej do zbocza narastającego. Jak wykazują badania XRD, zarodkowanie krystaliczne o którym mowa powyżej, w niektórych układach zachodzi już na etapie przejścia szklistego.

Wraz z dalszym zwiększaniem temperatury następuje topnienie, którego należy unikać podczas termicznej obróbki materiału szklistego – przemiana materiału do postaci ciekłej wymaga ponownego przeprowadzenia procesu szklenia (przy powolnym chłodzeniu nastąpi krystalizacja materiału). Dlatego początek endotermicznego piku topnienia (T_{m0}), nie wspominając o jego minimum (T_m), wyznaczają maksymalny zakres temperaturowy większości pomiarów.



Rysunek 3.1: a) Kalorymetr SDT Q600.

W niniejszej pracy badania DTA przeprowadzono z wykorzystaniem kalorymetru SDT Q600 firmy *TA Instruments* umożliwiającego pomiar w strumieniu gazu obojętnego (argon) z szybkością grzania (zależnie od potrzeb) od 1 do 10°C/min. Oprogramowanie tego urządzenia umożliwia obliczenie przepływu ciepła między próbką a próbką odniesienia, lecz jest to pomiar pośredni (bezpośredni pomiar przepływu ciepła umożliwia różnicowa kalorymetria skaningowa DSC, jednakże dostępna aparatura DSC AT Q200 umożliwia pracę tylko w zakresie do 550°C, który nie obejmuje wszystkich istotnych przemian termicznych badanych materiałów).

3.4 Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna BDS

Idea pomiarów

Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (*Broadband Dielectric Spectroscopy*) opiera się na pomiarze elektrycznej odpowiedzi badanego układu pobudzonej zmiennym sygnałem elektrycznym o niskiej amplitudzie (rzędu pojedynczych woltów) co pozwala na stosowanie przybliżenia liniowego. Ponieważ różnym procesom zachodzącym w materiałach (np. przewodnictwo jonowe, relaksacja orientacyjna) odpowiadają inne stałe czasowe, odpowiedź układu na pobudzenie sygnałem jest zależna od częstotliwości sygnału pobudzającego.



Rysunek 3.2: Analizator impedancji Novocontrol Alpha-A wraz z układem stabilizacji temperatury i głowicą do pomiarów przenikalności elektrycznej. Układ na wyposażeniu Instytutu Wysokich Ciśnień PAN.

Wykorzystywana aparatura pomiarowa – analizator impedancji Novocontrol Alpha-A – mierzy zespoloną prądową odpowiedź badanej próbki na pobudzenie napięciem (rys. 3.2). Wypolerowana, gładka próbka umieszczona między elektrodami traktowana jest jak materiał dielektryczny kondensatora. Wykorzystując znane parametry geometryczne próbki (pole powierzchni oraz grubość) i porównując jej odpowiedź elektryczną z symulowanym kondensatorem powietrznym otrzymuje się zespoloną przenikalność elektryczną materiału.

Dysponując widmem zespolonej przenikalności elektrycznej materiału można dopasować proces relaksacyjny typu Debye’a, Cole-Cole, Cole-Davidsona, Havriliaka-Negamiego, Dissado-Hilla lub złożenie kilku procesów (por. dodatek A.2).

Aparatura

Dostępna aparatura (analizator Novocontrol Alpha-A wraz oprogramowaniem WinDETA, układem termostatującym i przystawkami) zezwala na prowadzenie pomiarów w temperaturach od -150°C do $+200^{\circ}\text{C}$ w zakresie częstotliwości od 1 mHz* do 10 MHz[†]. Alternatywnie możliwy jest pomiar w temperaturach od $+200^{\circ}\text{C}$ do 1400°C (w zakresie od 1 mHz do 10 MHz) lub pomiar w zakresie temperatur od 0°C do 100°C od 1 mHz do 10 MHz pod ciśnieniem do 900 MPa.

3.5 Spektroskopia impedancyjna IS

Idea pomiarów

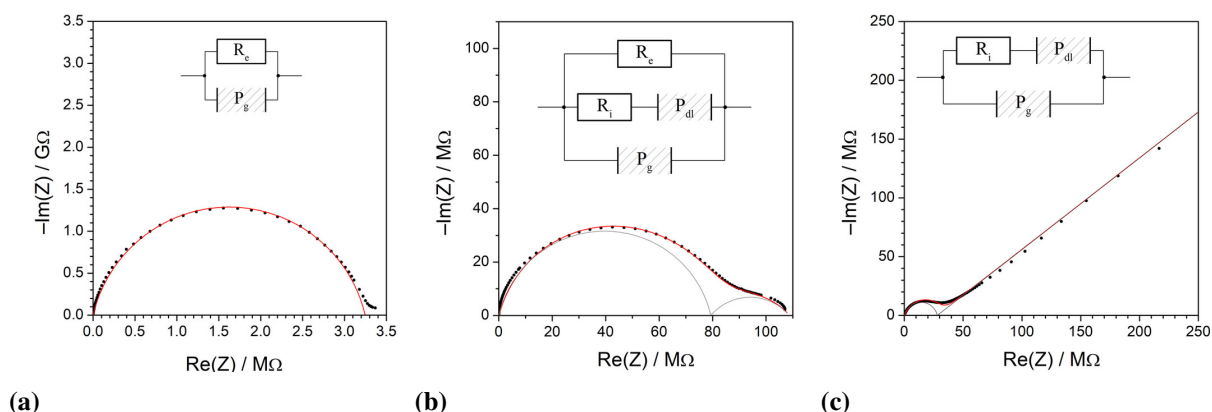
Spektroskopia impedancyjna (*Impedance Spectroscopy* – IS) jest metodą zbliżoną do spektroskopii elektrycznej BDS, różnice głównie polegają na sposobie interpretacji otrzymanych wyników. W przeciwieństwie do metody BDS analizie są poddane bezpośrednio widma impedancyjne mierzonych próbek.

Pomiędzy elektrody analizatora impedancji umieszcza się płaską próbkę z powierzchniami pokrytymi napyłconymi elektrodami (np. platynowymi lub złotymi), które poprawiają styk pomiędzy próbką a kontaktami miernika, co ogranicza wprowadzaną przez powierzchnię kontaktu szeregową impedancję. Następnie pobudza się próbkę sygnałem napięciowym o niskiej amplitudzie (tak jak w spektroskopii elektrycznej) i mierzy zespoloną odpowiedź prądową. Zazwyczaj stosowany jest prąd zmienny (choć możliwe są też pomiary stałoprądowe, które dostarczają mniej informacji o materiale, ale są wielokrotnie szybsze).

Otrzymane widma impedancyjne przedstawia się w postaci wykresów Nyquista, które są reprezentacją danych impedancyjnych ($Z = \text{Re}(Z) + i \cdot \text{Im}(Z)$) na płaszczyźnie zespolonej $\text{Re}(Z)$, $-\text{Im}(Z)$. Kształty tych wykresów pozwalają na określenie typu przewodnictwa zachodzącego w materiale poprzez dopasowanie elektrycznych układów zastępczych, których poszczególne elementy symulują różnorodne zjawiska. Przykładowo przewodnictwo elektronowe modelować można równoległym połączeniem rezystora oraz kondensatora (rys. 3.3a), a ogólniej elementu stałofazowego (którego impedancja wyraża się wzorem $Z^* = A(j\omega)^n$ – szczegóły w dodatku A.3), zaś przewodnictwo jonowe szeregowym połączeniem elementu stałofazowego z równoległym połączeniem rezystora i elementu stałofazowego (rys.

*Należy uwzględnić że jest to czasochłonny proces, a układ termostatujący wymaga przepływu gazu – ciekłego azotu ogrzanego do wymaganej temperatury

[†]Możliwy jest pomiar od 1 MHz do 10 GHz z użyciem cieczowej przystawki wysokoczęstotliwościowej.

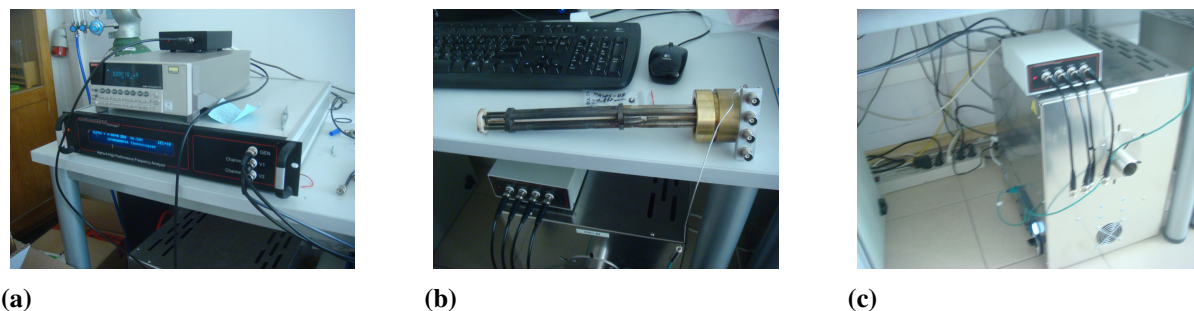


Rysunek 3.3: Wykresy Nyquista przedstawiające impedancję przewodnika a) elektronowego, b) mieszanego, c) jonowego [18].

3.3c). Ponadto można w modelu uwzględnić kontakt próbki z elektrodami oraz przewodów sygnałowych (indukcyjność i rezystancja), choć z reguły skalibrowany miernik powinien automatycznie uwzględniać obecność swoich elementów w pomiarze. Przewodnictwo o charakterze mieszanym (rys. 3.3b) może być przedstawione jako połączenie poszczególnych układów, na przykład przewodnictwo elektronowo-jonowe można symulować równoległym połączeniem rezystancji z układem stałofazowym oraz z szeregowym połączeniem układu stałofazowego i rezystancji (por. dodatek A.3).

Aparatura

Pomiary prowadzono również z wykorzystaniem analizatora impedancji Novocontrol Alpha-A, ale sterowanym przez oprogramowanie KURA w zakresie temperatur od 25°C do 630°C (zarówno podczas grzania jak i podczas chłodzenia) w zakresie częstotliwości od 10 mHz do 10 MHz.



Rysunek 3.4: Aparatura wykorzystywana w pomiarach spektroskopii impedancyjnej a) analizator Novocontrol Alpha, b) głowica do pomiaru impedancji, c) piec. Układ na wyposażeniu Wydziału Fizyki PW.

3.6 Obróbka ciśnieniowo-termiczna HPHT

Idea

Ogrzewanie materiału prowadzi do jego modyfikacji - od przemian fazowych obserwowanych w czasie pomiarów analizy termicznej, przez reakcje chemiczne zachodzące w wybranych temperaturach (na przykład rozkład szczawianu żelaza) po zmiany gęstości. Naturalnym rozwinięciem obróbki temperaturowej, w tym wysokotemperaturowej (oznaczymy ją HT) jest wprowadzenie dodatkowego parametru, jakim jest ciśnienie. Tak jak krzywa współistnienia wody i pary wodnej zależy zarówno od temperatury jak i ciśnienia, termiczno-baryczne zależności (diagramy fazowe) występują dla wszystkich innych pierwiastków i związków chemicznych. Przykładem jest diament - metastabilna odmiana alotropowa węgla krystalizująca z grafitu przy ciśnieniach rzędu dziesiątek GPa i temperaturach rzędu tysięcy kelwinów). W Instytucie Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk stosowana jest termiczna obróbka w warunkach wysokiego ciśnienia, którą określa się skrótami HPHT (*High Pressure High Temperature*). Jest to metoda modyfikacji właściwości fizykochemicznych ciał stałych i cieczy, w zależności od potrzeb różne odmiany metody HPHT mogą być stosowane do modyfikacji:

- reakcji chemicznych,
- przemian fazowych,
- odprężanie szkła (tzw. *annealing* [106]), oraz
- gęstości (*densyfikacji*) [107–110].

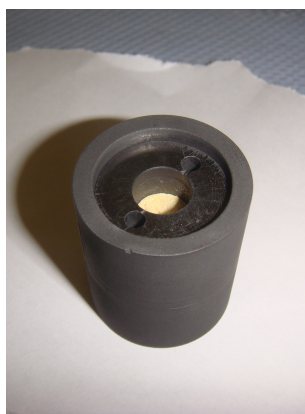
Próbki poddane działaniu wysokiego ciśnienia można następnie (już pod ciśnieniem atmosferycznym) poddać pomiarom porównawczym *ex-situ* i zmierzyć zmiany np. przewodnictwq elektrycznego, przenikalności elektrycznej, gęstości, składu fazowego (z wykorzystaniem XRD i/lub DTA). Techniki wysokociśnieniowe mogą również być wykorzystane (w zależności od wykorzystywanej aparatury) do pomiarów *in-situ* parametrów materiału metodami:

- spektroskopii dielektrycznej,
- analizy termicznej, oraz
- analizy rentgenowskiej (z wykorzystaniem np. kowadła diamentowego).

W niniejszej pracy metoda HPHT była stosowana w celu zbadania wpływu ciśnienia izostaticznego na mikroskopowe i makroskopowe właściwości szklitych materiałów przewodzących elektrony oraz jony.

Aparatura

Dostępna w IWC PAN aparatura wysokociśnieniowa jest oparta o własne, oryginalne rozwiązania. Choć różne prasy realizują tę samą ideę - (regulację wysokiego ciśnienia i temperatury materiału), to w zależności od zakresu ciśnienia (oraz wykorzystywanego medium - gazu lub cieczy) wykorzystywane są różne urządzenia.



(a)



(b)



(c)

Rysunek 3.5: a) grafitowy tygiel z próbką, b) grzałka oporowa z widocznymi termoparami, c) komora wykorzystywana w obróbce ciśnieniowo-temperaturowej HPHT.

W należącym do Instytutu Laboratorium *X-Press Matter* dostępne są dwie cieczowe prasy wysokociśnieniowe kompatybilne z szerokopasmowym spektrometrem dielektrycznym. Umożliwiają prowadzenie pomiarów dielektrycznych *in-situ* w ciśnieniach do 900 MPa (sterowana elektrycznie komora) oraz 2,4 GPa (wysokociśnieniowa komora ręczna). W obydwu komorach medium ciśnieniowym jest ciecz (mieszanka płynu „Plexol” oraz benzyny ekstrakcyjnej), temperaturę stabilizuje się zewnętrznym termostatem cieczowym firmy Julabo. O tych dwóch komorach wspomiano tylko dlatego, że wykorzystano je podczas badań właściwości elektrycznych szkła układu $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ w pracy magisterskiej Autora pisanej wcześniej. Jednakże przez ograniczony zakres temperatury (górna granica 100°C wynikająca z właściwości materiałów uszczelniających komory) nie nadawały się do wykorzystania w przypadku szkła typu NaFePO_4 oraz szkła układu $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Drugą grupę (zdecydowanie bardziej istotną dla badań wykonanych w tej pracy) stanowią

gazowe komory wysokociśnieniowe. Korzystano z dwóch komór, na potrzeby tego tekstu oznaczonych: „wysokoobjętościowa” oraz „wysokociśnieniowa”. Po odbyciu przeszkolenia można było brać udział w prowadzonym pomiarze z wykorzystaniem tej komory. Komora „wysokoobjętościowa” pracuje z ciśnieniami do 1 GPa (włącznie) w temperaturach do ok. 1600 K, z próbką o objętości około 5 cm³. Komora „wysokociśnieniowa” umożliwia stosowanie ciśnień do 2,2 GPa (dla bezpieczeństwa ograniczone do 2 GPa) dla próbek o objętości około 1 cm³. Dla obydwu komór gazowych procedura pracy jest podobna:

1. Przygotowaną porcję próbki (naważkę) umieszcza się w grafitowym (lub ceramicznym) tyglu (Rys. 3.5a).
2. Uchwyt z próbką umieszcza się w grafitowej grzałce z zamontowanym układem termopar (Rys. 3.5b).
3. Powyższy zestaw umieszcza się w komorze (Rys. 3.5c), którą następnie szczelnie się zamyka.
4. Komorę wielokrotnie płucze się gazem obojętnym (napełnia porcją gazu obojętnego i wyciąga gaz aż próżnia osiągnie ciśnienia rzędu $10^{-2} - 10^{-3}$ Pa).
5. Komorę napełnia się gazem (w przypadku tych badań – obojętnym azotem) do pożądanego ciśnienia początkowego (należy uwzględnić termiczną rozszerzalność gazu).
6. Próbkę podgrzewa się (wedle przyjętego programu) z użyciem wbudowanej grzałki (monitorując ciśnienie oraz temperatury zgłaszane przez termopary w różnych punktach układu).
7. Po zakończeniu wysokociśnieniowego wygrzewania przeprowadza się studzenie (wykorzystując przepływ cieczy chłodzącej – wody – w płaszczu komory).
8. Po zakończonym studzeniu przeprowadza się dekompresję (stopniowe wypuszczanie gazu).
9. Wyjmuje się próbkę i przystępuje do czyszczenia aparatury.

Korzystając z otrzymanych danych temperaturowych zmierzonych w układzie możliwe jest przeprowadzenie (opierając się na gradiencie temperatury) analizy zachodzących w materiale procesów (podobnie do metody DTA) - przejścia szklistego lub procesów krystalizacji. W tekście metoda ta będzie oznaczana skrótem HPTA (ang. *High Pressure Thermal Analysis*).

4 Nanokompozyty z formowanych pod ciśnieniem ze szkielek sodowo-żelazowo-fosforanowych – potencjalne materiały katodowe

4.1 Synteza szkielek

W ramach niniejszej pracy przygotowano szkielek układu potrójnego $0,5\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-0,5\text{P}_2\text{O}_5$ odpowiadające strukturze NaFePO_4 .

Aby otrzymać 17,38 g czyli 0,1 mola szkielek NaFePO_4 odmierzono w ilościach stechiometrycznych substraty: węglan sodu (źródło tlenu sodu), dwukrotnie uwodniony szczawian żelaza (źródło tlenu żelaza) i bezwodny diwodorofosforan amonu (źródło tlenu fosforu). Masy (oraz ilość moli) odczynników zawarto w tabeli poniżej.

Tabela 4.1: Obliczone oraz odmierzone stechiometryczne ilości substratów wraz z podaną liczbą moli.

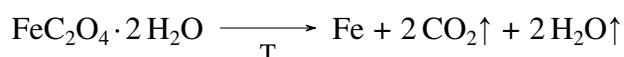
Próbka	jednostka	Na_2CO_3	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	V_2O_5
NaFePO_4 nominalnie	g mol	5,29942 0,05	17,9890 0,1	11,50257 0,1	- -
NaFePO_4 odmierzono	g mol	5,3086(5) 0,05	17,9906(5) 0,1	11,5308(5) 0,1	- -
$\text{NaFe}_{0,85}\text{V}_{0,10}\text{FePO}_4$ nominalnie	g mol	5,29942 0,05	15,29065 0,085	11,50257 0,1	0,9050 0,005
$\text{NaFe}_{0,85}\text{V}_{0,10}\text{FePO}_4$ odmierzono	g mol	5,3067(5) 0,05	15,2900(5) 0,085	11,5897(5) 0,1	0,9059(5) 0,005

Masę substratów określono za pomocą wagi elektronicznej Radwag WAA 60/C/1. Rozdzielczość odczytu masy wynosi 0,1 mg, lecz uwzględniając gramaturę sproszkowanych substratów oraz straty podczas mieszania (drobinki substratów pozostające w naczyniach) przyjęto niepewność określenia masy równą 0,5 mg. Różnica między masą substratu wynikającą z zadanej stechiometrii, a masą odmierzoną nie przekroczyła 0,75% (dla diwodorofosforanu amonu w próbce domieszkowanej wanadem, w pozostałych przypadkach różnica poniżej wyniosła 0,25%) dlatego niepewność wyznaczania liczby moli uznano za pomijalną.

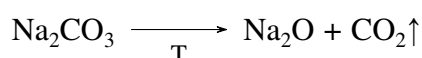
Po odmierzaniu substratów wymieszano je poprzez ucieranie w moździerzu agatowym aż

otrzymana mieszanina była jednorodna. Mieszanę utartych reagentów przesypało do tygla porcelanowego, który umieszczono w nagrzanym do 500°C piecu. Następnie podniesiono temperaturę pieca do temperatury wytopu (1250°C), w której trzymano reagenty przez 15 minut – aż zachodzące reakcje chemiczne się zakończą. Reakcje te podane są poniżej:

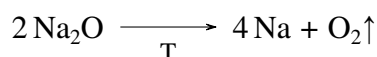
Między 170°C a 415°C szczawian żelaza rozkłada się do dwutlenku węgla, wody i żelaza [111]:



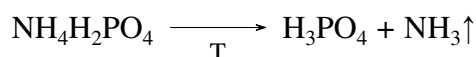
Ogrzewany węglan sodu rozkłada się do tlenku sodu oraz dwutlenku węgla [112]:



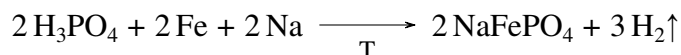
Następnie tlenek sodu rozkłada się do tlenu i sodu [112]:



Diwodorofosforan amonu rozkłada się do amoniaku i kwasu fosforowego (V) [113]:



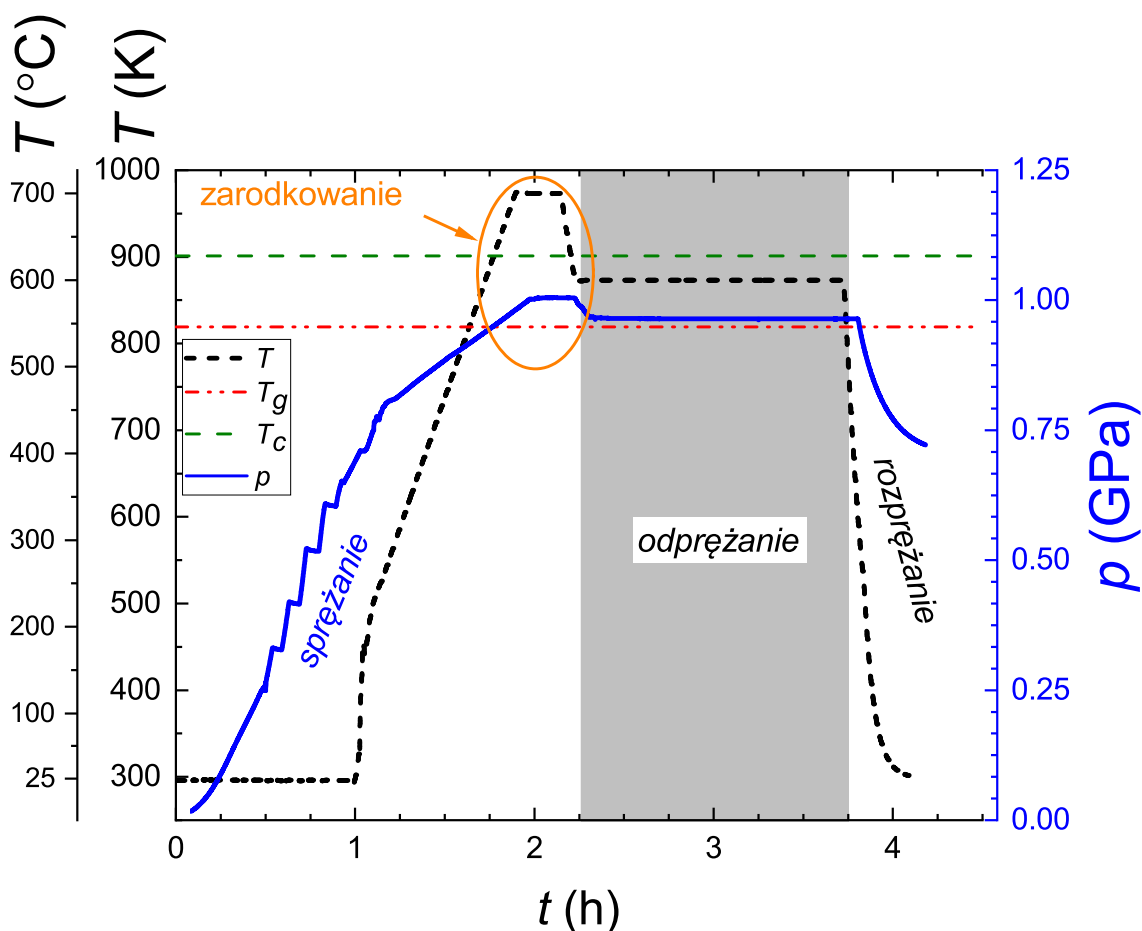
Ostatecznie kwas fosforowy (V) reaguje z żelazem oraz sodem:



Gdy czas wygrzewania reagentów dobiegł końca, wylano zawartość tygla na metalową, gładką płytę o temperaturze pokojowej i dociśnięto drugą metalową płytą (tzw. metoda *melt quenching*).

Od szybkości chłodzenia cieczy zależy, czy ulegnie ona krystalizacji, nanokrystalizacji czy zeszkleniu (co dokładniej opisano w rozdziale 1.4). We wcześniejszych syntezach szkieł podczas stosowania metody *melt quenching* wykorzystywano płyty stalowe [7, 18, 114], jednakże ta technika prowadziła dla niektórych związków (np. LiFePO_4 , NaFePO_4) do otrzymania próbek częściowo lub całkowicie krystalicznych, co wymagało wprowadzania wspomagających domieszek szkłotwórczych, takich jak tlenek wanadu (V_2O_5). Szybkość chłodzenia cieczy w kontakcie z płytką metalową zależy od bezwładności cieplnej płyty (ciepła właściwego płytki oraz jej masy) oraz od przewodnictwa cieplnego materiału z którego jest wykonana. Dlatego, oprócz wykorzystania płyty stalowej (o przewodności cieplnej 10 – 66 $\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ [115]) wykorzystano opracowane we współpracy z dr. hab. T. Pietrzakiem płyty miedziane (o przewodności cieplnej 342 – 413 $\frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ [115]) i o zwiększonej (względem płyt stalowych) masie.

4.2 Obróbka HPHT



Rysunek 4.1: Proces HPHT dla szklanego NaFePO₄ [101].

W celu otrzymania materiału o zmodyfikowanych parametrach wykorzystano proces izostatycznego ciśnieniownania (rys. 4.1) z użyciem aparatury opisanej w rozdziale 3.6. W pierwszej kolejności przeprowadzono analizę termiczną w podwyższonym ciśnieniu gazu obojętnego - do komory z umieszczoną sproszkowaną, szklaną próbką NaFePO₄ wpompowany został azot pod ciśnieniem 800 MPa. Następnie komora z próbką została podgrzana do temperatury 1070 K. Na skutek termicznej ekspansji gazu ciśnienie wzrosło (w przybliżeniu) liniowo do 1 GPa (dla maksymalnej temperatury).

Otrzymany wynik skonfrontowano z pomiarami różnicowej analizy termicznej pod ciśnieniem atmosferycznym (por. rozdział 4.4). Na podstawie odpowiedzi termicznej (różnicy między temperaturą próbki, a temperaturą pieca) określono temperatury przejścia szklanego oraz krystalizacji. Dysponując tymi parametrami materiałowymi przystąpiono do procesu

nanokrystalizacji pod wysokim ciśnieniem.

Szklistą próbkę NaFePO_4 w formie kawałka szkła (bez uprzedniej obróbki mechanicznej) umieszczono w komorze. Komorę napełniono azotem o początkowym ciśnieniu 750 MPa i podgrzano (10 K/min) do temperatury 970 K - tzn. powyżej temperatury krystalizacji. W tej temperaturze ciśnienie wzrosło docelowo do 1 GPa. Te warunki termo-baryczne zapoczątkowały zarodkowanie ziaren krystalicznych (*nucleation*). Próbka była wygrzewana 15 minut w tych warunkach, następnie została schłodzona do 870 K tzn. do temperatury pomiędzy temperaturą krystalizacji, a temperaturą przejścia szklistego, czemu towarzyszyła dekompresja do 960 MPa. W tych warunkach przeprowadzono proces wygrzewania materiału, który trwał godzinę. Następnie próbkę schłodzono cieczą do temperatury pokojowej (z maksymalną możliwą szybkością, ok. 45 K/min), czemu towarzyszyła naturalna dekompresja gazu do 700 MPa. Ostatecznie dokonano dekompresji do ciśnienia atmosferycznego przez kontrolowane wypuszczenie gazu. Otrzymany zmodyfikowany materiał poddano serii badań porównawczych względem materiału pierwotnego (XRD, BDS, SEM).

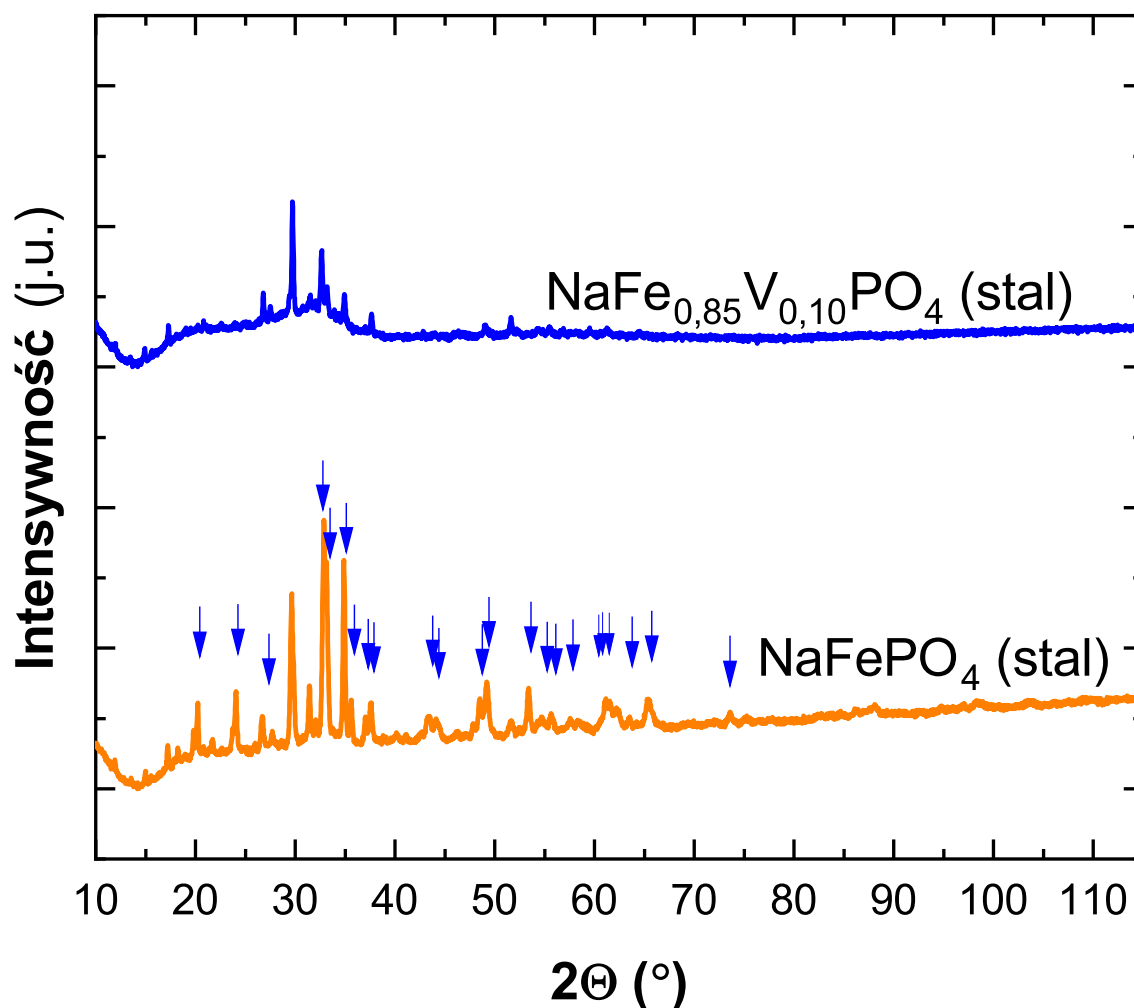
4.3 XRD - wyniki i interpretacja

Poniżej przedstawiono wyniki dyfraktometryczne niedomieszkowanych i domieszkowanych wanadem próbek NaFePO_4 otrzymywanych metodą *melt-quenching* na płytach stalowych (rys. 4.2) i miedzianych (rys. 4.3).

Próbka pozbawiona domieszki (dolny dyfraktogram na rys. 4.2) wykazuje wyraźne cechy materiału krystalicznego złożonego z jednej fazy krystalicznej. Analizując położenia pików oraz porównując je z dostępną bazą danych [11] możliwa jest identyfikacja tej fazy jako marylcytu - naturalnie występującego minerału NaFePO_4 o strukturze krystalicznej bliźniaczej sodowemu fosfooliwinowi. Jedyną różnicą między tymi fazami jest zamiana położenia atomów sodu z atomami żelaza. Jest to jednak rozczerwająca informacja, ze względu na wiążące się z tym utrudnienie transportu jonów sodu, gdyż w tym przypadku brak jest charakterystycznych dla oliwinów ścieżek przewodzenia.

Jak widać z górnego dyfraktogramu na rys. 4.2 próbka z domieszką szkłotwórczego V_2O_5 w dalszym ciągu nie jest do końca amorficzna, gdyż na „amorficzne halo” nałożone są refleksy braggowskie jakiejś fazy krystalicznej (trudnej do identyfikacji, bo jest ich mało).

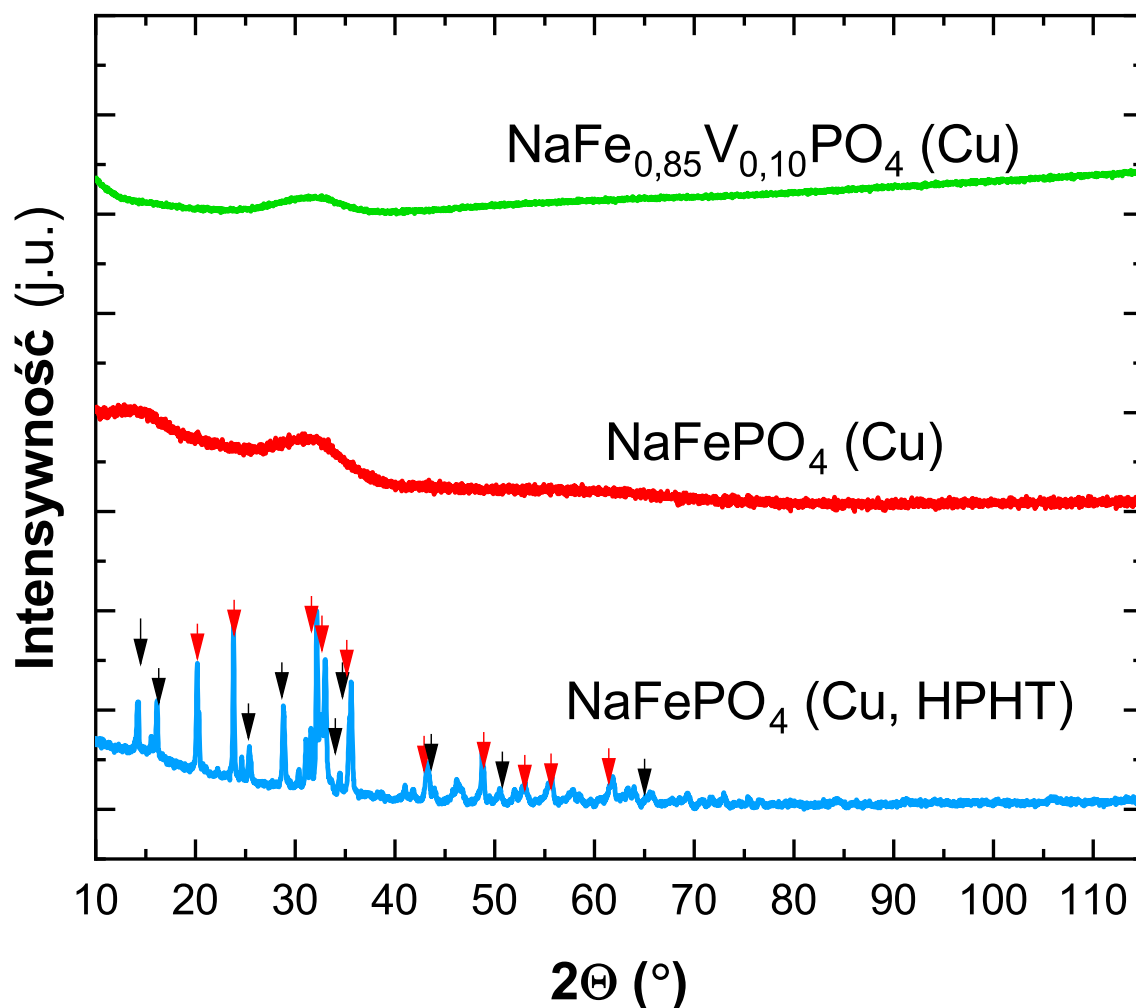
Użycie płyty miedzianej w procesie wytopu szkła (*melt-quenching*) prowadzi do diametralnie innego obrazu. Próbka z domieszką szkłotwórczą wykazuje wyłącznie amorficznego halo, co świadczy o braku obecności nawet szczątkowej fazy krystalicznej (rys.



Rysunek 4.2: Dyfraktogramy próbek NaFePO_4 oraz $\text{NaFe}_{0.85}\text{V}_{0.10}\text{PO}_4$ wylanych na stalowe podłoże. Niebieskie strzałki - marylcyt.

4.3). Materiał niedomieszkowany wylany na podłoże miedziane również jest czysto amorficzny.

Te wyniki można skonfrontować dyfraktogramem materiału poddanego procesowi HPHT. Jest to kompozyt złożony z nanoziaren dwóch obiecujących materiałów katodowych: NASICONu oraz alluadytu. Jednoczesna krystalizacja tych dwóch faz jest dość oczywista, gdy uwzględnić ich odwrotne proporcje atomów żelaza i atomów sodu. Najprawdopodobniej lokalne różnice w stężeniach tych dwóch pierwiastków w obrębie materiału szklatego doprowadziła do zarodkowania i krystalizacji faz z przewagą ilościową atomów żelaza nad atomami sodu (i komplementarnej fazy w rejonach o odwrotnej proporcji).



Rysunek 4.3: Dyfraktogramy próbek NaFePO_4 oraz $\text{NaFe}_{0,85}\text{V}_{0,10}\text{FePO}_4$ wylanych na miedziane podłoże oraz materiału otrzymanego w procesie HPHT szklanego NaFePO_4 . Czerwone strzałki - NASICON, czarne - alluaudyt.

Tabela 4.2: Zawartość faz krystalicznych w badanych próbkach NaFePO_4 .

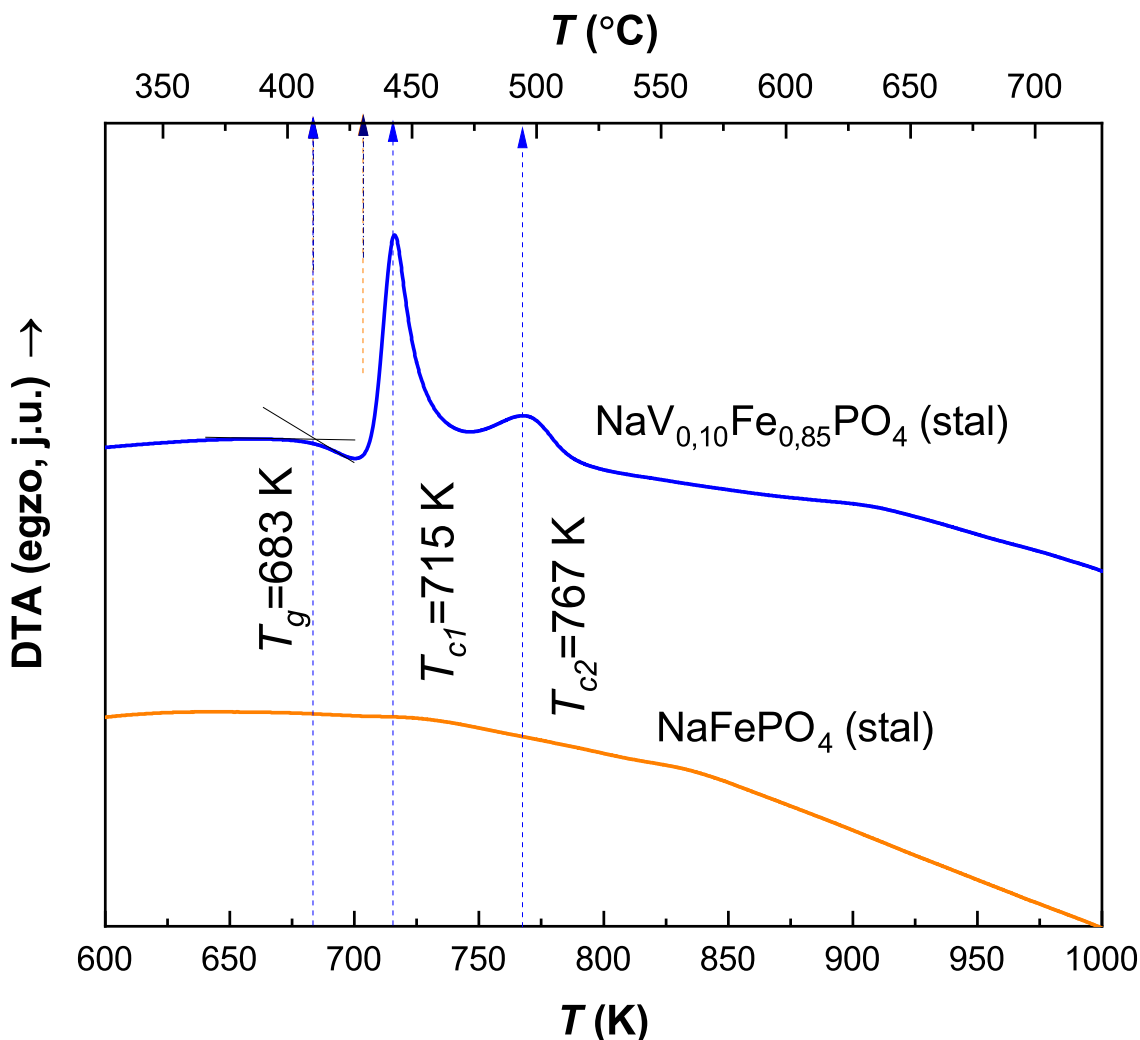
Faza/struktura (nr w bazie danych [11])	$\text{NaFePO}_4/\text{stal}^*$ (ziarno [nm])	$\text{NaFePO}_4/\text{miedź}^{**}$ (ziarno [nm])	$\text{NaFePO}_4/\text{miedź}/\text{HPHT}$ (ziarno [nm])
$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{NASICON}$ (ICCD 04-011-4360)	-	-	44,7% (91 nm)
$\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3/\text{alluaudyt}$ (ICCD 04-009-8653)	-	-	55,3% (42 nm)
$\text{NaFePO}_4/\text{marcyt}$ (ICCD 04-012-9665)	100% (39 nm)	-	-

* krystaliczny marcyt, ** w pełni amorficzna.

4.4 DTA - wyniki i interpretacja

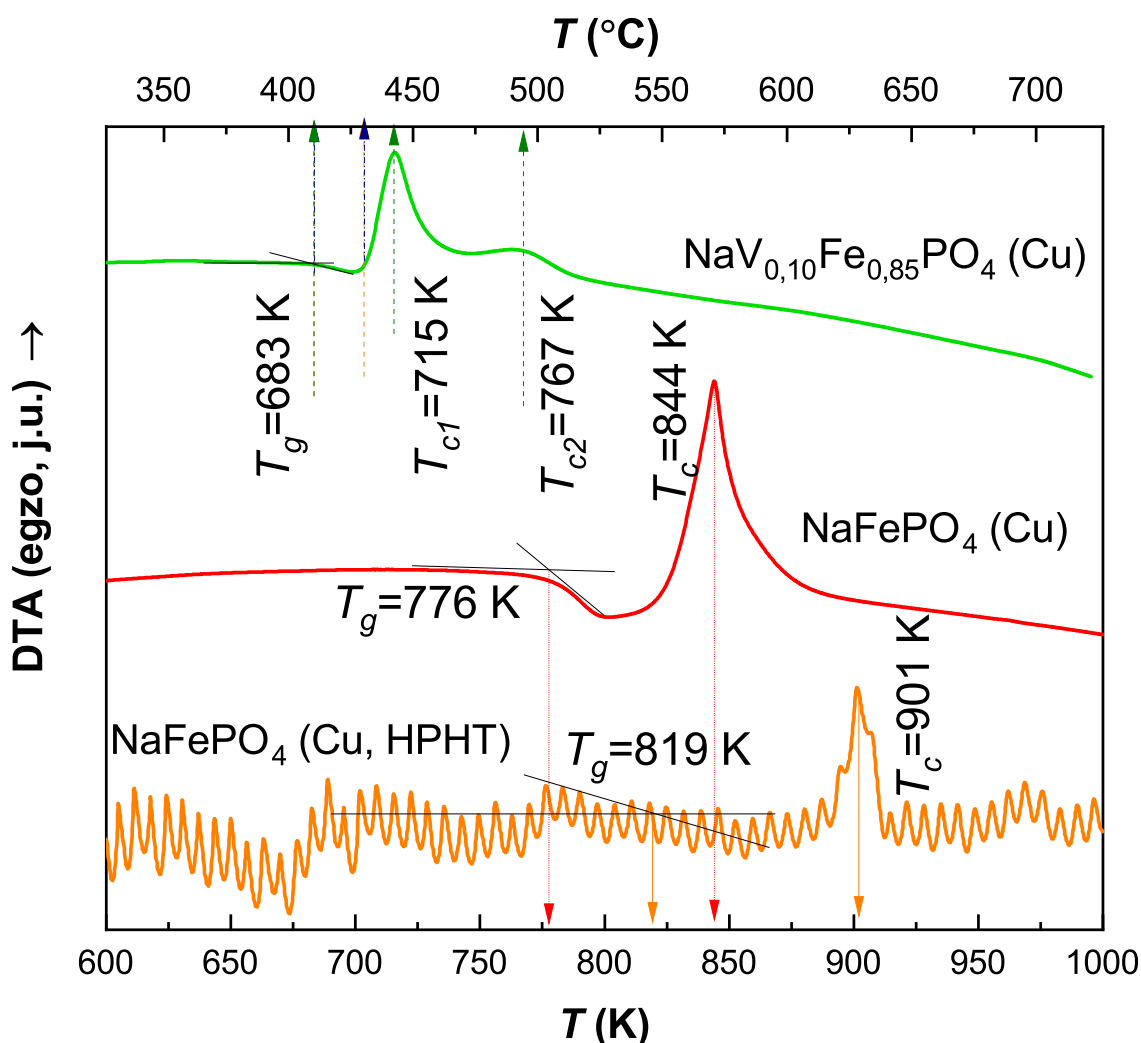
Na wykresie 4.4 przedstawiono termogramy DTA próbek $\text{NaFe}_{0,85}\text{V}_{0,10}\text{FePO}_4$ czyli materiału bazującego na fosfooliwinie sodowym domieszkowanym szkłodwórczym tlenkiem wanadu oraz pozbawionego tej domieszki (NaFePO_4).

Porównując termogramy tych dwóch próbek można zaobserwować przejście szkliste oraz dwa piki krystalizacji w materiale domieszkowanym - co jest charakterystyczne dla materiału (przynajmniej po części) szklistego. W przypadku czystego fosfooliwinu sodowego brak jest takich zachowań, co świadczy o postaci krystalicznej materiału.



Rysunek 4.4: Termogramy próbek NaFePO_4 oraz $\text{NaFe}_{0,85}\text{V}_{0,10}\text{FePO}_4$ otrzymanych metodą chłodzenia stopu na stalowym podłożu.

Jednakże, uznano te wyniki za niesatysfakcjonujące - do obróbki wysokim ciśnieniem niezbędny jest materiał szklisty, a obecność dwóch pików krystalizacji świadczy o powstawaniu różnych faz krystalicznych w materiale. Z tego powodu wykorzystano (wspomnianą pod koniec rozdziału 4.1) płytę miedzianą o podwyższonej pojemności i przewodności cieplnej.



Rysunek 4.5: Termogramy szkieł NaFePO_4 oraz $\text{NaFe}_{0,85}\text{V}_{0,10}\text{FePO}_4$ otrzymanych metodą chłodzenia na miedzianym podłożu oraz termogram zmierzony pod ciśnieniem 1 GPa dla szklistego NaFePO_4 .

Na rysunku 4.5 przedstawiono termogramy tych samych materiałów chłodzonych na płycie miedzianej. W przypadku próbki domieszkowanej wanadem nie zaobserwowano istotnych zmian na krzywej DTA, jednakże w czystym fosfooliwinie sodowym obserwujemy wyraźne przejście szkliste oraz krystalizację. Wynika z tego, że otrzymane materiały były amorficzne, co

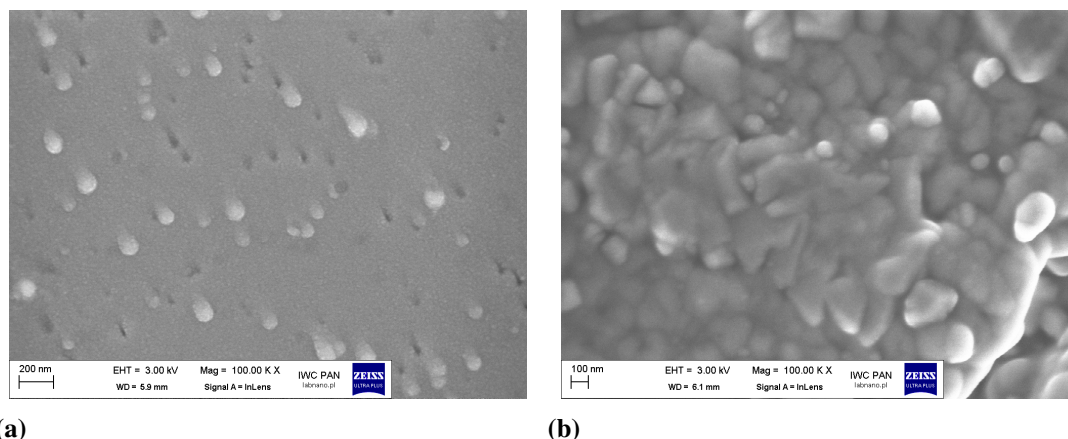
potwierdziły badania rentgenowskie (por. rozdział 4.3). Należy zauważyć, że w tym przypadku zarówno temperatura T_g , jak i T_c są przesunięte o ok 100°C w stronę wyższych temperatur, oraz że mamy tylko jeden pik T_c . Na tym samym wykresie zamieszczono również termogram próbki szklistego fosfooliwinu sodowego w warunkach podwyższonego ciśnienia (700-1000 MPa), ze względu na podobieństwo metody DTA oraz HPTA (por. porozdział 3.6). Porównując sygnały analizy termicznej po ciśnieniu atmosferycznym i podwyższonym ciśnieniem, zaobserwować można przesunięcie przejścia szklistego i krystalizacji ku wyższym temperaturom, co już obserwowano w innych materiałach [7, 75].

Tabela 4.3: Temperatuty obserwowanych przemian w materiałach NaFePO_4 oraz $\text{NaFe}_{0,85}\text{V}_{0,10}\text{FePO}_4$.

Materiał	Uwagi	T_g [K]	T_{c1} [K]	T_{c2} [K]
$\text{NaFe}_{0,85}\text{V}_{0,10}\text{FePO}_4$	płytką stalowa	683	715	767
$\text{NaFe}_{0,85}\text{V}_{0,10}\text{FePO}_4$	płytką miedzianą	683	715	767
NaFePO_4	płytką stalową	-	-	-
NaFePO_4	płytką miedzianą	776	844	-
NaFePO_4	płytką miedzianą, HPHT	819	901	-

Korzystając z określonych w tym badaniu temperatur przemian fazowych (przejścia szklistego oraz krystalizacji) możliwe było zaplanowanie procesu nanokrystalizacji termicznej w warunkach podwyższonego ciśnienia (zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 3.6). Ponieważ temperatura przejścia szklistego oraz temperatura krystalizacji pod ciśnieniem różnią się o około 80 K przeprowadzenie tego procesu jest możliwe. Gdyby różnica temperatur była mała, na poziomie kilku K, wymagana tolerancja wahań temperatury mogłaby stanowić dodatkową przeszkodę technologiczną, a zachowanie odpowiednio precyzyjnej kontroli nad temperaturą układu i próbki mogłoby wydłużyć trwanie całego procesu (i zmienić zarodkowanie nanoziaren w proces ich rozrostu).

4.5 Mikrostruktura



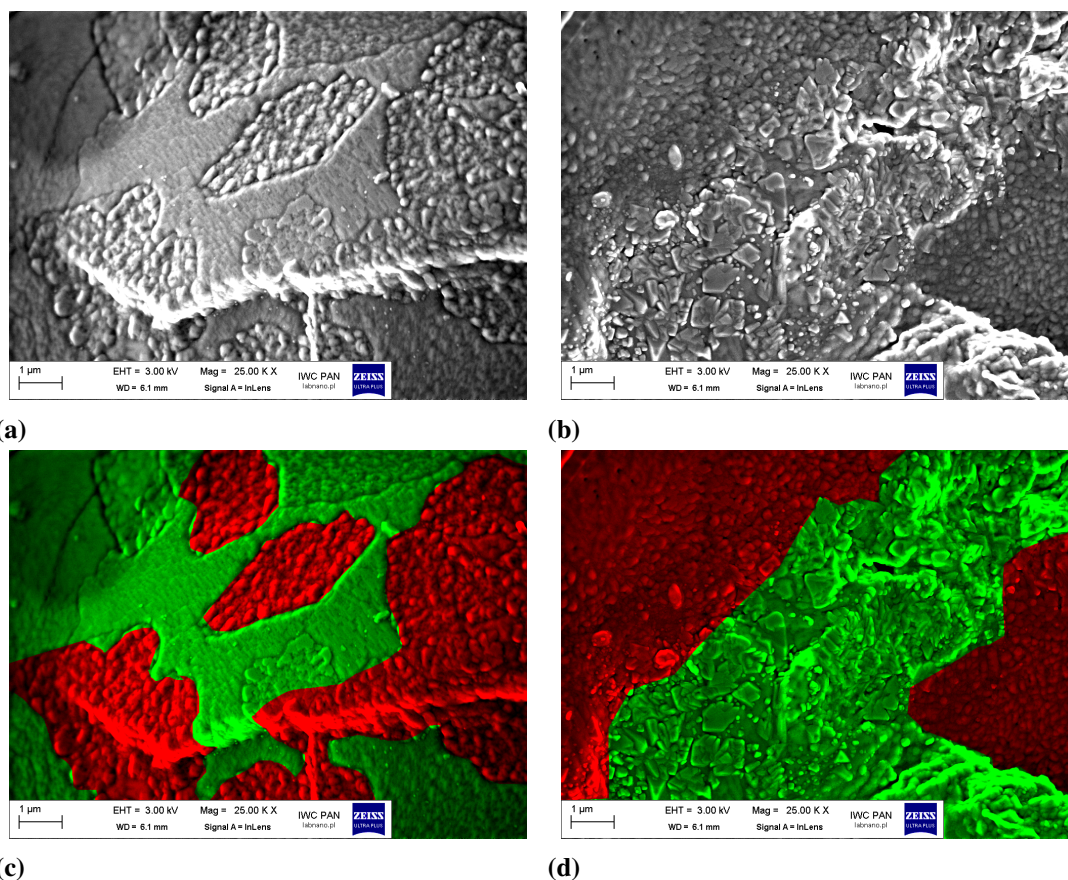
Rysunek 4.6: Obrazowanie SEM a) szkła NaFePO_4 b) nanokompozytu $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ i $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ otrzymanego metodą HPHT. Powiększenie 100 tysięcy.

Obrazowania za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej wykonano na świeżych przełomach z napyłoną warstwą przewodzącego grafitu. Pomimo warstwy przewodzącej wiązka elektronów rozpędzonych do zaledwie 3 kV bardzo szybko niszczyła powierzchnię próbki, co ograniczyło możliwość wykonania zdjęć tych materiałów sodowych przy największych powiększeniach*.

Rysunek 4.6a przedstawia mikrostrukturę SEM szkła NaFePO_4 . Widać na niej typowo szklisty (jednorodny) materiał z okazjonalnymi porami i granulami średnicy poniżej 100 nm. Uwzględniając efekty starzeniowe w próbce, wpływ termicznego napyłania grafitu oraz brak rejestracji pików krystalizacji w pomiarach XRD (por. rozdział 4.3) uznano te amorficznie wyglądające granule za artefakty pomiarowe.

Analizując obrazowanie dla materiału po obróbce HPHT (rys. 4.6b, 4.7) nanokompozyt złożony z nieforemnych obszarów o wielkości kilku mikronów. Obserwowalna na np. rys. 4.7a mikrostruktura sugeruje, że mamy do czynienia z separacją faz. Przy mniejszym powiększeniu (rys. 4.7) rozróżnialne są dwie fazy krystaliczne, złożone z mniejszych (kilkanaście - kilkadziesiąt nm) oraz większych ziaren (kilkadziesiąt - kilkaset nm). Przy większym powiększeniu (rys. 4.6b) można zaobserwować pojedyncze ziarna i krystality. Jest to zbieżne z wcześniejszymi obserwacjami z badań XRD (por. rozdział 4.3). Jak pamiętamy w nanokompozycie wykryto obecność dwóch faz nanokrystalicznych: NASICONu – $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ oraz alluaudytu – $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ o średnich rozmiarach ziaren odpowiednio 91

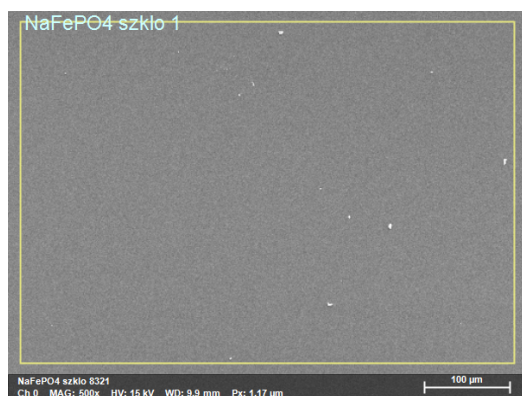
*Wartością graniczną było powiększenie 100 tysięcy, już o ograniczonej jakości.



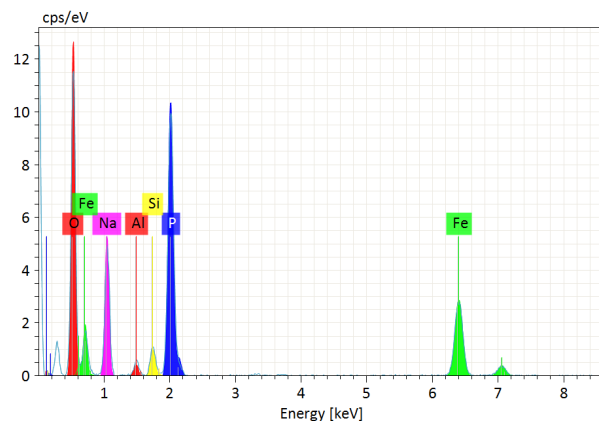
Rysunek 4.7: a) b) Obrazowania SEM nanokompozytu złożonego z $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ i $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ otrzymanego metodą HPHT, powiększenie 25 tysięcy. Obrazowania c) d) oznaczone kolorami fazy alluaudytu i NASICONu (biorąc pod uwagę wielkość ziaren zaproponowano kolor czerwony dla alluaudytu i zielony dla NASICONu).

nm oraz 42 nm. Na powiększeniu rys. 4.6b widać, że niektóre krystality mają obły kształt, co może świadczyć o tym, że są otoczone fazą szklistą (model *core-shell*). W takich przypadkach wielkość ziarna wyznaczana z obrazu SEM jest większa od wielkości krystalitu wyznaczonego z pomiaru XRD.

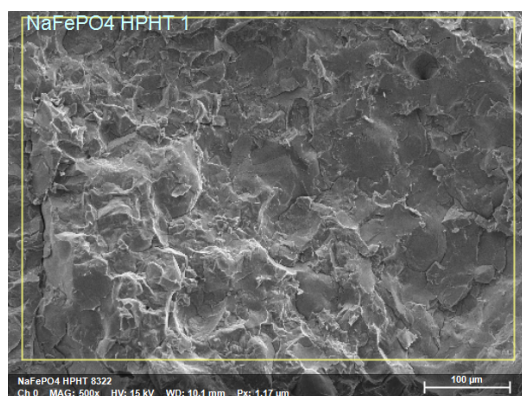
Przy okazji badań SEM wykonano pomiar oraz analizę emitowanego promieniowania rentgenowskiego EDX (rys. 4.8a, 4.8b), a wyniki zawarto w tabeli 4.4. W granicach niepewności pomiarowych udziały poszczególnych pierwiastków zgadzają się z uśrednioną stechiometrią otrzymanych związków $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ oraz $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$. Badania EDX ujawniły też obecność w badanych pikach pierwiastków pochodzących z polewy tygla porcelanowego (Si, Al, Ca, K), w którym otrzymano szkła. Były to śladowe ilości. Najwięcej było krzemu (średnio 2%).



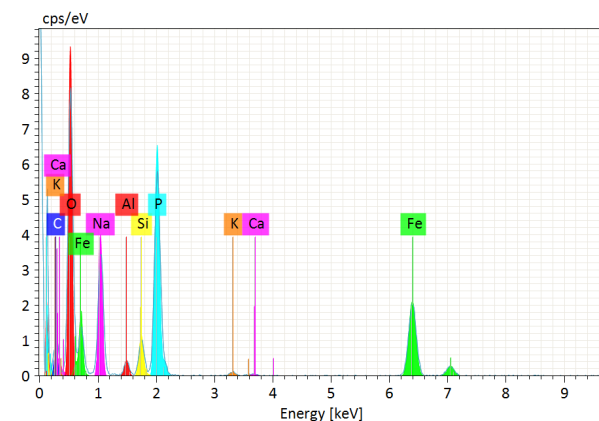
(a)



(b)



(c)



(d)

Rysunek 4.8: Obrazowania SEM wykorzystane w czasie analizy EDX oraz odpowiadające im odpowiednio widma: a), b) szklistgo NaFePO_4 , c), d) nanokompozytu $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ i $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ otrzymanego metodą HPHT. Wykryto obecność napyłonego do pomiaru węgla (C), który pominięto w analizie.

Tabela 4.4: Wyznaczona metodą EDX unormowana zawartość pierwiastków (procenty atomowe i masowe) w badanych szklach NaFePO_4 oraz nanokompozytach $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ i $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ otrzymanych metodą HPHT. * - zawartość na poziomie błędu pomiarowego.

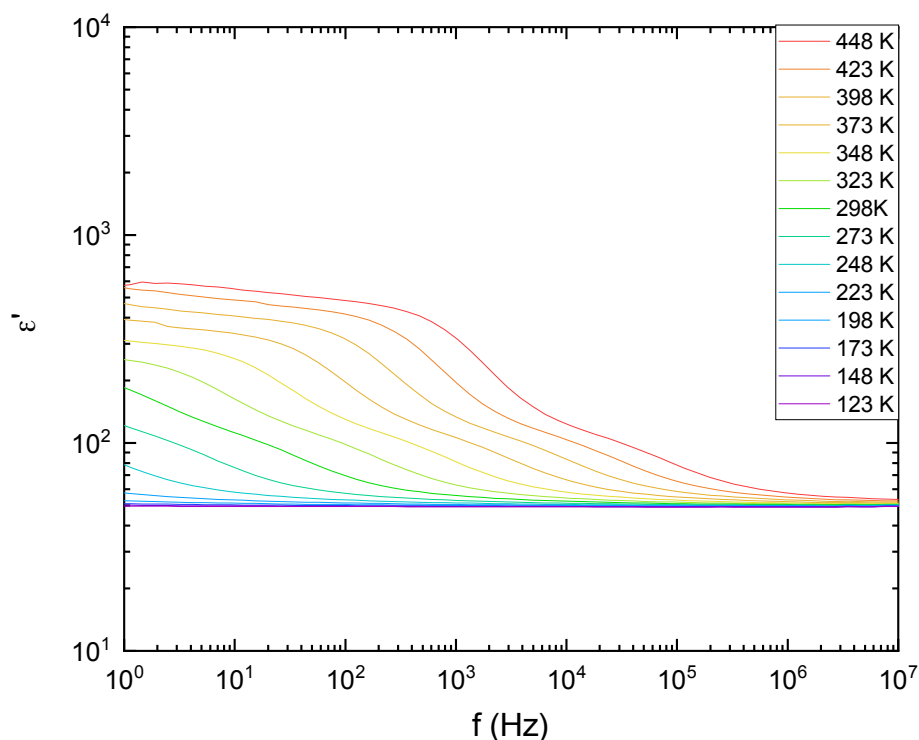
Pierwiastek	Atomy [%]	Masa [%]	Atomy [%]	Masa [%]
Próbka	Szkło	Szkło	Nanokompozyt	Nanokompozyt
Tlen	54,68	34,27	61,54	41,02
Sód	13,74	12,37	10,93	10,47
Fosfor	13,87	16,83	11,12	14,35
Żelazo	15,70	34,35	12,76	29,69
Glin	0,64	0,67	0,86	0,96
Krzem	1,37	1,51	2,27	2,65
Wapń	- *	- *	0,23	0,38
Potas	- *	- *	0,30	0,49

4.6 BDS – wyniki i interpretacja

4.6.1 Przewodnictwo stałoprądowe i moduł dielektryczny

Przewodnictwo stałoprądowe

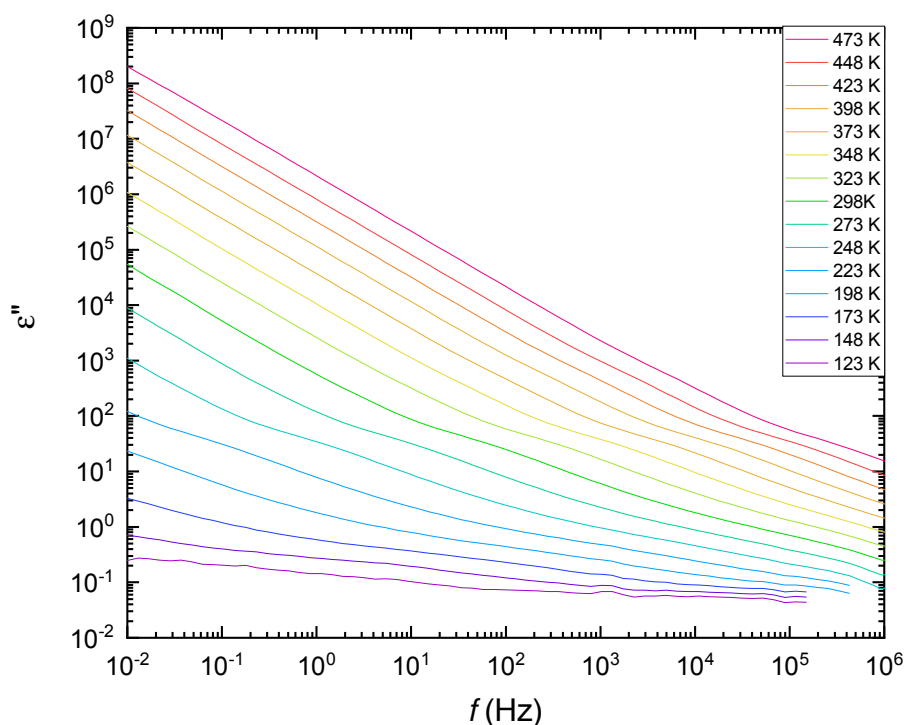
Na początku zbadano właściwości dielektryczne otrzymanego materiału szklistego. Wykres 4.9 przedstawia serię widm rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej w zakresie częstotliwości od 1 Hz do 10 MHz i zakresie temperatury od 123 K do 448 K. Zgodnie z równaniem (2.28) rzeczywista składowa przenikalności odpowiada zjawiskom pojemnościowym i wynikającej z nich urojonej składowej przewodności (por. rozdz. 2.4). W badanym przypadku większość informacji zawartych w składowej rzeczywistej ukrytych jest w zboczu zakresu niskoczęstotliwościowego, który był dla większości temperatur poza zakresem skutecznego pomiaru (dlatego widmo ograniczono od dołu częstotliwością 1 Hz).



Rysunek 4.9: Widma rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej szkła NaFePO_4 przed obróbką HPHT.

Na analogicznym wykresie 4.10 przedstawiono widma składowej urojonej (zakres temperatur do 473 K, wartości częstotliwości od 10 mHz). Zgodnie z równaniem (2.27) (por. rozdział 2.4) składowa urojona przenikalności odpowiada stratom dielektrycznym, czyli

rzeczywistej składowej przewodnictwa. Na widmie widać głównie zbocze odpowiadające przewodności stałoprądowej, a w wyższych częstotliwościach obserwowalne są zniekształcenia pochodzące z innych zachodzących w materiale procesów (co szerzej zostanie omówione w dalszej części tego rozdziału).



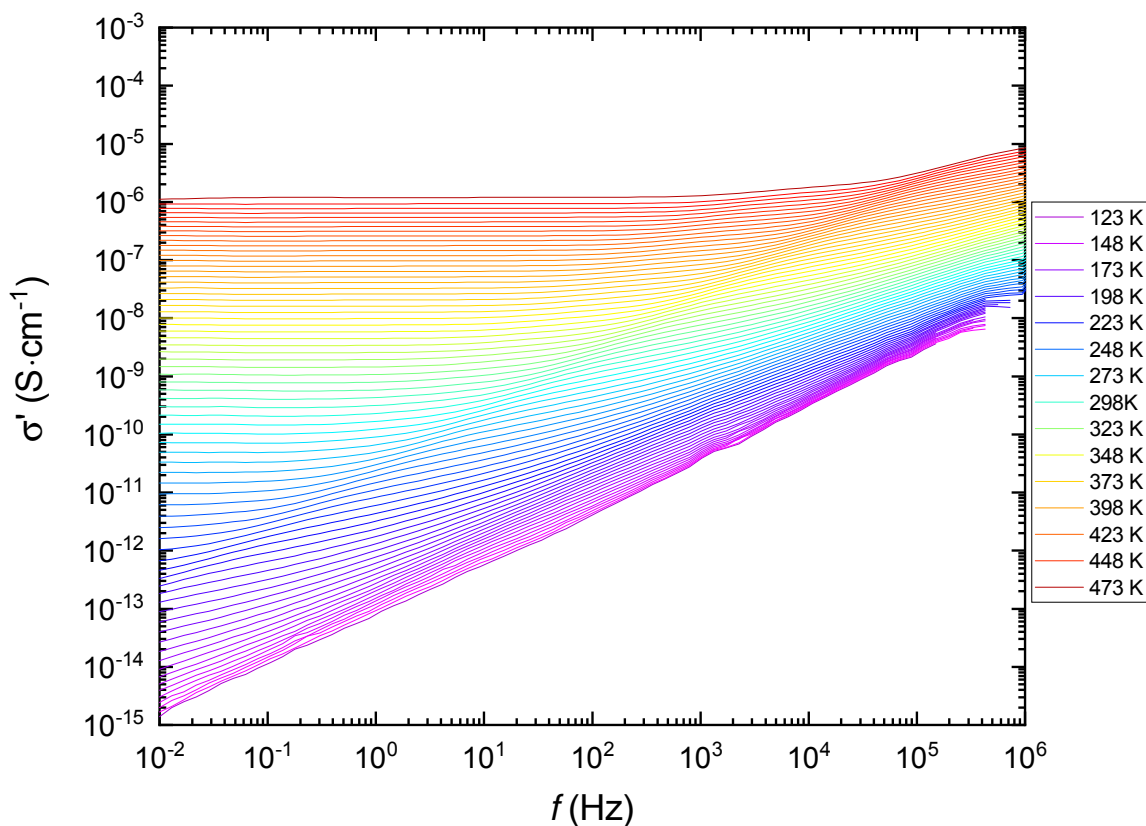
Rysunek 4.10: Widma urojonej składowej przenikalności elektrycznej NaFePO_4 przed obróbką HPHT.

Składowa rzeczywista zależnej od częstotliwości i temperatur przewodności elektrycznej przedstawiona jest na rys. 4.11. Na poszczególnych wykresach widoczne są obszary *plateau* na przebiegach przewodności. Matematycznie odpowiadają one niskoczęstotliwościowemu zboczu urojonej składowej przenikalności, a ich fizycznym znaczeniem jest całkowita przewodność stałoprądowa materiału. Dokładne wartości przewodności stałoprądowej otrzymano z dopasowania programem WinFIT [116] przy dopasowaniu modelu zawierającego dwa elementy Havriliaka-Negamiego* oraz przewodnictwo stałoprądowe.

Pomiary parametrów dielektrycznych i elektrycznych dla próbki poddanej procesowi HPHT wykonano w tym samym zakresie temperatury, ale w częstotliwościach od 0,1 Hz do 10 MHz (aby zaoszczędzić czas i cenny ciekły azot)[†].

*W praktyce parametry dopasowania procesów w większości temperatur odpowiadały prostszym relaksacjom Cole-Cole oraz Debye'a, których uogólnieniem jest relaksacja Havriliaka-Negamiego (por. Dodatek A.2).

[†]Na widmach wyraźnie widać niskoczęstotliwościowe *plateau* poniżej 0,1 Hz dla temperatury powyżej 223 K



Rysunek 4.11: Widma rzeczywistej składowej przewodności szkła NaFePO_4 (przed obróbką HPHT) .

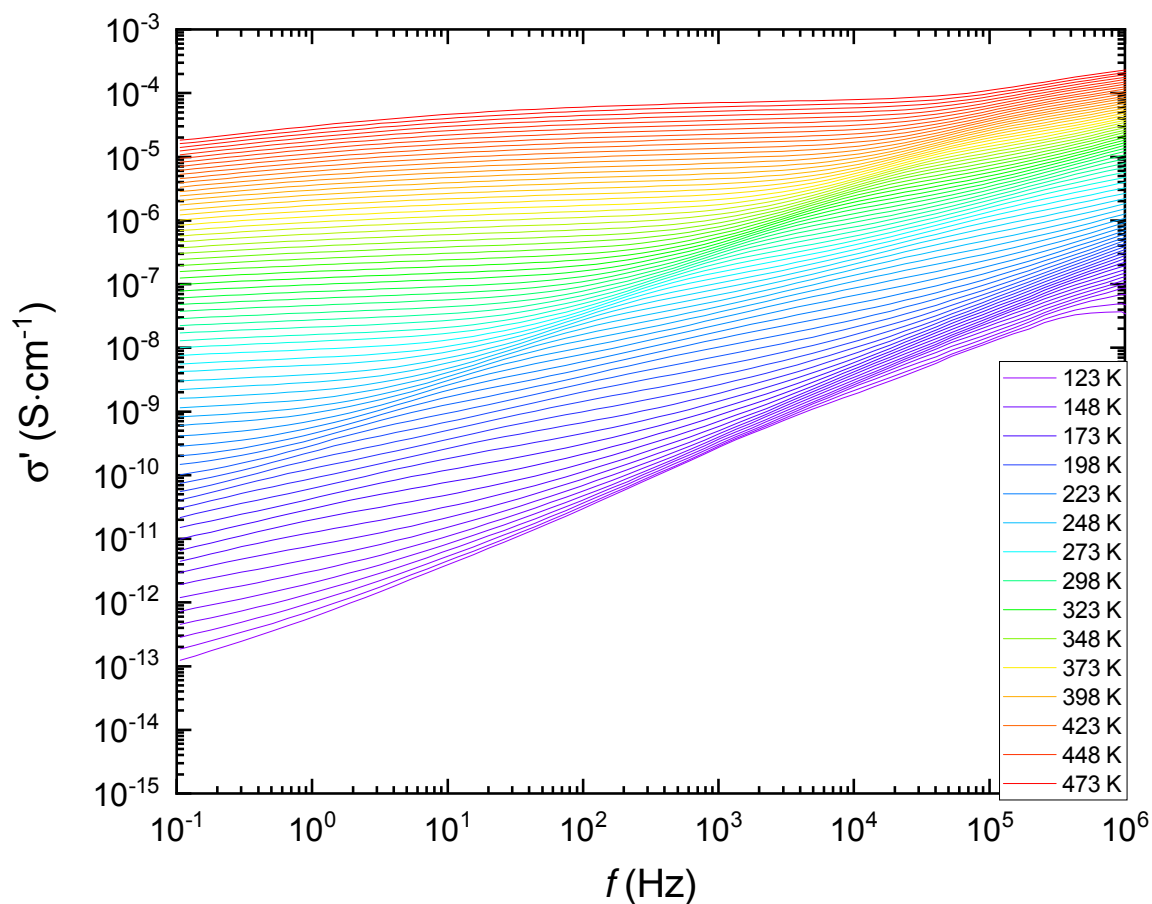
Podobnie, jak dla próbki szklistej (przed procesem) z otrzymanych parametrów dielektrycznych wyznaczono widma rzeczywistego przewodnictwa elektrycznego (wzór 2.26), które przedstawiono na wykresie 4.12. W większości temperatur obserwowalne jest niskoczęstotliwościowe *plateau* odpowiadające przewodnictwu stałoprądowemu. Interesującą zmianą (względem próbki szklistej) jest nieco bardziej obserwowalne nachylenie obszaru *plateau**. W najwyższych temperaturach jest to szczególnie widoczne. Można założyć, że obserwowane jest przewodnictwo mieszane, a składowa jonowa jest ograniczona w niskich częstotliwościach przez kontakt z elektrodą.

Dokładne wartości przewodności również wyznaczono z użyciem programu WinFIT [116] z wykorzystaniem modelu złożonego z trzech elementów Havriliaka-Negamiego oraz przewodnictwa stałoprądowego.

Porównując te wyniki z próbką szklistą, wyraźnie widać przesunięcie zakresu przewodnictwa stałoprądowego (*plateau*) ku wyższym częstotliwościom oraz znaczący wzrost

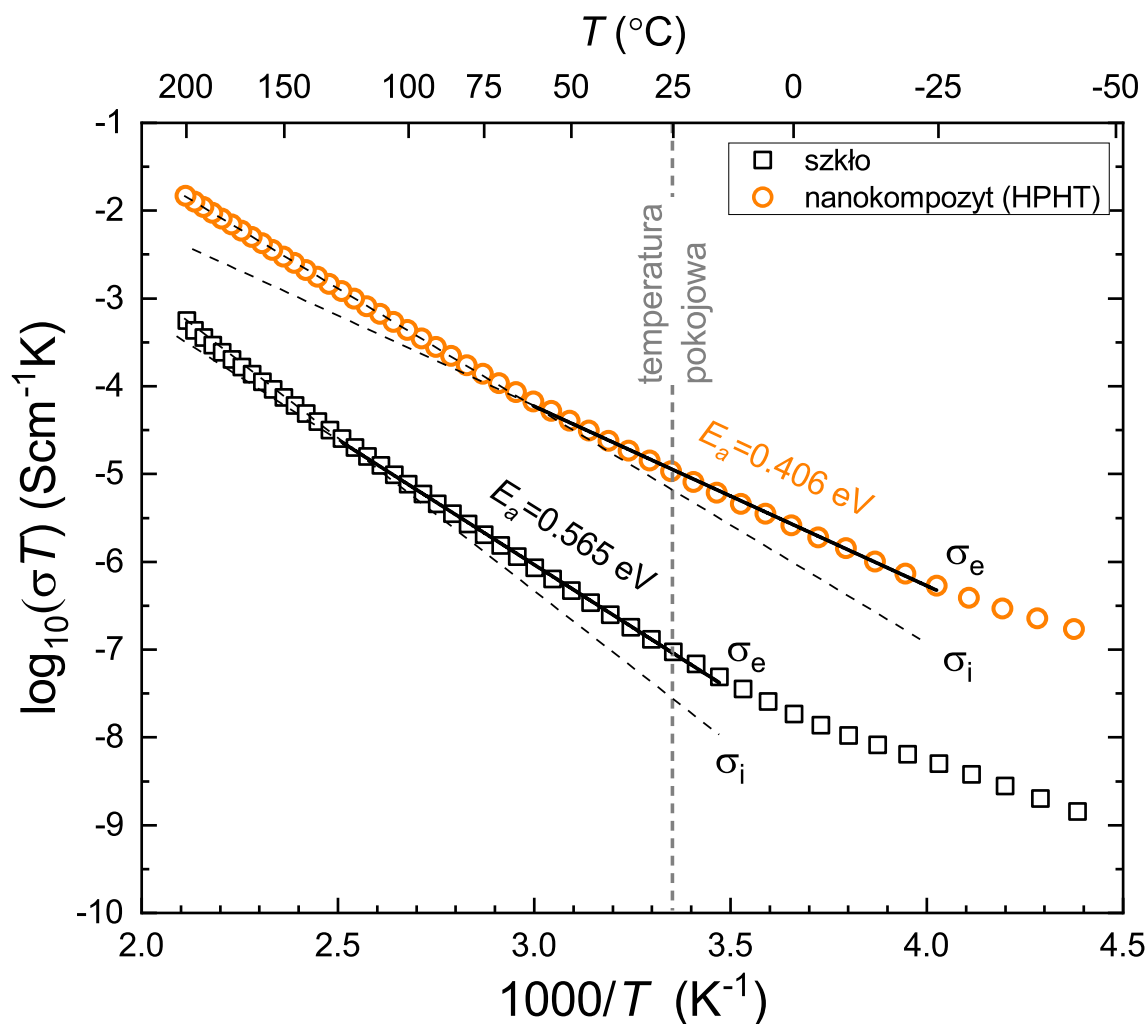
*Teoretycznie wartość przewodnictwa stałoprądowego powinna być niezależna od częstotliwości.

wartości przewodnictwa stałoprądowego (1-2 rzędy wielkości).



Rysunek 4.12: Widma rzeczywistej składowej przewodności próbki NaFePO_4 po obróbce HPHT.

Dysponując wartościami przewodności stałoprądowej w zależności od temperatury, można było je przedstawić w skali półlogarytmicznej w reprezentacji Arrheniusa. Rysunek 4.13 przedstawia porównanie temperaturowych zależności przewodności stałoprądowej próbki szklistej oraz próbki nanokompozytowej poddanej obróbce HPHT.



Rysunek 4.13: Temperaturowe zależności stałoprądowej przewodności elektrycznej szkła NaFePO_4 (czarne kwadraty) oraz nanokompozytu (po HPHT, pomarańczowe okręgi) z zaznaczoną temperaturą pokojową i energiami aktywacji (szkło otrzymane na płycie miedzianej) [101].

W zakresie niskotemperaturowym obserwowalny jest odchylenie od liniowego (w skali Arrheniusa) charakteru przewodnictwa. Jest to typowe dla hoppingu zmiennozasięgowego, (por. podrozdz. 2.3.1) charakterystycznego dla przewodnictwa polaronowego w temperaturach znacznie niższej od temperatury Debye'a ($T < \frac{1}{4}\Theta$).

W zakresie wysokotemperaturowym obserwowalny jest liniowy (w skali Arrheniusa) zakres, typowy dla hoppingu wspomaganego fononami (dominującego w przewodnikach polaronowych dla $T > \frac{1}{2}\Theta$). Interesujące jest dalsze (dość nieznaczne) zwiększanie nachylenia wykresów Arrheniusa w temperaturach wyższych od około 130°C (zwłaszcza w

nanokompozycie NASICONowo-alluaudytowym). Prawdopodobnie efekt zwiększania energii aktywacji wynika stąd, że w zakresie najwyższych temperatur zaczyna coraz większą rolę odgrywać składowa jonowa całkowitego przewodnictwa elektrycznego. Szczególnie jest to widoczne w nanokompozycie, ponieważ obie fazy krystaliczne nanokompozytu są elektrochemicznie aktywne (wykazują nie tylko przewodnictwo elektronowe, ale też jonowe).

Niezależnie od uwagi zawartej w podrozdziale 2.3.3 dotyczącej sprzężenia między polaronami a jonami można pokusić się o oszacowanie liczb przenoszenia zakładając, że obie składowe przewodnictwa elektrycznego są od siebie niezależne. Podstawiając do wzorów (2.16) i (2.17) wartości σ_e oraz σ_i wyznaczone z wykresu 4.13 otrzymano następujące liczby przenoszenia w szkle:

w temperaturze 15°C ($t_e = 0,83$, $t_i = 0,17$); w temperaturze 130°C ($t_e = 0,50$, $t_i = 0,50$) i w temperaturze 200°C ($t_e = 0,34$, $t_i = 0,66$). Analogiczne dane dla nanokompozytu wynoszą: w temperaturze -25°C ($t_e = 0,84$, $t_i = 0,16$); w temperaturze 60°C ($t_e = 0,50$, $t_i = 0,50$) i w temperaturze 200°C ($t_e = 0,20$, $t_i = 0,80$).

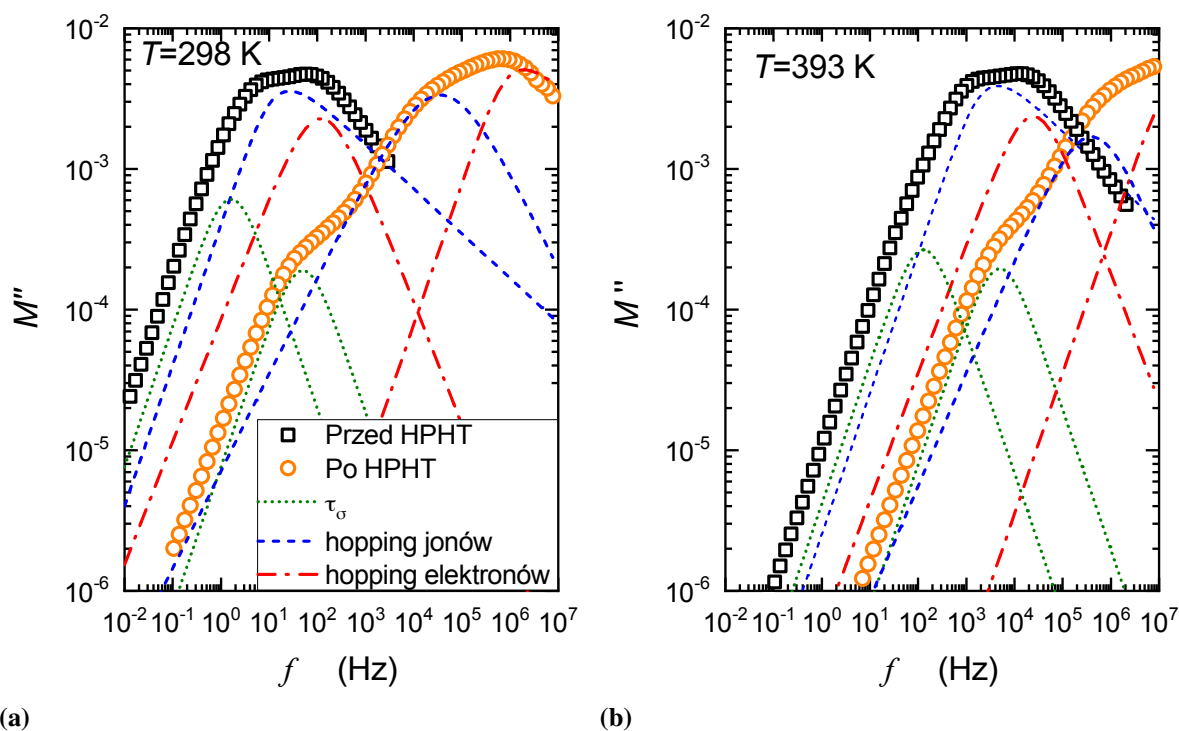
Na rys. 4.13 wyraźnie widoczne są dwa zakresy przewodnictwa elektronowego opisane w teorii Motta (por. rozdział 2.3). Wykresy z charakterystycznym odchyleniem w niskich temperaturach były obserwowane także we wcześniejszych badaniach prowadzonych w Zakładzie Joniki Ciała Stałego [69, 117]. Porównując wykresy z rys. 4.13 widać wyraźny wzrost stałoprądowej przewodności elektrycznej próbek poddanych obróbce HPHT, o jedną do dwóch dekad (zależnie od temperatury). Przewodność stałoprądowa wzrosła z $3,18 \cdot 10^{-10}$ do $3,58 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ w temperaturze pokojowej (oraz z $2,05 \cdot 10^{-8}$ do $1,17 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ w 100°C). Energia aktywacji procesu (wyznaczona z nachylenia wykresu) w materiale nanokompozytowym uległa zmniejszeniu o około 28%. Wyniki te zinterpretowano na gruncie wzorów (2.7) i (2.3) wynikających z teorii Motta, według których przewodność σ rośnie, zaś energia aktywacji E_a maleje, gdy odległości między centrami hoppingu się zmniejsza. Wzory te stosuje się do zakresu w którym hopping jest wspomagany fononami. Przyjęto intuicyjnie, że ciśnienie izostatyczne powoduje zmniejszanie odległości między centrami hoppingu Fe^{2+} i Fe^{3+} .

Warto odnotować, że wzrost przewodnictwa w nanokompozycie sodowym był wyższy niż w uprzednio badanym litowego nanokompozycie [7], lecz redukcja energii aktywacji nie była aż tak znacząca (trzeba jednak dodać, że początkowa energia aktywacji w odpowiedniku litowym była znacznie wyższa i wynosiła 0,74 eV).

Dla nadania kontekstu, wartość przewodności NASICONu oraz alluaudyty (w temperaturze pokojowej) wynosi odpowiednio $1,33 \cdot 10^{-11} \text{ S/cm}$ [18] oraz $2,87 \cdot 10^{-9} \text{ S/cm}$ [114].

Moduł dielektryczny

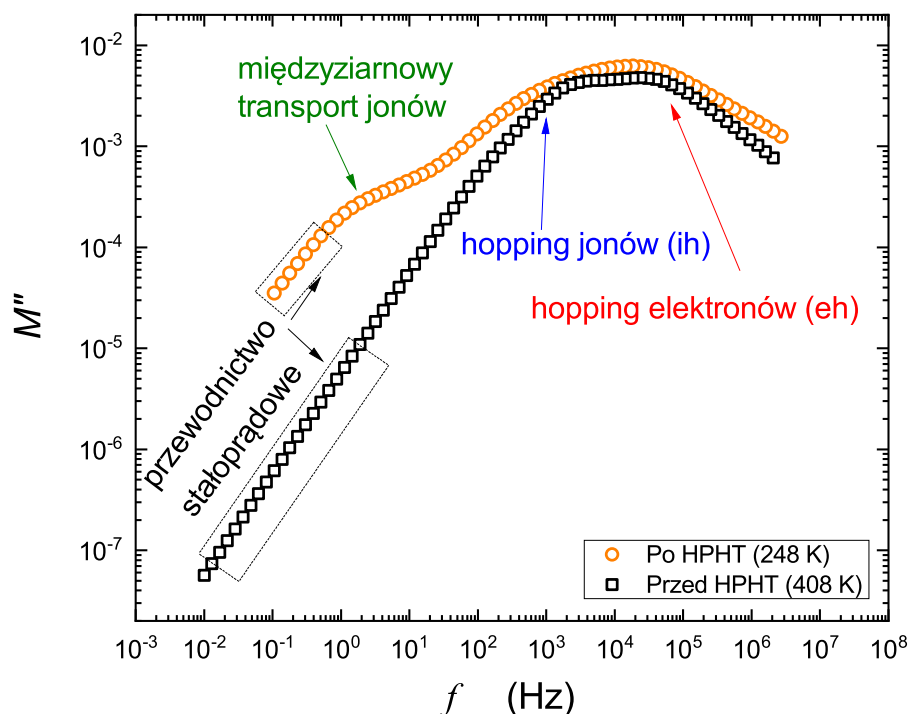
Analiza przewodności stałoprądowej dostarcza informacje o makroskopowych właściwościach elektrycznych materiału, ale nie daje informacji o procesach mikroskopowych. Jak już wspomniano, widma zespolonej przenikalności elektrycznej nie bardzo się nadają do interpretacji procesów złożonych. Alternatywą jest analiza urojonej składowej widma modułu dielektrycznego (por. rozdz. 2.4), która również umożliwia wykrycie zachodzących w materiale mechanizmów transportu. Wypadkowe widma M'' są złożeniem dwóch lub trzech prostszych widm przypominających kształtem parabolę. Poszczególne lokalne maksima odpowiadają różnym procesom transportu ładunku. Korzystając z programu Novocontrol WinFIT [116] do zmierzonych widm dopasowano modele złożone z trzech relaksacji Havriliaka-Negamiego* oraz elektronowego przewodnictwa stałoprądowego.



Rysunek 4.14: Wpływ procesu HPHT na właściwości dielektryczne NaFePO_4 : Porównanie widm M'' dla materiału przed (czarne kwadraty) i po obróbce HPHT (pomarańczowe okręgi). Przerywanymi liniami zaznaczono dopasowane procesy wchodzące w skład odpowiedzi dielektrycznej: dalekozasięgowy/międzyziarnowy transport jonów (zielone kropki), hopping jonowy (niebieskie kreski) i hopping elektronowy (czerwone kreski z kropkami) dla dwóch wybranych temperatur a) 298 K, b) 393 K [101].

*Jak już wcześniej wspomniano w większości przypadków dobre dopasowanie otrzymano gdy jeden lub oba parametry α i β modelu relaksacji Havriliaka-Negamiego były równe jedności, więc odpowiadały prostszym relaksacjom Cole-Cole, Cole-Davidsona oraz Debya (por. Dodatek A.2).

Na rysunku 4.14 przedstawiono przykładowe widma urojonej składowej modułu dielektrycznego i zaznaczono dopasowane procesy relaksacyjne. Zarówno przed jak i po ciśnieniowaniu HPHT obserwowalne są dwa procesy wysokoczęstotliwościowe. Po ciśnieniowaniu HPHT widoczny jest dodatkowy niskoczęstotliwościowy proces. W próbie szklistej jest on co najwyżej sugerowany gdyż jego dodanie poprawia nieznacznie dopasowanie w programie WinFIT [116]. Niezależnie od tego efekt „granic ziaren” może pojawić się w niejednorodnym szkłe, które nie było termicznie odprężane. Ponadto, używa się czasem terminu *nanoglasses* czyli modelu szkła w którym występują nanoziarna o różnym typie amorficzności [118]. Zakładając typowy (por. rozdz. 2.4 oraz Dodatek A.1) związek obserwowanych mechanizmów transportu z czasem relaksacji (więc i częstotliwością) można je łatwo zidentyfikować. Niskoczęstotliwościowe nachylenie wynika ze stałoprądowego, dalekozasięgowego przewodnictwa elektronowego. W wyższej częstotliwości zachodzi dalekozasięgowy transport jonów poprzez granice ziaren. W materiale szklistym trudno mówić o granicach ziaren, ale można mówić o lokalnych niejednorodnościach [101]. W nanokompozycie proces odpowiadający transportowi jonów przez granice ziaren jest wyraźnie widoczny i oddzielony od procesów wysokoczęstotliwościowych. W zakresie jeszcze wyższych częstotliwości mamy do czynienia z hoppingiem jonów oraz elektronów (polaronów). Intuicyjne wydaje się, że transport elektronów (polaronów) jest szybszy niż transport jonów czemu odpowiada większa częstotliwość. W konsekwencji czasy relaksacji związane z transportem elektronów jest krótszy od czasu relaksacji związanego z transportem jonów.



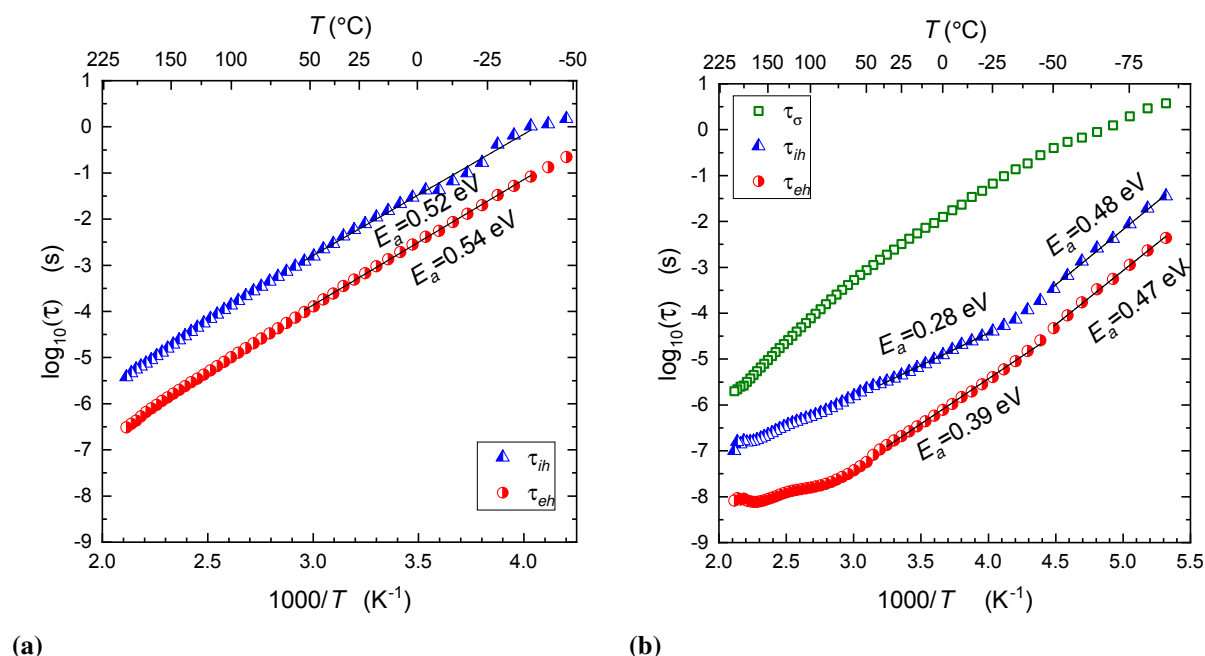
Rysunek 4.15: Temperaturowe przesunięcie widm urojonego modułu dielektrycznego szkła NaFePO_4 przed (czarne kwadraty) i nanokompozytu (pomarańczowe okręgi). Widoczna jest różnica w przewodności stałoprądowej (lewe ramię) oraz różnica w procesie międzyziarnowego transportu jonów (prawie nie występuje w szkło) w nanokompozycie. Należy zwrócić uwagę, że oba widma różnią się o $408 - 248 = 160 \text{ K}$ [101].

Wraz ze wzrostem temperatury pomiaru częstotliwości maksimów obserwowanych pików przesuwają się ku wyższym częstotliwościom. Wzrost częstotliwości rejestrowanych maksimów odpowiada zmniejszeniu czasu relaksacji poszczególnych procesów transportu. Intuicyjną interpretacją jest termiczny wzrost częstotliwości drgań nośników ładunku (jonów i polaronów) $\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) = \frac{1}{\tau}$. Są to procesy aktywowane termicznie, tak jak przykładowo hopping polaronowy (por. rozdz. 2.3.1).

Wyraźnie obserwowalnym skutkiem ciśnieniowania HPHT jest przesunięcie widm ku wyższym częstotliwościom (w tej samej temperaturze) czyli redukcja czasów relaksacji zachodzących procesów. Na rysunku 4.15 porównano widma szkła i nanokompozytu o zbliżonych czasach relaksacji procesów hoppingu (zmierzone były w odstępach 160 K).

Dysponując wartościami wyznaczonych czasów relaksacji możliwe było wykreślenie ich zależności od temperatury (rys. 4.16). W szkło (rys. 4.16a) procesy hoppingu elektronów oraz hoppingu jonów wykazały liniową (w skali Arrheniusa) zależność czasu relaksacji od temperatury. Wyznaczona energia aktywacji procesu relaksacyjnego dla elektronów (0,54 eV)

jest w granicach niepewności prawie równe energii aktywacji wyznaczonej z przewodności stałoprądowej (0,57 eV).



Rysunek 4.16: Temperaturowe zależności czasu relaksacji badanych próbek, a) przed HPHT, b) po HPHT.

Czasy relaksacji procesów hoppingu elektronów i jonów w nanokompozycie zmalały (dla tych samych temperatur) o 2-3 rzędy wielkości (rys. 4.16b). Należy zwrócić uwagę, że po obróbce HPHT termiczne zależności czasów relaksacji są bardziej złożone niż na rys. 4.16a. W najniższych temperaturach wartości czasów relaksacji oraz energii aktywacji (odpowiednio 0,48 eV i 0,47 eV) są zbliżone do szkła (jedynie przesunięte o 100-150 $^{\circ}C$). Powyżej ok. -50 $^{\circ}C$ następuje zmiana nachylenia prostej, której towarzyszy zmniejszenie energii aktywacji do odpowiednio 0,28 eV i 0,39 eV. Energia aktywacji hoppingu elektronów (polaronów) i przewodnictwa stałoprądowego (0,41 eV) są w granicach niepewności porównywalne, można założyć że ten proces w głównej mierze kształtuje całkowite przewodnictwo nanokompozytu.

W najwyższych temperaturach (powyżej ok. 30 $^{\circ}C$) zależność czasu relaksacji hoppingów przestaje być liniowa (szczególnie hoppingu elektronowego)*. Jednakże jest to skorelowane z nieliniowym charakterem przewodnictwa stałoprądowego (rys. 4.13) oraz z coraz bardziej gwałtownym wzrostem nachylenia (nie jest to liniowa zależność, więc nie można tu

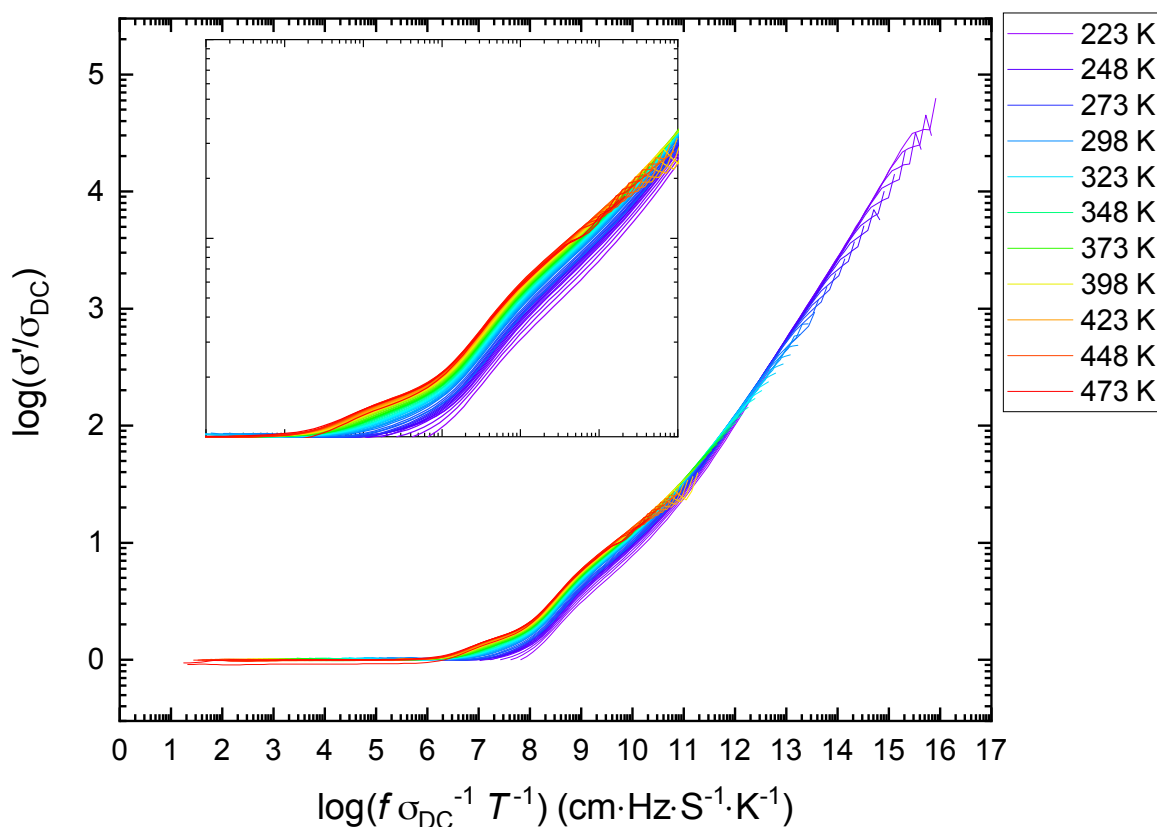
*Niestety wynika to po części z ograniczonego zakresu pracy aparatury pomiarowej, czasy relaksacji stają się na tyle niskie, że dopasowanie staje się mniej dokładne. Widmo nie obejmuje obydwu ramion procesu, a powyżej ok. 80 $^{\circ}C$ również maksimum.

mówić o energii aktywacji) międzyziarnowego transportu jonów. Ponieważ czasy relaksacji transportu międzyziarnowego gwałtownie zmalały, można przyjąć, że (dość powolne w niskich temperaturach) jony Na^+ zaczęły w mierzalny sposób wpływać na całkowitą przewodność materiału.

Dosyć oczywistym wyjaśnieniem dwóch różnych energii aktywacji w nanokompozycie może być obecność porównywalnej ilości dwóch różnych faz aktywnych elektrochemicznie. Można by założyć, że w zależności od temperatury na obserwowalne procesy wpływa silniej NASICON lub alluaudyty. Ta interpretacja jest bardziej wiarygodna dla jonowej składowej przewodnictwa ziarnowego, gdyż jest ona aktywowana termicznie w całym zakresie temperatury, podczas gdy składowa elektronowa w niskich temperaturach przestaje stopniowo spełniać zależność Arrheniusa

4.6.2 Przewodnictwo zmiennoprądowe

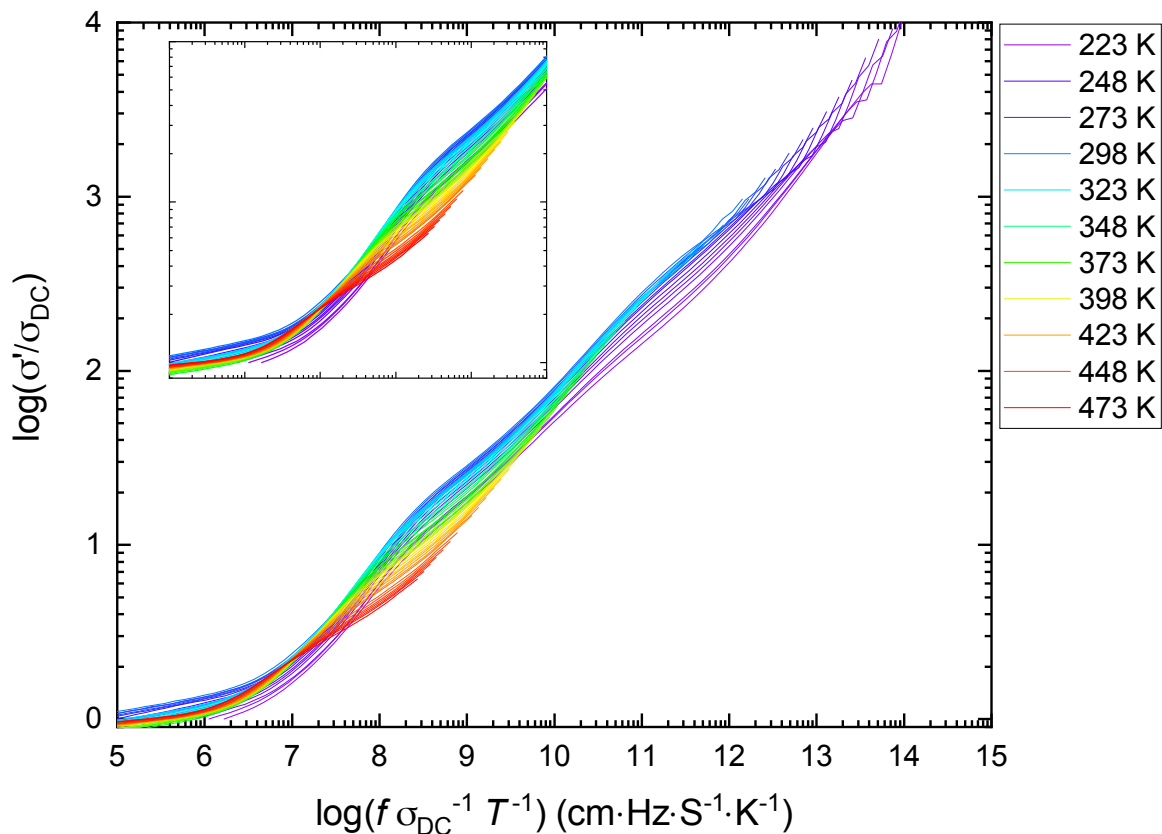
Uniwersalny charakter prawa potęgowego Jonschera (por. podrozdz. 2.3.4) łatwiej zobaczyć na widmach przewodności w tzw. reprezentacji *master curve* [86, 119]. W tym ujęciu widma przewodności w skali log-log normalizuje się czynnikiem stałoprądowym (σ/σ_{DC}) i bada się wykres w funkcji częstotliwości normalizowanej temperaturą T oraz przewodnością stałoprądową σ_{DC} . W idealnym przypadku wszystkie widma zbiegają do jednej krzywej o nachyleniu równym jedności w wysokich częstotliwościach. Reprezentację *master curve* (tzn. krzywej wzorcowej) stosowano do opisu szkieł przewodzących jonowo [119, 120]. W literaturze są także liczne prace poświęcone analizie przewodników elektronowych i mieszanych elektronowo-jonowych, w których występuje hoppingowy transport ładunku elektrycznego [121–125].



Rysunek 4.17: Widmo przewodności elektrycznej w reprezentacji *master curve* próbki szkła NaFePO_4 . Dodano powiększenie zakresu zniekształcenia w obszarze przejściowym. Obserwowane zniekształcenia pólkształtne na wysokoczęstotliwościowych końcach widm wynikają z ograniczonej rozdzielczości pomiarowej miernika powyżej 1 MHz.

Widmo szkła NaFePO_4 przedstawione na rysunku 4.17 jest bliskie idealnej krzywej *master*

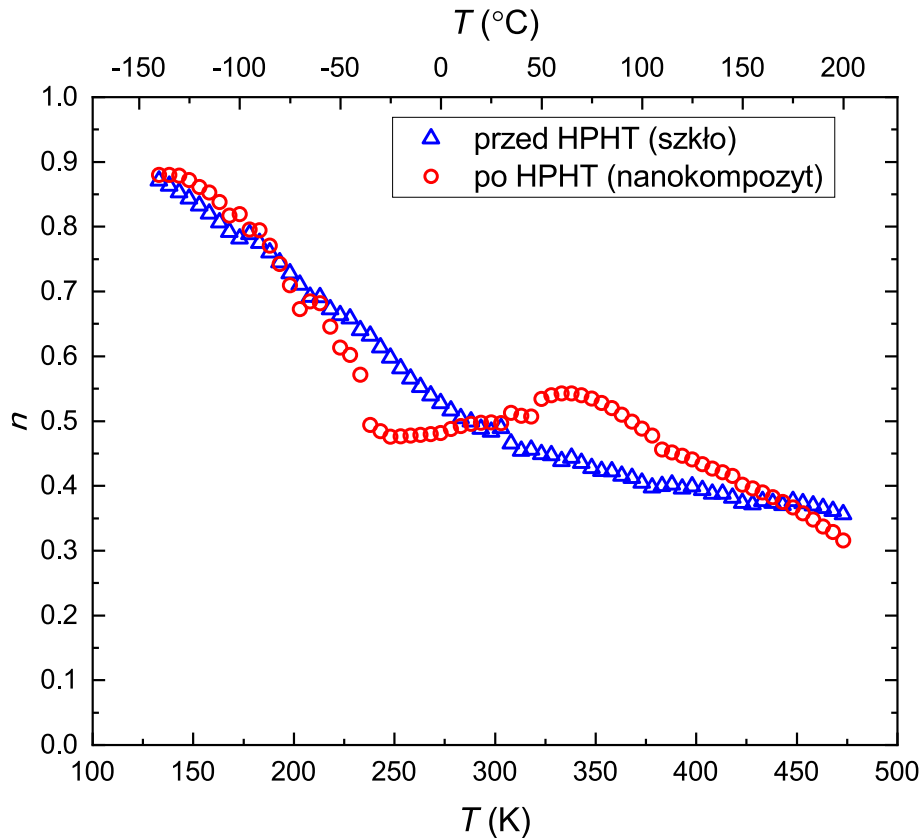
curve, pomijając środkowy zakres częstotliwości. Za przyczynę tego zniekształcenia uznano nakładanie się efektów hoppingu jonowego oraz elektronowego. Efekt ten jest dużo silniej widoczny na rysunku 4.18, który przedstawia widmo nanokompozytu. Interesującym efektem ciśnieniowania HPHT jest odwrócenie kolejności pojedynczych widm w zakresie wysokich częstotliwości. Może to wynikać z wpływu międzyziarnowego transportu jonów na wartość przewodności stałoprądowej (czynnika normalizacyjnego).



Rysunek 4.18: Widmo przewodności elektrycznej w reprezentacji *master curve* próbki nanokompozytu. Dodano powiększenie zakresu zniekształcenia w obszarze przejściowym. Piłokształtne zniekształcenia na wysokoczęstotliwościowych końcach widm wynikają z ograniczonej rozdzielczości pomiarowej miernika powyżej 1 MHz.

Analizując w poprzednim podrozdziale przewodność stałoprądową, korzystano z widm przewodności dopasowanych do uniwersalnego prawa Jonschera (równanie (2.21)). Wartość wykładnika n zmienia się wraz z temperaturą od 0,3 do 0,9. Jest to powiązane ze stopniową zmianą charakteru częstotliwościowej zależności przewodnictwa. Niskie wartości wykładnika ($n \leq 0,3$) obserwuje się w przypadku, gdy rosnącej częstotliwości odpowiada mały wzrost przewodności, nazywanej w literaturze jako obszar podliniowy (*sublinear behaviour*). Z drugiej strony, gdy wykładnik jest równy jedności, zależność jest liniowa, czyli logarytm przewodności

jest proporcjonalny do logarytmu częstotliwości.



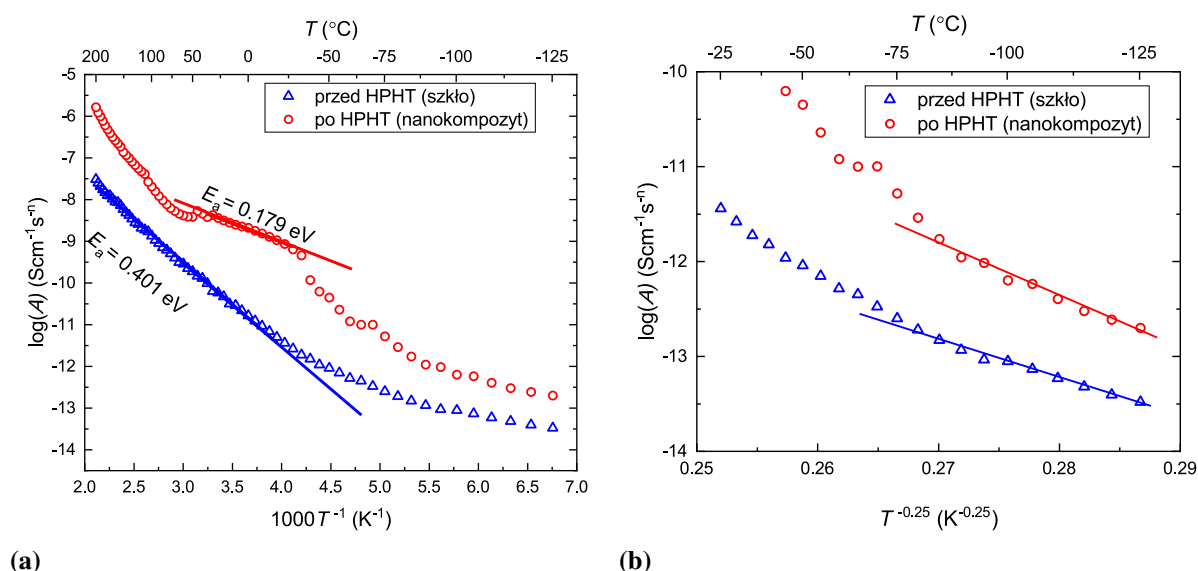
Rysunek 4.19: Wykładnik n w funkcji temperatury opisujący zmiennoprądową przewodność szkła (niebieskie trójkąty) i nanokompozytu (czerwone okręgi).

Na rysunku 4.19 przedstawiono temperaturową zależność wykładnika potęgi n szkła oraz nanokompozytu z której widać zmianę od zakresu liniowego do zakresu podliniowego. W szkłe dwa zakresy temperaturowe dobrze odpowiadają opisanym wcześniej mechanizmom transportu: hoppingowi zmiennozasięgowemu oraz hoppingowi wspomaganego fononami*. Warto zaznaczyć, że w pierwszym zakresie wartość n maleje niemal liniowo i stabilizuje się na poziomie około $n \approx 0,4$ w drugim zakresie. Odpowiedź ciała stałego na wymuszające zmienne pole elektryczne często jest modelowana trójwymiarową siecią elementów RC (por. podrozdz. 2.3.4). Zakłada się, że wykładnik n uniwersalnego prawa potęgowego Jonschera odpowiada ułamkowej zawartości rezystorów R i kondensatorów C w tej sieci [96, 97]. Dla wartości wykładnika niższych niż 0,5 w sieci przeważają rezystory, zatem transport nośników ładunku odbywa się głównie przez rezystancyjne ścieżki perkolacyjne. Teoretycznie, dla $n = 0$

*Modami wibracyjnymi.

występuje jedynie przewodnictwo stałoprądowe. Z drugiej strony, gdy n jest większe niż 0,5, w sieci przeważają kondensatory, a ścieżki perkolacyjne składają się głównie z nich. Dla idealnego przypadku $n = 1$, przewodnictwo zmiennoprądowe jest proporcjonalne do częstości. Wartość $n = 0,5$ jest zatem wartością graniczną między dalekozasięgową migracją, a lokalnymi ruchami nośników ładunku.

Otrzymana zależność n od temperatury nanokompozytu jest bardziej złożona. Do 200 K przebieg jest niemal identyczny jak dla szkła. Następnie rozpoczyna się transport wspomagany fononami, a wartość wykładnika gwałtowniej maleje niż w szkło. Należy zwrócić uwagę na zakres między 250 a 320 K, gdy wartość wykładnika zamiast maleć powoli wzrasta z ok 0,45 do 0,55. Do około 370 K wartość wykładnika utrzymuje się blisko wartości granicznej 0,50. Może to oznaczać powrót do przewodnictwa zdominowanego efektami pojemnościowymi wywołanymi przez międzyziarnowe granice w nanokompozycie.



Rysunek 4.20: Temperaturowe zależności członu wzrostu potęgowego A dla szkła NaFePO_4 i nanokompozytu powstałego po obróbce HPHT a) w reprezentacji Arrheniusa, b) w reprezentacji Motta.

Rysunek 4.20a przedstawia temperaturową zależność członu wzrostu potęgowego przewodnictwa wysokoczęstotliwościowego A (por. podrozdz. 2.3.4). Dolna krzywa odpowiada szkłu NaFePO_4 , górna nanokompozytowi (otrzymanemu ciśnieniem HPHT). Zależnie od temperatury, można zaobserwować znaczny wzrost tej wartości (od 1 do 3 rzędów wielkości). W przypadku szkła można wyróżnić dwa zakresy: odpowiadający hoppingowi wspomaganemu fononami (w wyższych temperaturach) oraz hoppingowi zmiennozasięgowemu (w niższych

temperaturach). Wysokoczęstotliwościowa energia aktywacji w wysokich temperaturach wynosi $E_{AC} = 0,40$ eV. Jest to (w granicach niepewności) zgodne z wartością 0,37 eV wynikającą z empirycznej zależności (2.23) [89–95] dla wartości $n = 0,4$ (rys. 4.19 i stałoprądowej energii aktywacji $E_{DC} = 0,57$ eV (por. podrozdz. 4.6.1). Należy zauważyć, że wysokoczęstotliwościowa energia aktywacji jest niższa niż energia aktywacji wyznaczona z pomiarów stałoprądowych. Przyczyną tego jest najwyraźniej fakt, że E_{DC} opisuje transport dalekozasięgowy obejmujący cały ciąg przeskoków przez bariery potencjału (Efektywny przeskok przez wiele barier), natomiast E_{AC} charakteryzuje lokalny przeskok z węzła do sąsiedniego węzła.

Temperaturowa zależność wielkości A nanokompozytu jest bardziej skomplikowana na skutek obecności dwóch faz nanokrystalicznych. W temperaturach powyżej zakresu zdominowanego przez hopping zmiennozasięgowy (w tym przypadku powyżej -25°C) dominuje hopping wspomagany fononami. Energia aktywacji wysokoczęstotliwościowej E_{AC} w tym zakresie wynosi 0,18 eV, co w granicach niepewności jest zgodne z obliczoną wartością 0,20 eV dla wartości $n = 0,5$ (rys. 4.19) i $E_{DC} = 0,41$ eV (por. podrozdz. 4.6.1). Można zauważyć, że zależność A nie przebiega gładko w zakresie $60 - 200^{\circ}\text{C}$. Wynika to z heterogenicznej natury nanokompozytu (dwie nanofazy o różnych rozmiarach krystalitów) i różnych odpowiedzi elektronów (polaronów) i jonów na sygnał wysokoczęstotliwościowy. Wygląda na to, że w wyższych temperaturach transport jonów sodu zaczyna dominować (por. podrozdz. 4.6.1). Efektywna energia aktywacji tego procesu jest wysoka, ze względu na sztywną sieć granic międzyziarnowych oraz niską mobilność jonów. W obydwu przypadkach (szkło i nanokompozyt) można dopasować model hoppingu zmiennozasięgowego. Rysunek 4.20b przedstawia parametr A w funkcji $T^{-0,25}$, a widoczna na nim liniowa zależność potwierdza mechanizm hoppingu zmiennozasięgowego [126, 127]. Z faktu, że prosta opisująca nanokompozyt ma większe nachylenie wynika wniosek, że ciśnieniowanie HPHT zwiększa gęstość obsadzenia stanów elektronowych na poziomie Fermiego (por. wzór (2.8)).

4.7 Wnioski

Zastosowana w niniejszej pracy obróbka ciśnieniowo-termiczna szkła sodowo-żelazowo-fosforanowego o nominalnym składzie NaFePO_4 prowadzi do nanokompozytu złożonego z elektrochemicznie aktywnych faz alluaudytu (55%) oraz NASICON-u (45 %). Średnie rozmiary ziaren krystalicznych tych faz wynoszą odpowiednio 42 i 91 nm. Stałoprądowa przewodność elektryczna nanokompozytu jest około 100 razy większa od przewodności początkowego szkła. Zostało to zinterpretowane jako rezultat indukowanego ciśnieniem zmniejszenia odległości między centrami hoppingu elektronowego $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Badane szkła i kompozyty wykazują mieszane przewodnictwo elektronowo-jonowe, co wyraźnie widać w widmach urojonej części modułu dielektrycznego M'' .

W temperaturze pokojowej czasy relaksacji związane z transportem elektronów i jonów w szkłe wynoszą odpowiednio 1,3 ms oraz 15,1 ms. W nanokompozycie powstałym z ciśnieniowanego szkła czasy te ulegają skróceniu do 210 ns i 4,4 μs .

Przyczyną jest redukcja odległości między centrami hoppingu elektronowego lub jonowego.

Przeprowadzone badania zmiennoprądowej przewodności AC, wykazały jej wzrost pod wpływem ciśnienia, podobnie jak to było w przypadku stałoprądowej przewodności DC. Również po wpływie ciśnienia zmalała energia aktywacji przewodnictwa nośników prądu. Mniejsze wartości energii aktywacji AC w porównaniu energiami aktywacji DC wyjaśniono faktem, że pierwsza z tych energii opisuje transport lokalny (przeskok z węzła do węzła), a druga – transport dalekozasięgowy (przeskoki przez ciąg lokalnych barier potencjału).

5 Nanokompozyty z formowanych pod ciśnieniem szkieł bizmutowo-glinowo-krzemianowych – potencjalne materiały elektrolityczne

5.1 Synteza szkieł

W celu otrzymania szklistego materiału wygodnego do dalszego ciśnieniowania, ponownie użyto z metody *melt-quenching*. 10 gramów $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ rozdrobniono w moździerz agatowym i umieszczono w tyglu ceramicznym firmy VWR typu 459-0211 (Rys. 5.1a). Tygiel włożono do pieca elektrycznego, który podgrzano do 1373 K, czyli znacząco powyżej temperatury topnienia $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (1098 K). Wsad tygla przetrzymano w tej temperaturze przez 30 minut. Następnie ciekły tlenek bizmutu wylano na stalową płytę (o temperaturze pokojowej) i przykryto drugą stalową płytką. Gwałtowne schłodzenie cieczy spowodowało zeszklenie materiału, mimo że Bi_2O_3 nie jest dobrym tlenkiem szkłotwórczym. Podobna preparatyka z użyciem tygla platynowego nie skutkowała otrzymaniem szkła [45, 68].

Wcześniejsze prace prowadzone w Zakładzie Joniki Ciała Stałego WF PW wykazały, że kluczowe znaczenie przy otrzymywaniu szkła ma tygiel ceramiczny [69, 128]. W składzie chemicznym stosowanych tygli są różne tlenki, a głównie SiO_2 oraz Al_2O_3 , które są tlenkami szkłotwórczymi. W czasie wytopu, w temperaturze 1373 K, tlenki te dyfundują do stopionej próbki, tworząc układ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, w którym możliwe jest powstanie szkła.

Stopiony i przetrzymany w ceramicznym tyglu tlenek bizmutu wchłania z tygla tlenek krzemu oraz tlenek glinu, które stanowią dodatki szkłotwórcze [69]. Otrzymywane w ten sposób szkło zawiera (powtarzalnie) domieszki szklistego tlenku glinu i tlenku krzemu pochodzące z ceramicznego tygla. Zawartością tych domieszek można sterować, poprzez dobór czasu wygrzewania w tyglu, wydłużenie tego etapu powoduje wzrost zawartości dwóch tyglopochodnych domieszek. Układ potrójny $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ otrzymany przez trzydziestominutowe wygrzewanie zawiera (w stosunku atomowym względem atomów bizmutu) 0,35 atomów glinu oraz 0,40 atomów krzemu, co zostało potwierdzone badaniami EDS (wraz z powtarzalnością metody) [69].



Rysunek 5.1: a) Ceramiczny tygiel wykorzystywany w czasie wytopu próbek Bi_2O_3 , b) próbka szklistego Bi_2O_3 (z widocznymi napyłonymi platynowymi elektrodami na niektórych odłamkach), c) oraz nanokrystalicznego $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Otrzymany materiał wizualnie zidentyfikowano jako szklisty (przezroczysty w zakresie światła widzialnego, zabarwiony na kolor bursztynowy). Spójnie z wcześniej prowadzonymi w Zakładzie badaniami rentgenograficznymi [69], otrzymany materiał jest szkłem układu potrójnego $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. Zawartością domieszek Si oraz Al można sterować poprzez dobór czasu wygrzewania w tyglu. Wydłużenie tego etapu powoduje wzrost koncentracji w próbce. Układ potrójny $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ otrzymany przez trzydziestominutowe wygrzewanie zawiera (w stosunku atomowym względem atomów bizmutu) 0,35 atomów glinu oraz 0,40 atomów krzemu, co zostało potwierdzone badaniami EDS [69].

5.2 Wysokotemperaturowe ciśnieniowanie izostatyczne HPHT

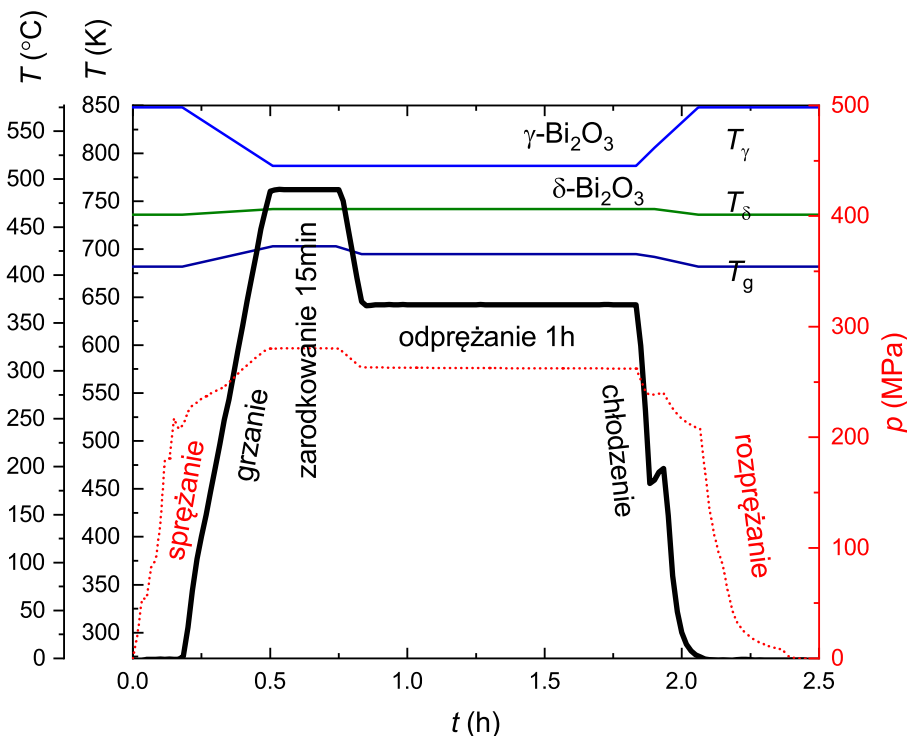
W celu przeprowadzenia procesu HPHT ponownie wykorzystano aparaturę w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN. Szklisty materiał układu potrójnego $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ sproszkowano w tyglu agatowym, a następnie próbki o średniej masie ok. 8 g umieszczono w tyglu grafitowym (aby uniknąć reakcji zachodzących w tyglu porcelanowym). Proces HPHT przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 3.6. Wykorzystano azot jako medium przenoszące ciśnienie (ze względu na brak przesłanek do użycia znacznie kosztowniejszego argonu).

Przeprowadzono pomiary w 5 ciśnieniach: 10 MPa, 250 MPa, 500 MPa, 750 MPa oraz 1 GPa. Ponieważ zgodnie z prawem Charles’a ciśnienie gazu w stałej objętości jest proporcjonalne do temperatury, ciśnienie w czasie pomiaru nie było stałe (przez techniczny brak możliwości kontrolowanego upustu gazu z komory). Dlatego pisząc o ciśnieniu pomiaru będziemy się odnosić do (zaokrąglonego) maksymalnego ciśnienia w danej serii pomiarowej (w przybliżeniu można założyć, że zmiana ciśnienia w całym zakresie pomiarowym wynosi około 30% wartości początkowej). Ponieważ stały pomiar ciśnienia był możliwy, tam gdzie jest

to istotne (przykładowo w diagramie fazowym) podano dokładne wartości zarejestrowanego ciśnienia w komorze.

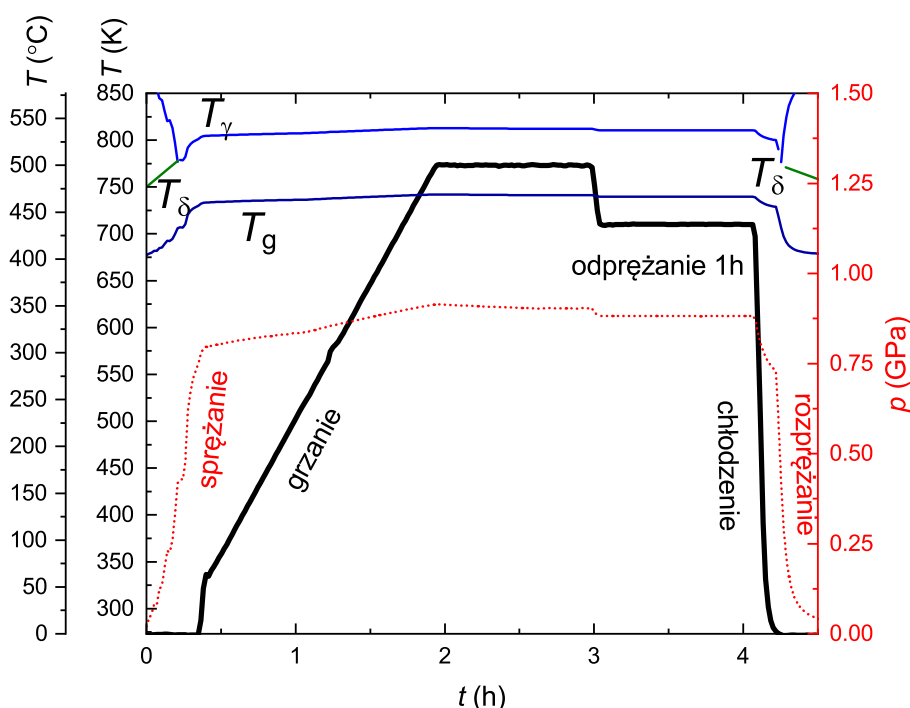
Wyrzewanie prowadzono do wartości temperatur, które nie przekraczają 1073 K, ze względu na topnienie tlenku bizmutu w 1097 K, czego koniecznie należało uniknąć (ze względu na możliwość uszkodzenia aparatury). Dlatego wykonując pierwsze ciśnieniowania (10 MPa oraz 250 MPa) wygrzewanie zakończono przy temperaturze 1049 K (powyżej temperatury przemiany w fazę krystaliczną β - Bi_2O_3). Ponieważ wzrostowi ciśnienia towarzyszy przesunięcie temperatur przemian fazowych ku wyższym wartościom, podniesiono maksymalną temperaturę wysokociśnieniowego wygrzewania do 1073 K dla pomiarów w najwyższych ciśnieniach (500-1000 MPa).

Dysponując wynikami tych pomiarów zastosowano proces ciśnieniowania HPHT na szkle $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. Szkło ściśnięto do 220 MPa. Podgrzano do 500°C (przy czym nastąpiło sprężenie do ok. 270 MPa) i przetrzymano w tych warunkach 15 minut. Następnie wsad schłodzono do ok 375°C (gaz się rozprężył do ok. 260 MPa) i odprężano godzinę. Następnie ochłodzono do temperatury pokojowej i obniżono ciśnienie do atmosferycznego. Przebieg ciśnieniowania przedstawiono na rysunku 5.2.



Rysunek 5.2: Ciśnieniowanie HPHT szkła $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$.

Procedurę ciśnieniowania HPHT zastosowano również dla uprzednio nanokrylizowanej (metodą HT) szkła zawierającego fazę δ - Bi_2O_3 . Materiał ściśnięto do ok. 800 MPa, następnie podgrzano do 500°C (przy czym nastąpiło sprężenie do ok. 900 MPa) i przetrzymano w tych warunkach 1 godzinę. Następnie wsad schłodzo do ok 450°C (czemu towarzyszyło rozprężenie do ok 870 MPa) i przetrzymano kolejną godzinę. Na koniec ochłodzono do temperatury pokojowej i obniżono ciśnienie do atmosferycznego. Przebieg ciśnieniowania przedstawiono na rysunku 5.3.



Rysunek 5.3: Ciśnieniowanie HPHT δ - Bi_2O_3 otrzymanego metodą HT.

5.3 DTA - wyniki i interpretacja

Po otrzymaniu szkła potrójnego Bi_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 przystąpiono do pomiarów analizy termicznej. Aby ograniczyć wpływ bezwładności cieplnej w aparaturze wysokociśnieniowej pomiary wykonano z szybkością grzania 5 K/min.

Na wykresie 5.4 przedstawione są termogramy parametryzowane ciśnieniem. Dla ciśnienia atmosferycznego widoczne są cztery charakterystyczne przemiany: przejście szkliste i trzy piki krystalizacji - dwa bardzo wyraźne i jeden szczątkowy, rozciągnięty (oznaczony T_γ). Jeżeli skonfrontujemy to z uprzednio prowadzonymi badaniami T. Pietrzaka [69] można przyjąć, że są to kolejno: krystalizacja regularnej fazy delta, krystalizacja metastabilnej fazy

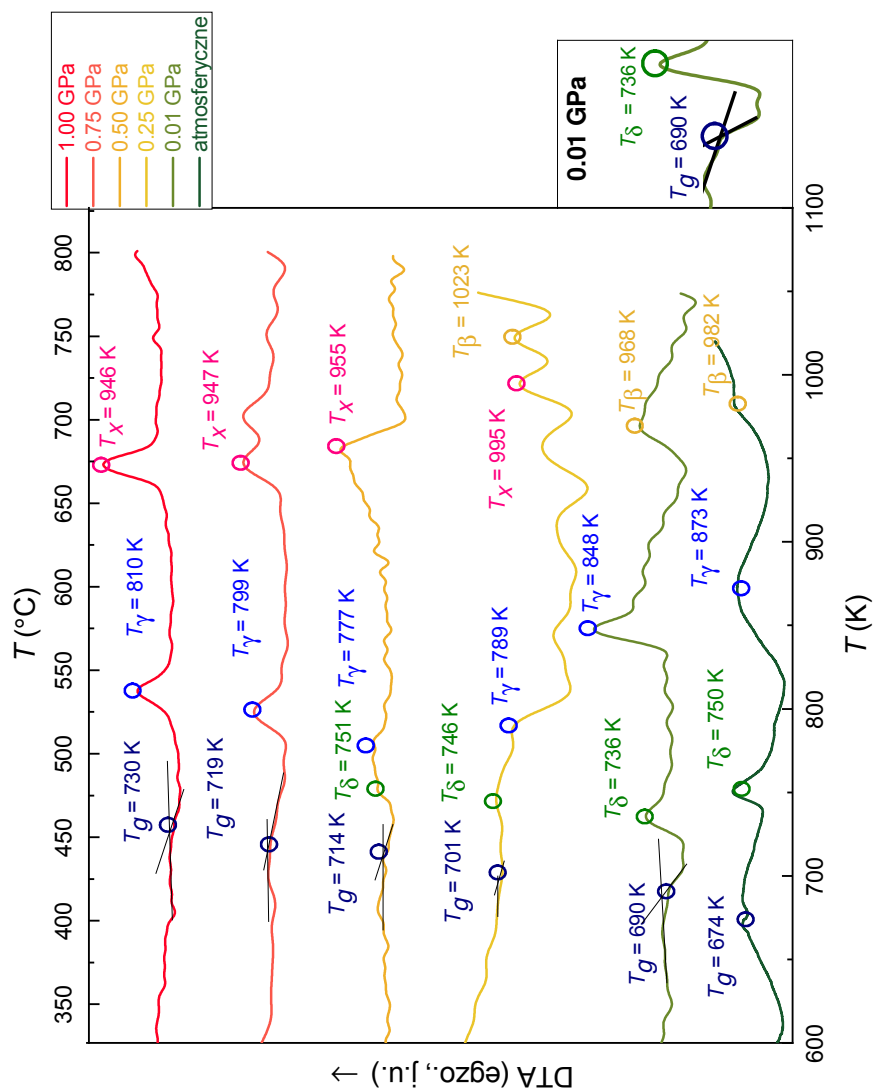
gamma oraz krystalizacja fazy beta. W badaniach prof. Pietrzaka obserwowalny jest stopniowy zanik krystalizacji fazy gamma (skorelowany z wydłużeniem czasu wygrzewania materiału w tyglu), jednakże nawet dla maksymalnego czasu wygrzewania widoczny jest śladowy pik. Rozciągnięcie (i spłaszczenie) tego piku można wiązać z metastabilnym charakterem fazy gamma i ponowną rekrytalizacją fazy delta.

Tabela 5.1: Temperatuty obserwowanych przemian w szkłe układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ w zależności od przyłożonego ciśnienia. Oznaczenia: T_g – przejście szkliste, T_δ – krystalizacja fazy δ , T_γ – krystalizacja fazy γ , T_β – krystalizacja fazy β , T_x – krystalizacja Bi_2SiO_5 . [129]

Ciśnienie nominalne [MPa]	T_g [K]	T_δ [K]	T_γ [K]	T_x [K]	T_β [K]
0,1 (atmosferyczne)	674	750	873	-	982
10	690	736	848	-	968
250	701	746	789	905	1023
500	714	751	777	955	-
750	719	-	799	947	-
1000	730	-	810	946	-

Pozostałe serie przedstawiają termogramy w podwyższonych ciśnieniach: 10 MPa, 250 MPa, 500 MPa, 750 MPa oraz 1000 MPa. Pomiar, który wykonano pod ciśnieniem 10 MPa w zasadzie jest porównywalny z pomiarem odniesienia wykonanym pod ciśnieniem atmosferycznym (obserwowalne jest przejście szkliste oraz trzy piki krystalizacji). Różni się jednak wyraźniejszym pikiem krystalizacji fazy delta oraz przesunięciami maksimów pików (względem pomiaru odniesienia). Dalszemu zwiększaniu ciśnienia towarzyszy pojawienie się dodatkowego piku krystalizacji w wysokich temperaturach, który (na podstawie pomiarów XRD *ex situ*) przypisano do krystalizacji ferroelektrycznego związku Bi_2SiO_5 zachodzącego na skutek wbudowywania atomów krzemu ze szklatego tlenku krzemu do struktury krystalicznego tlenku bizmutu.

Dalszemu zwiększaniu ciśnienia towarzyszy przesunięcie piku krystalizacji fazy beta poza zakres pomiarowy (w 500 MPa) oraz stopniowy zanik zjawiska krystalizacji fazy δ . Powyżej 500 MPa piku pochodzącego od krystalizacji fazy δ nie obserwuje się już.



Rysunek 5.4: Seria parametryzowanych ciśnieniem termogramów szkła układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$.

Rysunek obok przedstawia sposób wyznaczania temperatury przejścia szklстого.

Oznaczenia: T_g – przejście szklste, T_δ – krystalizacja fazy δ , T_γ – krystalizacja fazy γ , T_β – krystalizacja fazy β , T_x – krystalizacja Bi_2SiO_5 [129].

5.4 XRD - wyniki i interpretacja

Świeżo zestalony układ potrójny $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ jest w pełni amorficzny, co wynika z dyfraktogramu rentgenowskiego - widoczne jest jedynie typowe amorficzne halo. Szkło ogrzane w warunkach ciśnienia atmosferycznego do temperatury 870 – 903 K krystalizuje w postaci nanoziaren regularnej fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Do eksperymentalnych dyfraktogramów (położeń i intensywności pików dyfrakcyjnych) dopasowano strukturę sklasyfikowaną w bazie ICDD pod numerem 04-015-0028, czyli $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Z zastosowania wzoru Scherrera wyliczono rozmiary krystalitu między 15 a 35 nm (35 dla pików o najwyższym natężeniu $2\Theta=27,88819^\circ$).

Po wygrzewaniu pod podwyższonym ciśnieniem próbki wykazują różnorodne dyfraktogramy podczas pomiaru pod ciśnieniem atmosferycznym.

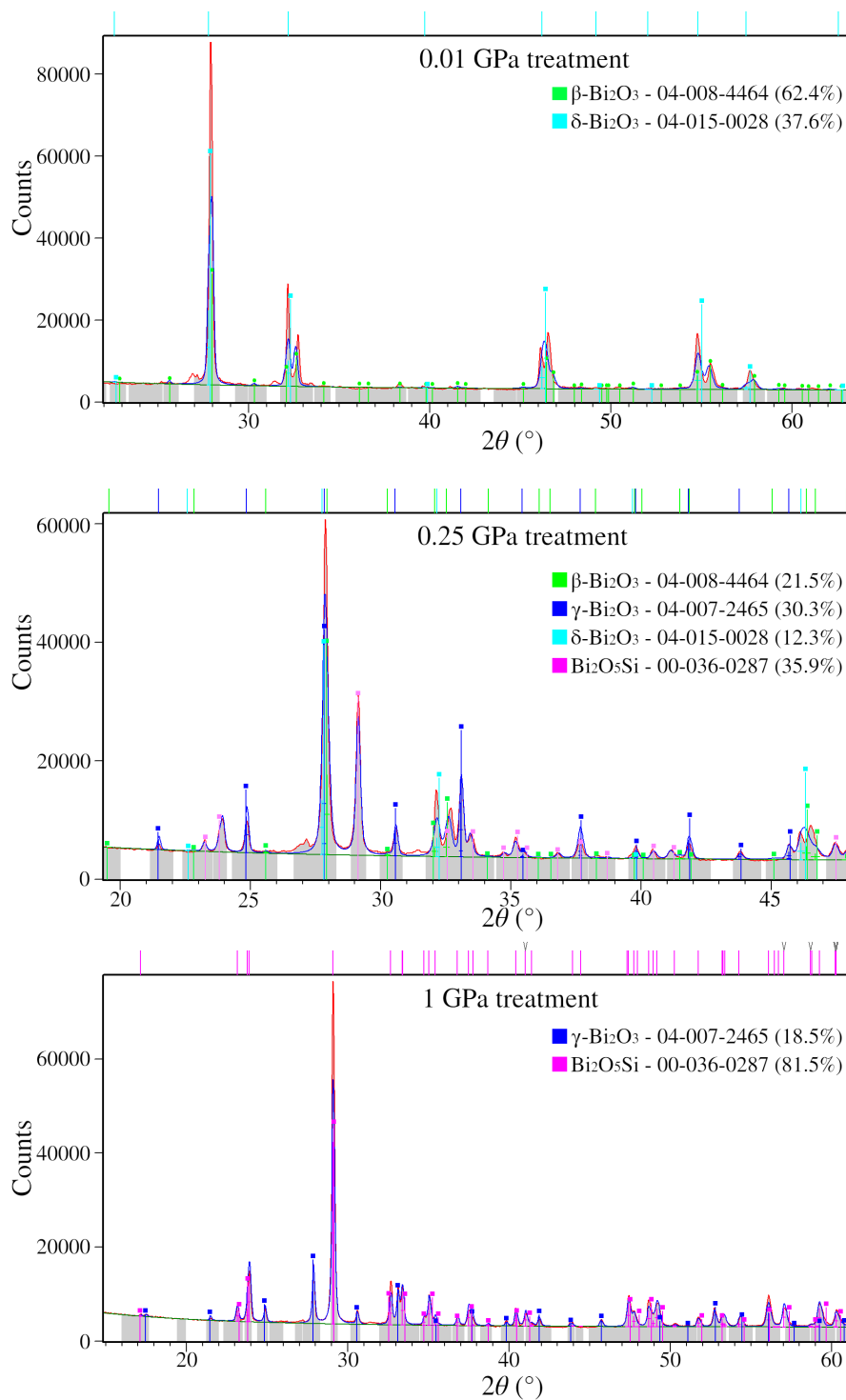
W próbce wygrzanej pod ciśnieniem 10 MPa zaobserwować można dwie fazy krystaliczne: $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ oraz $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, co jest efektem niecałkowitej przemiany fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ w $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (przemiana zachodzi w 968 K, ale ze względu na szybkość grzania i brak przetrzymania w wysokiej temperaturze, nie zachodzi ona całkowicie).

Na dyfraktogramie próbki wygrzewanej pod ciśnieniem 250 MPa można zidentyfikować cztery fazy: $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ oraz Bi_2SiO_5 .

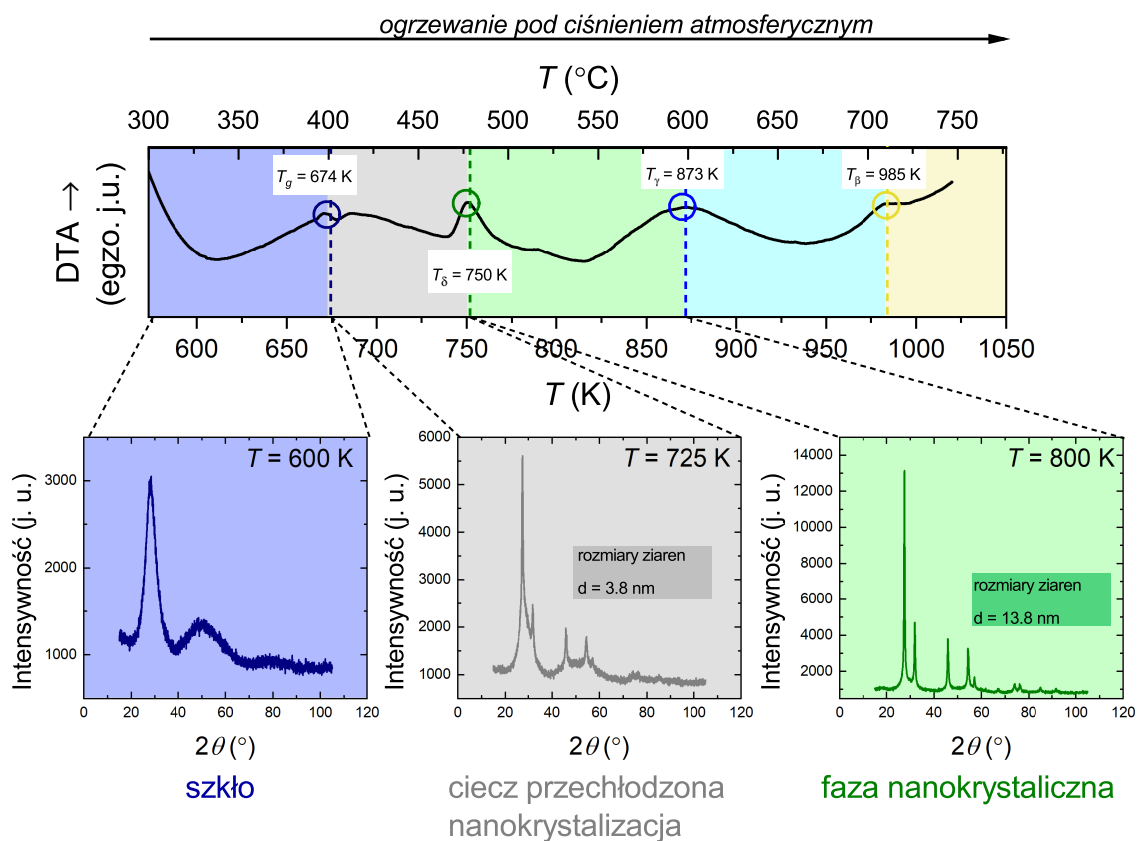
Tabela 5.2: Właściwości strukturalne rozpoznanych faz krystalicznych Bi_2O_3 i Bi_2SiO_5 .

faza	identyfikator JCPDS ICDD [11]	struktura	grupa przestrzenna	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	β [°]	ρ [g · cm ⁻³]
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	04-003-2034	jednoskośna	$P2_1/c$	5,8444	8,1574	7,5032	112,97	9,374
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	04-008-4464	tetragonalna	$P4_21c$	7,741	—	5,634	90	9,284
$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	04-007-2465	bcc	$I23$	10,2501	—	—	90	9,066
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	04-015-0028	fcc	$Fm\bar{3}m$	5,6549	—	—	90	9,175
HT- Bi_2SiO_5	04-019-9380	jednoskośna	$C1c1$	15,1193(1)	5,4435	5,2892	90,0695	8,027
LT- Bi_2SiO_5	00-036-0287	ortotombowa	$Ccm21$	5,477	15,217	5,325	90	7,873

Przy najwyższych ciśnieniach (500 MPa, 750 MPa i 1 GPa) na dyfraktogramach widoczne są już tylko dwie fazy krystaliczne: $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ oraz Bi_2SiO_5 z rosnącym procentowym udziałem fazy zawierającej wbudowany krzem. Można postulować, że przemiana do metastabilnej fazy $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ jest krokiem pośrednim w przemianie do faz $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ oraz Bi_2SiO_5 , a rosnące ciśnienie jest czynnikiem promującym wbudowywanie krzemu do struktury krystalicznej. Logicznym uzasadnieniem dla tej hipotezy jest obecność wakancji tlenowych (25% w strukturze $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ oraz 20% w strukturze $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$). Wysokie ciśnienie powoduje wbudowanie atomów tlenu w miejsce wakancji, co jednocześnie wiąże się z wbudowaniem atomów krzemu (do stabilnej struktury Bi_2SiO_5).



Rysunek 5.5: Identyfikacja faz krystalicznych w wybranych próbkach Bi_2O_3 po wygrzewaniu pod ciśnieniem [129].

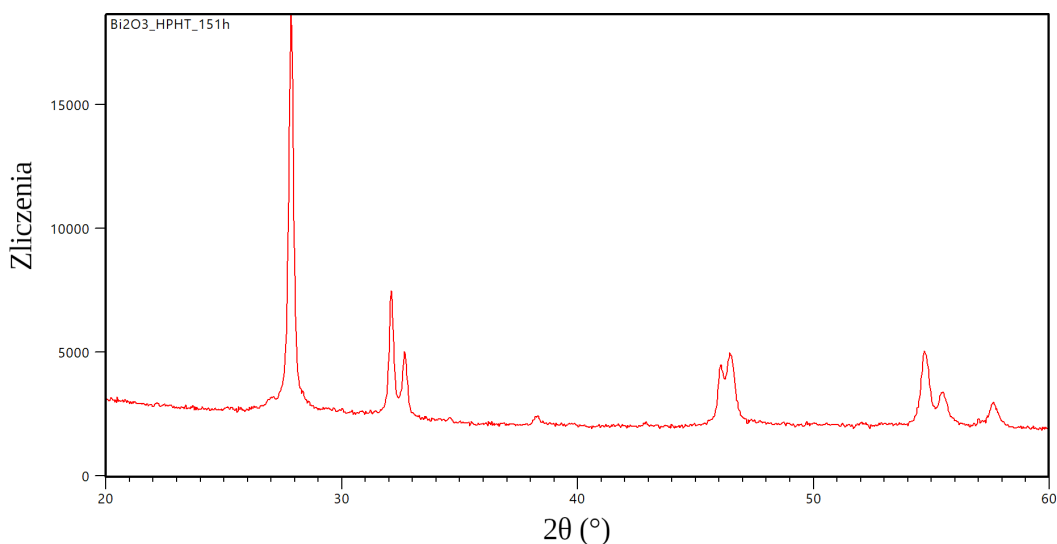


Rysunek 5.6: Obserwacja wzrostu fazy δ - Bi_2O_3 w podgrzewanym szkłe (ciśnienie atmosferyczne) [129].

Tabela 5.3: Zawartość faz krystalicznych (w nawiasach rozmiary ziaren) w próbkach szkła potrójnego po przeprowadzeniu pomiarów HPTA pod różnymi ciśnieniami.

Faza/struktura (identyfikator ICCD [11])	10 MPa	250 MPa	500 MPa	750 MPa	1000 MPa
β - Bi_2O_3 (ICCD 04-008-4464)	63,3 % (44,1 nm)	21,4 % (41,4 nm)	0%	0%	0%
γ - Bi_2O_3 (ICCD 04-007-2465)	0 %	30,4% (84,9 nm)	38,8% (52,3 nm)	24,9% (57,2 nm)	18,5% (62,8 nm)
δ - Bi_2O_3 (ICCD 04-015-0028)	36,7% (51,9 nm)	12,3% (25,1 nm)	0%	0%	0%
LT- Bi_2SiO_5 (ICCD 00-036-0287)	0 %	35,9% (54,6 nm)	61,2% (47,0 nm)	75,1% (49,0 nm)	81,5% (51,9 nm)

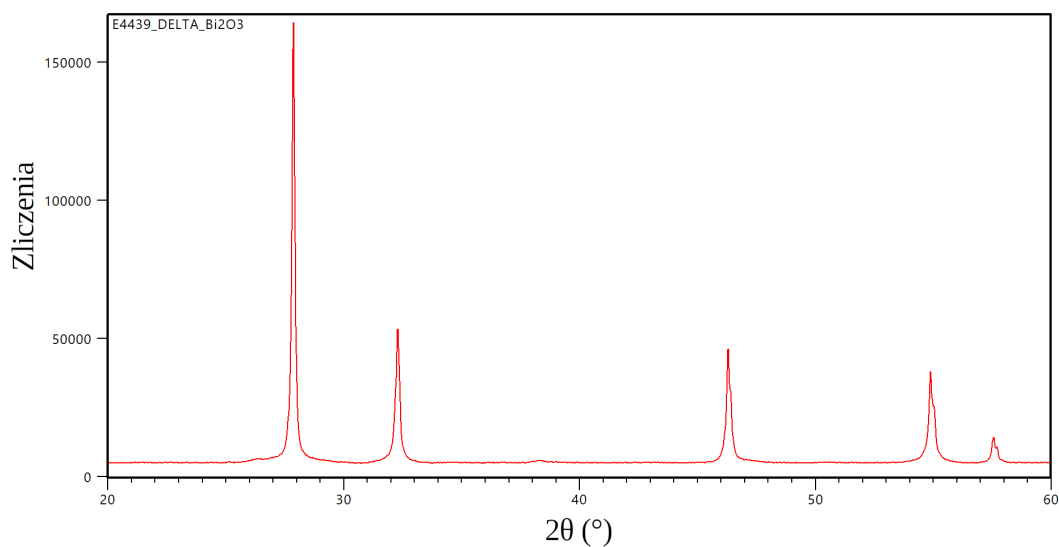
Na podstawie obecności (lub ich braku) poszczególnych faz krystalicznych określono charakter przemian zachodzących w czasie procesu wygrzewania (por. rozdz. 5.3), co pozwoliło na zaproponowanie pseudodiagramu fazowego (por. rozdz. 5.6).



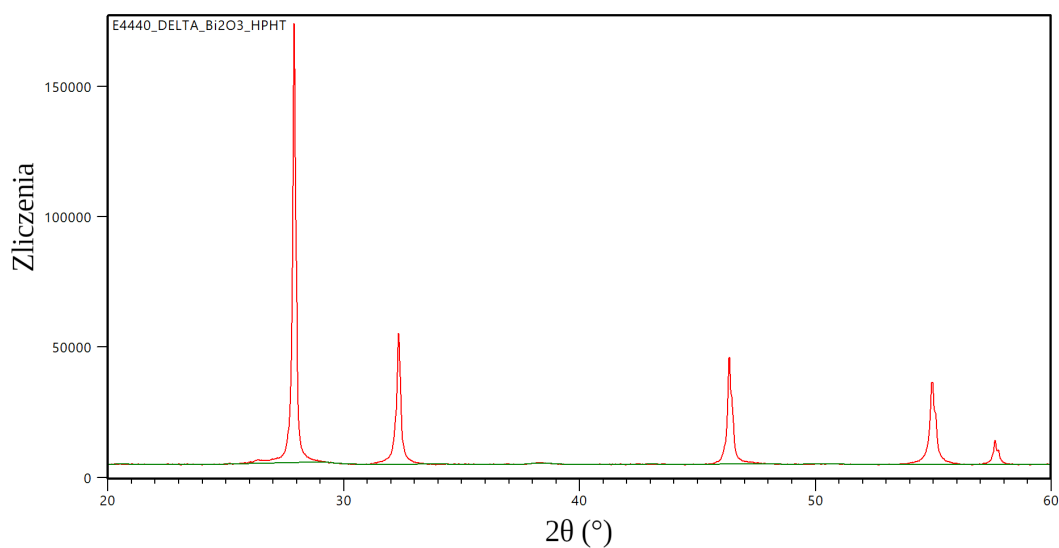
Rysunek 5.7: Dyfraktogram szkła poddanego procesowi HPHT.

Wykonano pomiar XRD (rys. 5.7) próbki szkła $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ poddanego ciśnieniowaniu HPHT (por. podrozdz. 5.2, rys. 5.2) i następnie wygrzanego podczas pomiaru spektroskopii impedancyjnej (por. rozdz. 5.7.1). Oprócz refleksów o położeniach i proporcjach typowych dla fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ widoczne są dodatkowe refleksy pochodzące albo od fazy $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, albo $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Położenia tych nadmiarowych refleksów (razem z refleksami pochodzącymi od fazy δ) uniemożliwiły jednoznaczne wskazanie dodatkowej, niepożądanej fazy.

Wykonano pomiar XRD próbki nanokrystalicznej fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ otrzymanej metodą termicznej nanokrystalizacji HT. Położenia wykrytych refleksów i proporcje między nimi (rys. 5.8a) były zgodne z literaturą (baza danych ICDD 04-015-0028 [11], wcześniejsze prace z Zakładu [68, 69, 128]). Z kształtu 4 refleksów o największej intensywności wyznaczono przy pomocy wzoru Scherrera rozmiary krystalitów. Otrzymane wartości: 95,2 nm, 65,8, nm 48,4 nm i 36,0 nm. Po uśrednieniu (61,3 nm) charakteryzował je istotny rozrzut 44,5 nm.



(a)



(b)

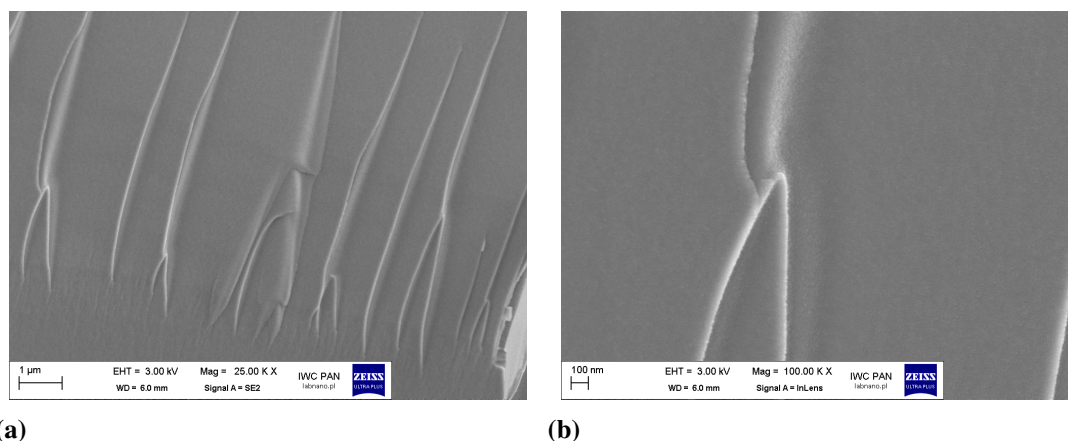
Rysunek 5.8: Dyfraktogramy δ - Bi_2O_3 a) przed HPHT, b) po HPHT.

Analogiczny pomiar przeprowadzono na próbce nanokrystalicznej fazy δ - Bi_2O_3 poddanej procesowi HPHT (por. rozdział 5.2, rys. 5.3). Wzajemne położenia i wzajemne proporcje refleksów pozostały bez zmian (nadal jest to faza δ), absolutne położenia refleksów zmieniły się o 0,03–0,05°. Ponownie dla 4 refleksów o największej intensywności wyznaczono rozmiar krystalitów. Otrzymano zbliżone do poprzedniej próbki, acz nieco większe wartości: 100,1 nm,

66,4 nm, 47,7 nm, 34,2 nm. Po uśrednieniu (62,1 nm) charakteryzował je jeszcze większy rozrzut 49,5 nm.

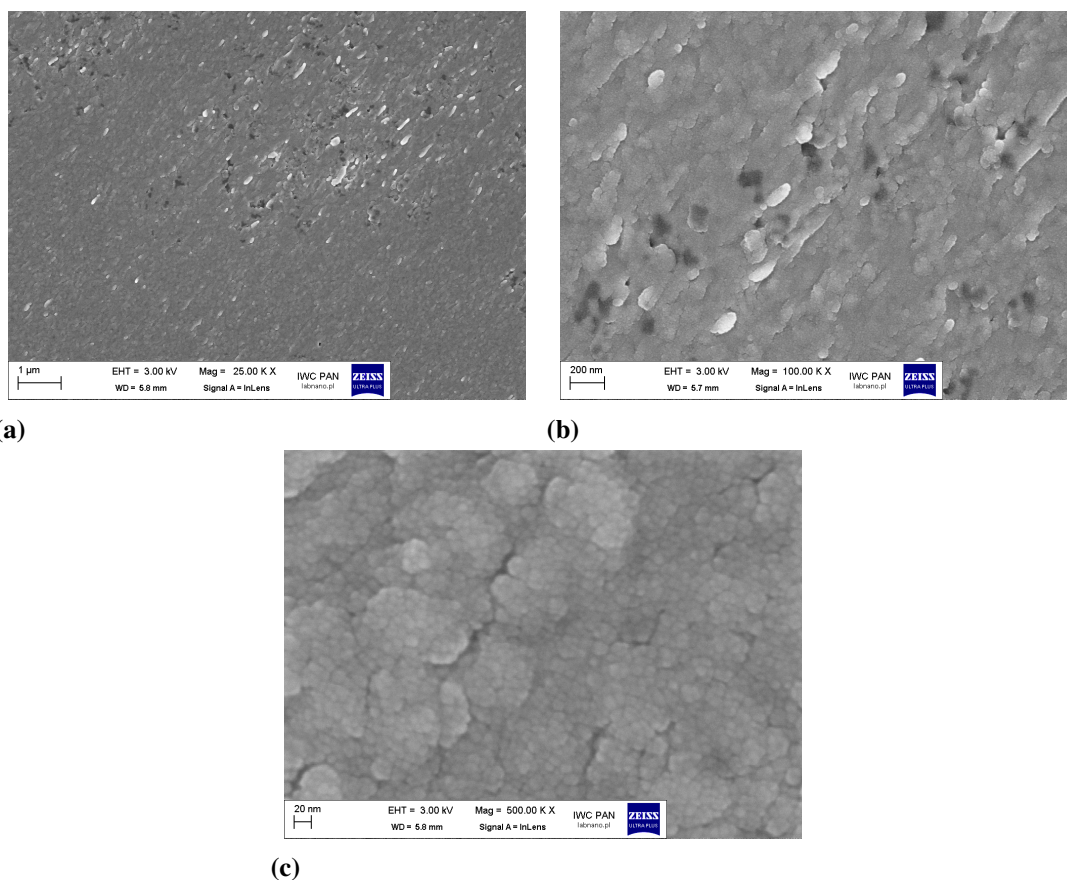
Korzystając z wzoru Bragga (por. rozdział 2.1) wyznaczono rozmiary komórek elementarnych obydwu próbek (obliczono jako średnią dla 4 najbardziej znaczących refleksów). Obliczono je również przy pomocy programu HighScore. Przed obróbką HPHT stała sieć wynosi 5,5428(11) Å (5,5421 Å według programu HighScore). Po obróbce HPHT stała sieć wynosi 5,5364(19) Å (5,5379 Å według programu HighScore). Można zauważyć, że izostatyczne ściskanie HPHT poskutkowało nieznacznym zmniejszeniem stałej sieci (co jest dość intuicyjne).

5.5 Mikrostruktura



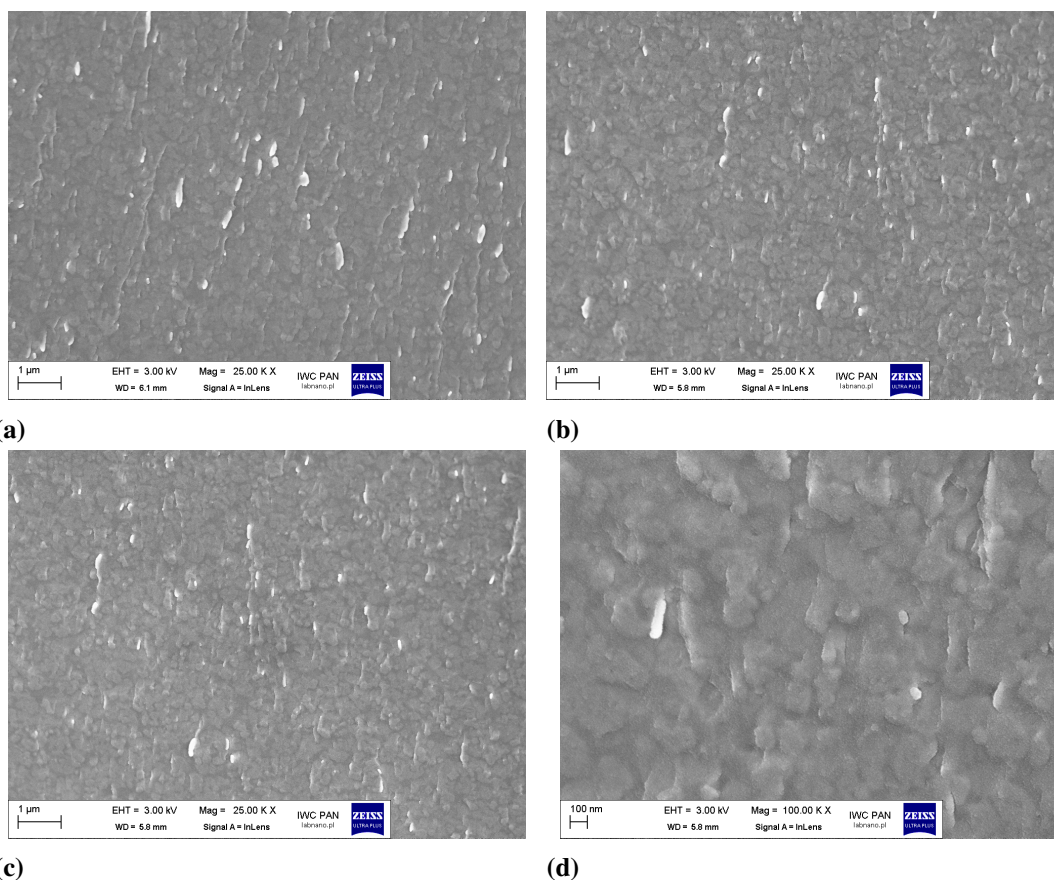
Rysunek 5.9: Obrazowania SEM szkła na bazie Bi_2O_3 . Powiększenia: a) 25 tysięcy, b) 100 tysięcy.

Przedstawione na rys. 5.9 obrazy SEM szkieł $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, wykazują typową dla materiałów amorficznych jedność (jak pominąć rysy i powierzchniowe pęknięcia). Jak napisano wcześniej, po ogrzaniu tych szkieł do temperatury 630°C (903 K) zachodzi termiczna nanokrystalizacja, polegająca na wydzieleniu się fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (w wyższych temperaturach powstają kolejno fazy γ i β).



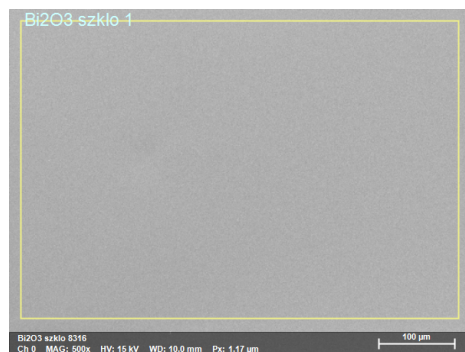
Rysunek 5.10: Obrazowania SEM nanokompozytu zawierającego ziarna δ - Bi_2O_3 . Powiększenia: a) 25 tysięcy, b) 100 tysięcy, c) 500 tysięcy.

Obrazowania SEM kompozytu zawierającego nanokrystaliczną fazę δ - Bi_2O_3 ukazały strukturę złożoną z ziaren o średnicach z zakresu 30-200 nm (rys. 5.10). Na najsilniejszych zbliżeniach (rys. 5.10c) można zaobserwować na powierzchni nano-ziarna o rozmiarach rzędu 2-5 nm, należy jednak uznać, że jest to efekt pochodzący z napyłonego grafitu.

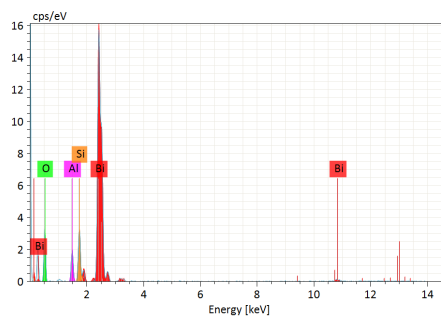


Rysunek 5.11: Obrazowanie SEM nanokompozytów z fazą $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ poddanych ciśnieniowaniu HPHT. Powiększenia: a) b) c) 25 tysięcy, d) 100 tysięcy.

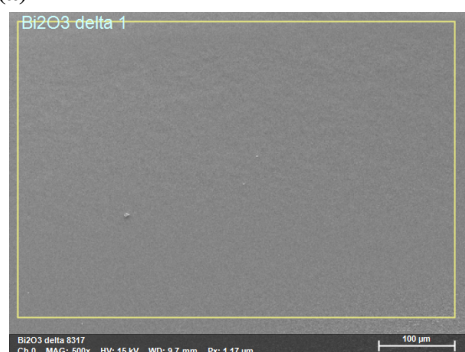
Obrazowania SEM kompozytów zawierających nanokrystaliczną fazę $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ poddaną działaniu wysokiego ciśnienia ukazały strukturę złożoną z ziaren o średnicach z zakresu 30-200 nm (rys. 5.11). Interesującym jest, że można zaobserwować większy rozrzut wielkości ziaren o bardziej anizotropowych kształtach przy jednoczesnym zwiększeniu odległości między ziarnami (przed ciśnieniowaniem znaczna część ziaren się stykała, po ciśnieniowaniu już nie).



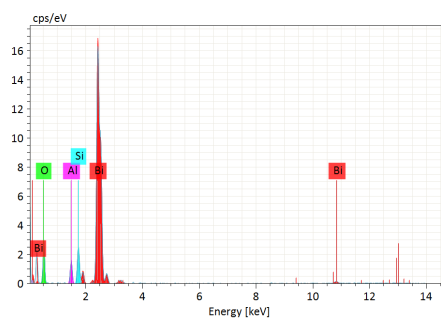
(a)



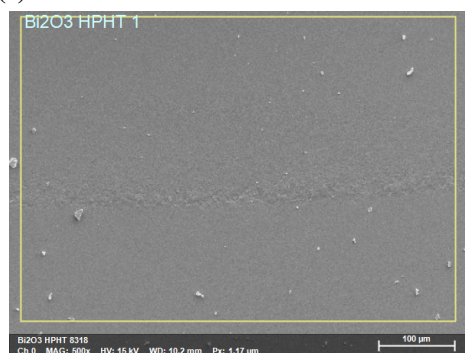
(b)



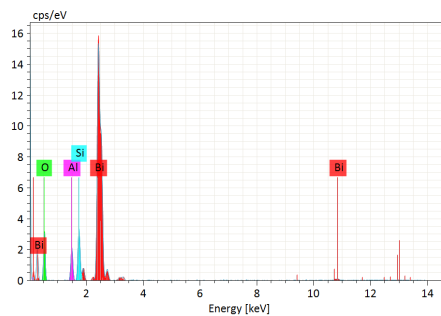
(c)



(d)



(e)



(f)

Rysunek 5.12: Obrazowanie SEM i odpowiadające mu widma EDX: a) b) szkło $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, c) d) szkło po krystalizacji HT oraz e) f) szkło po krystalizacji HT i obróbce HPHT.

W celu przeprowadzenia analizy EDX wykonano obrazowania SEM na dużych obszarach próbki (rys. 5.12). Obecność węgla w rejestrowanych widmach wynika z napyłonego na próbki grafitu. Obrazy SEM (5.12c i 5.12e) nie pokazują istotnych szczegółów mikrostruktury ze względu na małe powiększenie (obejmujące duże obszary próbki).

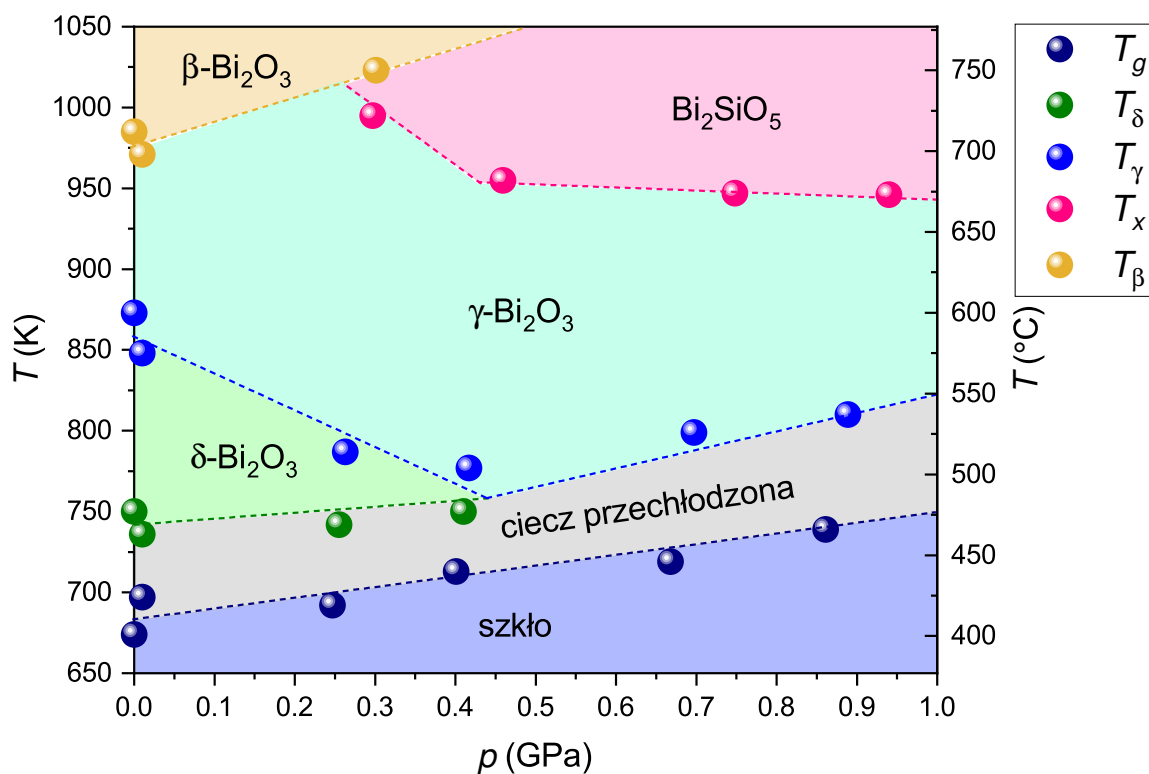
Tabela 5.4: Wyznaczona metodą EDX unormowana zawartość pierwiastków (procenty atomowe i masowe) w badanych szklach $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ oraz nanokompozytach zawierających $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ przed oraz po ciśnieniowaniu HPHT.

Pierwiastek	Atomy [%]	Masa [%]	Atomy [%]	Masa [%]	Atomy [%]	Masa [%]
Próbka	Szkło	Szkło	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (HPHT)	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (HPHT)
Tlen	51,34	10,98	50,21	9,81	50,11	10,72
Bizmut	29,29	81,85	33,15	84,57	29,22	81,64
Glin	7,52	2,71	6,68	2,20	8,33	3,00
Krzem	11,86	4,45	9,97	3,42	12,34	4,63

Interesującym jest, że podczas nanokrystalizacji szkła Bi_2O_3 do fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ zwiększa się procentowy udział bizmutu wewnątrz próbki kosztem krzemu oraz glinu. Jednocześnie ciśnieniowanie HPHT powoduje (w przybliżeniu) powrót do stanu sprzed nanokrystalizacji. Można się zastanowić czy podczas wyrzewanania izolujące tlenki krzemu oraz glinu są wypychane na powierzchnię próbki w czasie gdy ciśnieniowanie ponownie wprowadza je do wnętrza struktury.

5.6 Mapa przemian fazowych przy ustalonym składzie chemicznym

Konfrontując wyniki pomiarów termicznych (por. rozdział 5.3) z parametrami strukturalnymi, w szczególności zawartością faz krystalicznych w materiale poddanym działaniu wysokiego ciśnienia (por. rozdział 5.4) możliwe jest zaproponowanie pseudodiagramu fazowego p - T (rys. 5.13) dla szkła układu potrójnego Bi_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 o stosunkach atomowych 0,35 Al:Bi oraz 0,40 Si:Bi. Użyto tu terminu „pseudodiagram fazowy” dla podkreślenia faktu, że ze względu na zależność od składu chemicznego, nie jest to klasyczny diagram fazowy p - T . Alternatywnym terminem może być „mapa przemian fazowych przy ustalonym składzie chemicznym”.



Rysunek 5.13: Mapa przemian fazowych (P - T) dla szkła układu Bi_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 wyznaczona do 1 GPa [129].

Nieznaczne różnice między zachowaniem materiału pod ciśnieniem atmosferycznym oraz ciśnieniem 10 MPa wynikają z różnic w metodach eksperymentalnych DTA oraz HPTA, w szczególności z różnicy między masami próbek (ok 20 mg dla DTA, około 5 g dla HPTA) oraz brakiem próbki odniesienia w metodzie HPTA. W całym zakresie pomiarowym można obserwować tendencję wzrostową dla temperatury przejścia szklistego (T_g) wraz ze wzrostem

ciśnienia. Poniżej ciśnienia 500 MPa obserwować można stopniowy wzrost temperatury krystalizacji fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (T_δ) oraz $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (T_β), co jest dość typowym zachowaniem dla większości materiałów [75]. Jednakże, w tym zakresie ciśnień, obserwowalna jest przeciwna zależność dla temperatury krystalizacji $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (T_γ). Logicznym uzasadnieniem jest niższy procent wakancji tlenowych w strukturze $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ niż w $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. W warunkach podwyższonego ciśnienia międzyziarnowe jony atomy tlenu z więźby szklistej mogą wnikać do ziaren krystalicznych, co ogranicza stabilność fazy o większym udziale wakancji.

Wraz z dalszym wzrostem ciśnienia (powyżej 500 MPa) całkowicie zanika krystalizacja fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ na rzecz fazy $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, na skutek efektywnego zrównania temperatur krystalizacji obu faz. Następnie, wraz z dalszym wzrostem ciśnienia krystalizacja fazy $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ przesuwana się (zgodnie z tendencją) ku wyższym temperaturom (stanowiąc niejako przedłużenie krzywej aproksymującej dotychczasową tendencję krystalizacji fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$).

Jednocześnie, wraz ze wzrostem ciśnienia (powyżej 250 MPa przy którym po raz pierwszy obserwowalna jest krystalizacja tej fazy) maleje temperatura krystalizacji zawierającej krzem fazy Bi_2SiO_5 (T_x). Jak już wspomniano w rozdziale 5.4, wynika to z (wymuszanego ciśnieniem) wbudowywania tlenu (i krzememu) z tlenku krzemu zawartego w więźbie szklistej w wakancje tlenowe istniejącej struktury tlenku bizmutu.

Można założyć, że temperatura wszystkich przemian wzrasta w funkcji ciśnienia, z zastrzeżeniem, że przemiany prowadzące do powstania faz o niższej zawartości wakancji w swojej strukturze przeciwdziałają temu zjawisku (z gasnącym efektem).

Z mapy przedstawionej na rys. 5.13 wynika, że krzem tworzy związek chemiczny z tlenkiem bizmutu ale dopiero przy ciśnieniu wyższym od 250 MPa i temperaturze przekraczającej 950 K. Przeczy to jednej z wcześniejszych hipotez, że jony Si^{4+} są odpowiedzialne za stabilizację nanokrystalicznej fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ w temperaturze pokojowej. Stabilizacja ta jest tym bardziej mało prawdopodobna, że promień jonu Si^{4+} jest znacznie mniejszy niż promień jonu Bi^{3+} , co jest źródłem niedopasowania geometrycznego w krystalicznej strukturze δ [45]. Zidentyfikowany rentgenograficznie związek Bi_2SiO_5 wykazuje strukturę ortorombową [11, 130] i posiada właściwości ferroelektryczne (temperaturą Curie 663 K [130]). W temperaturze Curie Bi_2SiO_5 [131] przechodzi z ortorombowej fazy niskotemperaturowej w jednoskośną fazę wysokotemperaturową (co prawda kąt jest niemal prosty i wynosi $90,0695^\circ$ [11]). Materiał taki może potencjalnie znaleźć zastosowanie przy produkcji niskowymiarowych kondensatorów o dużych pojemnościach, w których obecnie wykorzystuje się inny ferroelektryk [132] - BaTiO_3 (o dużo niższej $T_C = 123,0(6)^\circ\text{C}$ [131])

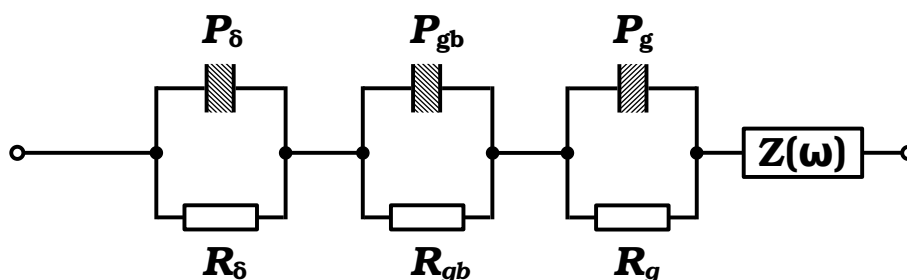
5.7 Właściwości elektryczne

5.7.1 Spektroskopia impedancyjna IS - wyniki i interpretacja

Właściwości elektryczne szkieł i nanokompozytów na bazie Bi_2O_3 badano metodą spektroskopii impedancyjnej (IS) w Zakładzie Joniki Ciała Stałego WF PW. Jest to metoda bardzo podobna do szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS), którą w tej pracy zastosowano do badania (w IWC PAN) właściwości elektrycznych i dielektrycznych nanokompozytów sodowo-żelazowo-fosforanowych. O podobieństwach i różnicach obu metod będzie jeszcze wzmianka w podrozdziale 5.7.2.

W metodzie spektroskopii impedancyjnej mierzone są w szerokim zakresie częstotliwości widma modułu impedancji i przesunięcia fazowego między napięciem i prądem, a wyniki przedstawia się na płaszczyźnie zespolonej w postaci diagramów impedancyjnych, często określanych mianem wykresów Nyquista. Metoda polega na dopasowaniu do eksperymentalnych diagramów impedancyjnych elektrycznych obwodów zastępczych, które symulują procesy transportu ładunku elektrycznego oraz zjawiska polaryzacyjne w badanej próbce z naniesionymi elektrodami (w tej pracy napyłona platyna). W przypadku próbek jednorodnych (szkła) interpretacja diagramów jest zwykle prosta, w przypadku próbek niejednorodnych (kompozytów) interpretację muszą wspomagać dodatkowe badania (np. XRD, SEM). Ponadto, wskazane są dopasowania numeryczne, które nie zawsze są łatwe.

Na podstawie wcześniejszych prac wykonanych w Zakładzie Joniki Ciała Stałego [35, 45, 128] zaproponowano, że elektryczny obwód zastępczy nanokompozytu złożonego z ziaren $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ uwięzionych w osnowie szklistej (dla próbki z napyłonymi elektrodami Pt) składa się z czterech elementów, którym odpowiadają 4 procesy fizyczne (rys. 5.14).



Rysunek 5.14: Elektryczny obwód zastępczy nanokompozytu zawierającego $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ z napyłonymi platynowymi elektrodami.

Element $R_\delta P_\delta$ odpowiada za polaryzację jonową we wszystkich ziarnach nanokrystalicznej

fazy δ . Polaryzację tę obserwuje się przy wysokich częstotliwościach. Rezystancja R_δ to opór fazy δ zaś P_δ to element stałofazowy (w przybliżeniu pojemność elektryczna)*, odpowiadający pojemności elektrycznej ziarna.

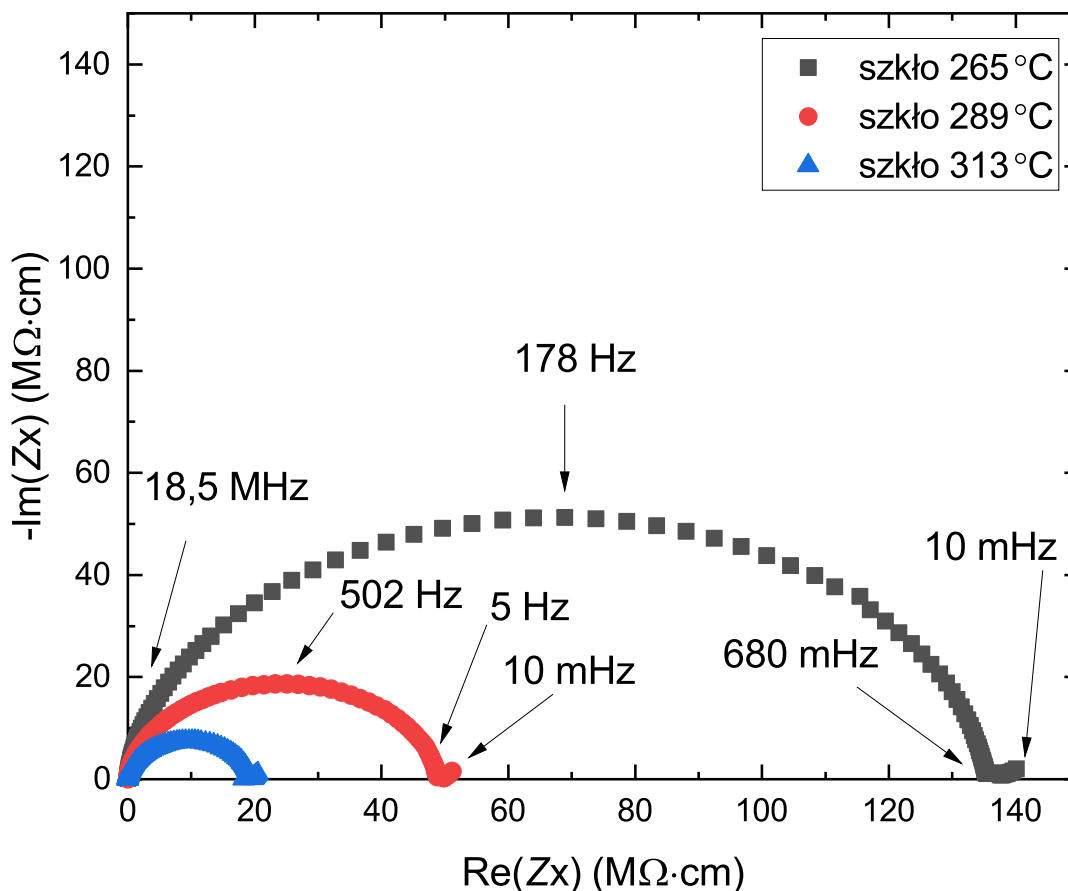
Element $R_{gb}P_{gb}$ odpowiada za polaryzację jonową w cienkiej warstewce na granicy ziarna fazy δ (*grain boundaries*) z fazą amorficzną. Polaryzacja ta zachodzi przy niższych częstotliwościach. Rezystancja R_{gb} to opór odpowiadający przejściu jonu tlenu z ziarna do fazy amorficznej zaś P_{gb} to element stałofazowy, odpowiadający pojemności elektrycznej tej cienkiej warstwy.

Element R_gP_g odpowiada za polaryzację jonową zachodzącą w obszarze amorficznym, pomiędzy ziarnami fazy δ . Polaryzację tę obserwuje się przy jeszcze niższych częstotliwościach. Rezystancja R_g to całkowity opór fazy szklistej (g) zaś P_g to element stałofazowy, odpowiadający elektrycznej pojemności geometrycznej fazy szklistej.

Przy najniższych częstotliwościach (mHz i mniej) można także zaobserwować czwarty, dobrze wyodrębniony proces, co oznacza że jego stała czasowa znacząco odbiega od stałych czasowych pozostałych procesów, które często nachodzą na siebie (przekrywają się), co utrudnia ich separację. Proces ten odpowiada dyfuzji jonów tlenu przez porowatą elektrodę z napyłonej platyny [133–136]. Związana z nim impedancja $Z(\omega)$ jest określona wzorem matematycznym podanym w Dodatku A.3. Ze względu na bardzo niskie częstotliwości, obserwacja tego zjawiska w pełni, wymaga wydłużonego czasu pomiaru, przy bardzo dokładnej stabilizacji temperatury. Ponadto, pomiar może być zaburzony ze względu na reakcję tlenu bizmutu z platyną, która zachodzi w podwyższonej temperaturze [137]. W niniejszej pracy, wspomniany proces, nie był kluczowy i obserwowano go jedynie w ograniczonym zakresie częstotliwości.

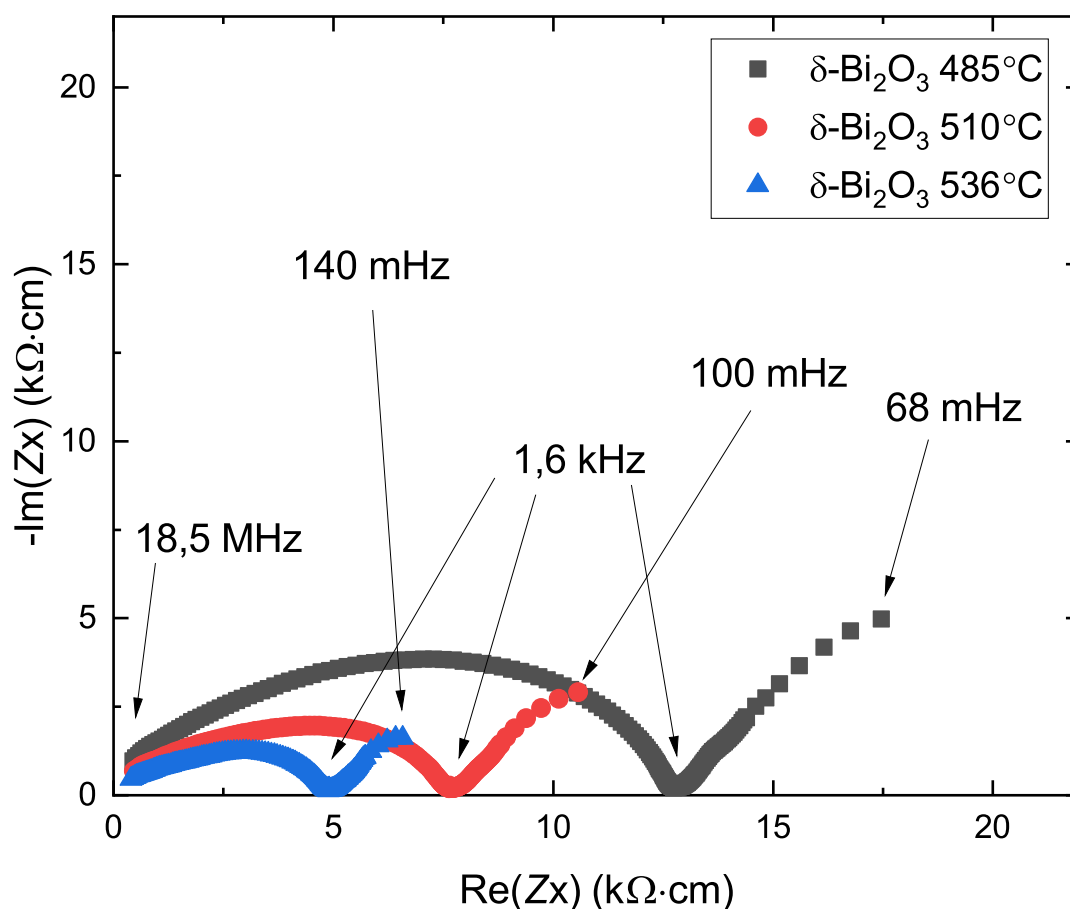
Zaproponowany na rys 5.14 elektryczny obwód zastępczy jest dosyć złożonym modelem, który stara się opisać wszystkie zachodzące w badanych próbkach procesy. W zależności od temperatury, czyli od ewolucji mikrostrukturalnej próbki, obwód ten może się jednak redukować do prostszego obwodu, ponieważ sam diagram impedancyjny jest znacznie prostszy.

*Różnicę opisano w dodatku A.3.



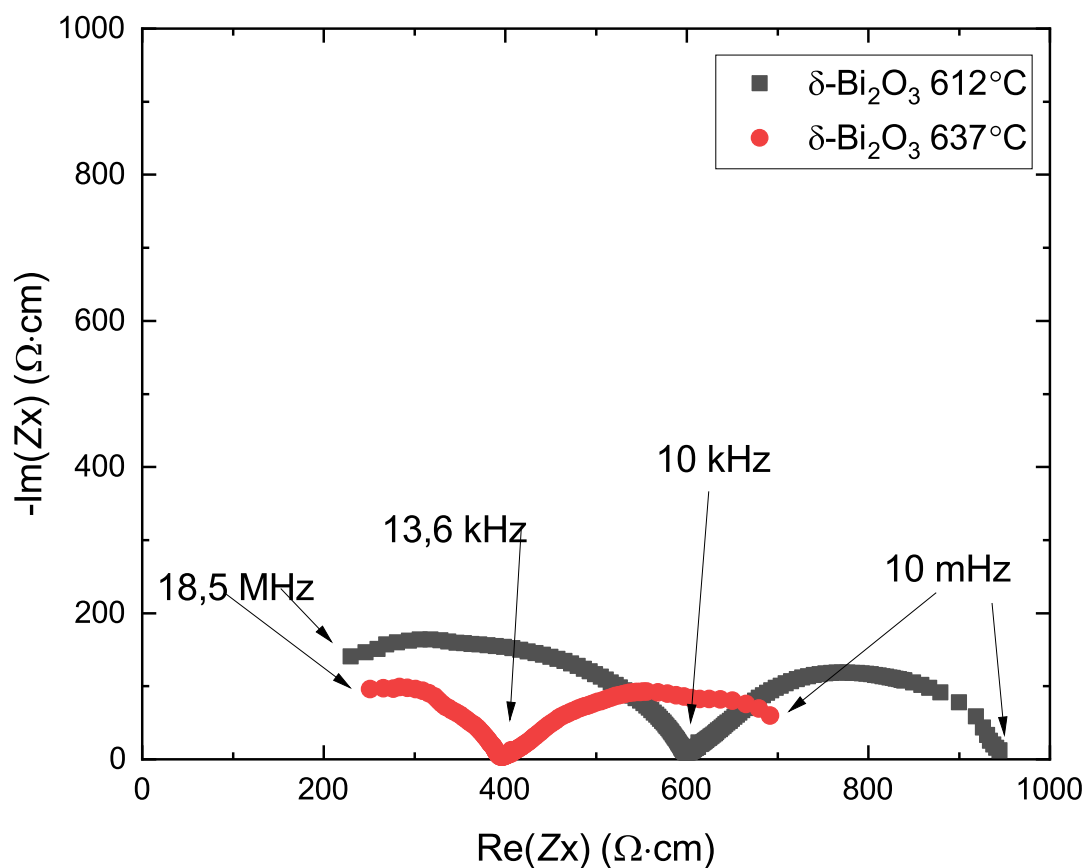
Rysunek 5.15: Diagramy impedancyjne stopniowo podgrzewanego szkła $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (Z_x – impedancja właściwa o wymiarze oporności).

Rysunek 5.15 przedstawia wykresy Nyquista szkła $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ dla kilku temperatur. Widać na nim pojedyncze „półokręgi” z trudno widocznymi efektami odzwierciedlającymi blokowanie jonów tlenu przy elektrodach (w najniższych częstotliwościach). Są to diagramy bardzo typowe dla jednorodnych (np. szklistych) przewodników jonowych. Obwód zastępczy w tym przypadku jest prosty i składa jedynie z elementu (RP)P – co oznacza oczko równoległego połączenia opornika i kondensatora pojemności geometrycznej z szeregowo połączonym kondensatorem blokującym jony przy elektrodzie. Wyznaczenie impedancji (oporności) próbki jest równie proste, gdyż jest to punkt na osi $\text{Re}Z$, któremu odpowiada zerowa wartość $\text{Im}Z$. Na rysunkach tego rozdziału stosowana jest impedancja znormalizowana czynnikiem geometrycznym próbki, którą oznaczono Z_x (jej wymiarem jest $\Omega \cdot \text{cm}$, czyli wymiar oporności). Na rys. 5.15 widać, że w najniższej temperaturze (265°C) „półokrąg” jest nieco spłaszczony, co prawdopodobnie wynika stąd, że szkło nie było przed pomiarem termicznie odprężane.



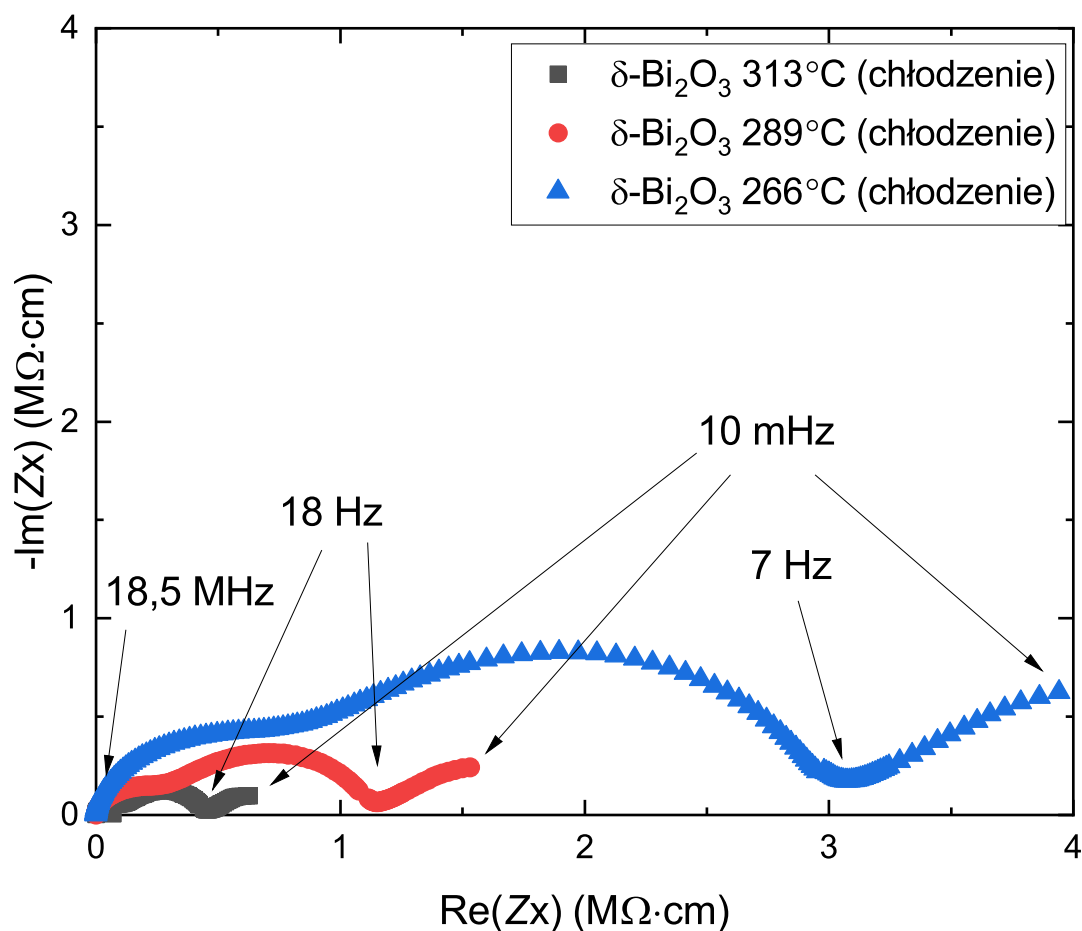
Rysunek 5.16: Diagramy impedancyjne stopniowo krystalizującego szkła $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (Pojawiają się nanoziarna $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$). Zaczynają się ujawniać 2 procesy polaryzacyjne.

Na rys. 5.16 pokazane są diagramy odpowiadające zakresowi temperatury, w którym zachodzi nanokrystalizacja fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Widać wyraźnie, że przy wysokich częstotliwościach wyłania się nowy proces (nowe procesy), a przy niskich częstotliwościach obserwujemy „ogon” charakterystyczny dla procesów dyfuzji jonów przy elektrodach. Początkowo „ogon” ten ma charakter odcinka prostoliniowego nachylonego pod kątem bliskim 45° do osi $\text{Re}Z$ (jest to tzw. impedancja Warburga). Przy jeszcze niższych częstotliwościach (czego na rys. nie widać) wykres odchyła się jednak od prostej w dół tworząc pętlę przecinającą oś $\text{Re}Z$. Obwód zastępczy odpowiadający diagramom z tego rysunku powinien przypominać obwód z rys. 5.14 z tym, że numeryczne dopasowanie elementów tego obwodu byłoby dosyć żmudne i obarczone sporą niepewnością. To, co natomiast jest dosyć proste, to wyznaczenie całkowitej oporności próbki z punktu styku wykresu z osią poziomą.



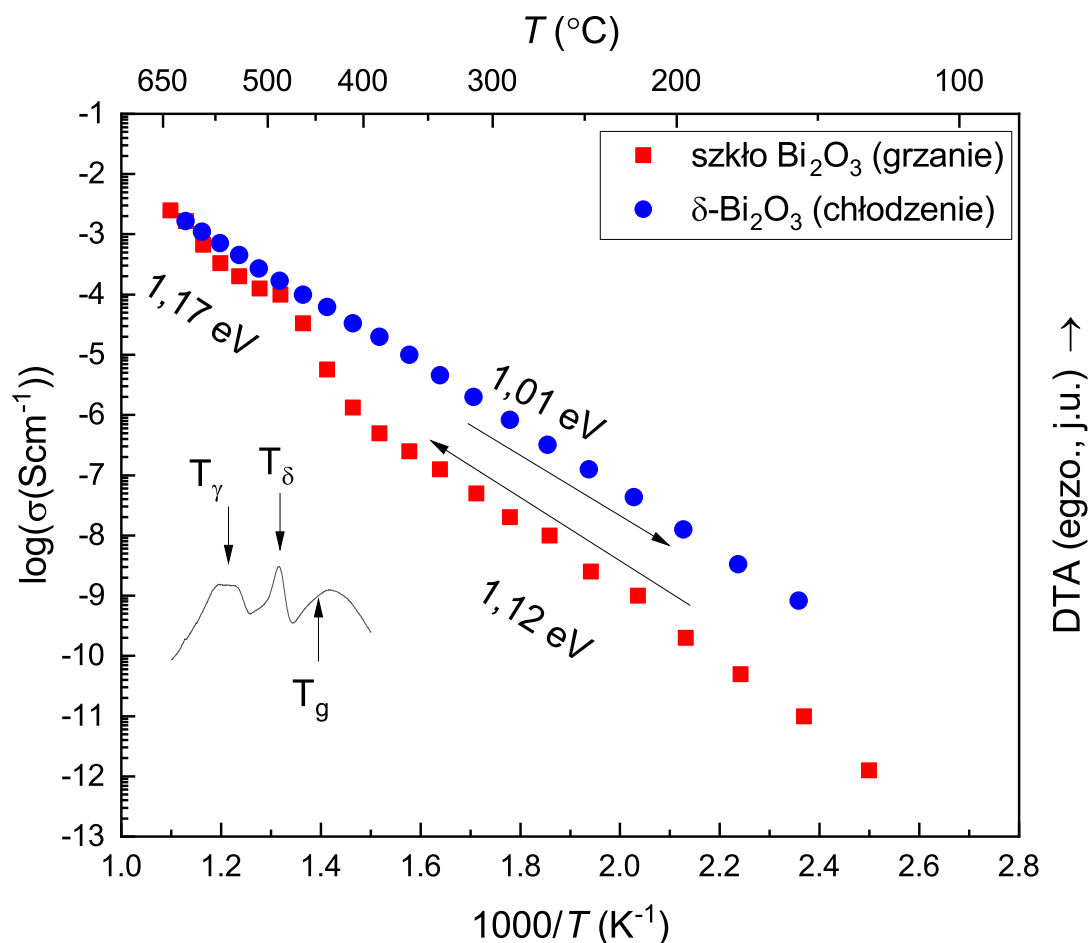
Rysunek 5.17: Diagramy impedancyjne szkła zawierającego nanokrystaliczną fazę $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Rys. 5.17 przedstawia dalszy ciąg ewolucji temperaturowej próbki. Widzimy tu tylko fragment diagramu, z którego można określić impedancję całkowitą próbki oraz odseparowaną od niego część niskoczęstotliwościową, odpowiedzialną za dyfuzję jonów tlenu przez półprzepuszczalną porowatą elektrodę Pt. Na podstawie ostatniego punktu wykresu można oszacować całkowitą oporność próbki z naniesioną elektrodą. Wynosi ona około $938\ \Omega\cdot\text{cm}$ w temperaturze 612°C , zaś całkowita oporność samej próbki w tej temperaturze wynosi około $601\ \Omega\cdot\text{cm}$. Niestety niewiele można powiedzieć, poza tym że jest ona mniejsza od $400\ \Omega\cdot\text{cm}$ w 638°C ($\sigma > 2,5 \cdot 10^{-3}\ \text{Scm}^{-1}$).



Rysunek 5.18: Diagramy impedancyjne studzonej próbki po wykrystalizowaniu fazy fazy δ - Bi_2O_3 .

Po dogrzaniu próbki nanokompozytowej do 637°C zaczęto obniżać jej temperaturę. Rys. 5.18 zawiera wykresy Nyquista dla kilku temperatur. Widać na nich trzy procesy. Proces niskoczęstotliwościowy, odpowiadający blokowaniu ale również dyfuzji gradientowej jonów tlenu jest bardzo dobrze wyodrębniony. Dwa procesy przy wyższych częstotliwościach są nieźle wyodrębnione, w każdym razie dużo lepiej niż podczas ogrzewania (rys. 5.16). Na podstawie punktu siodłowego między nisko-, a wysokoczęstotliwościową częścią widma można z dużą dokładnością wyznaczyć oporność (i przewodność) całkowitą próbki w funkcji temperatury.

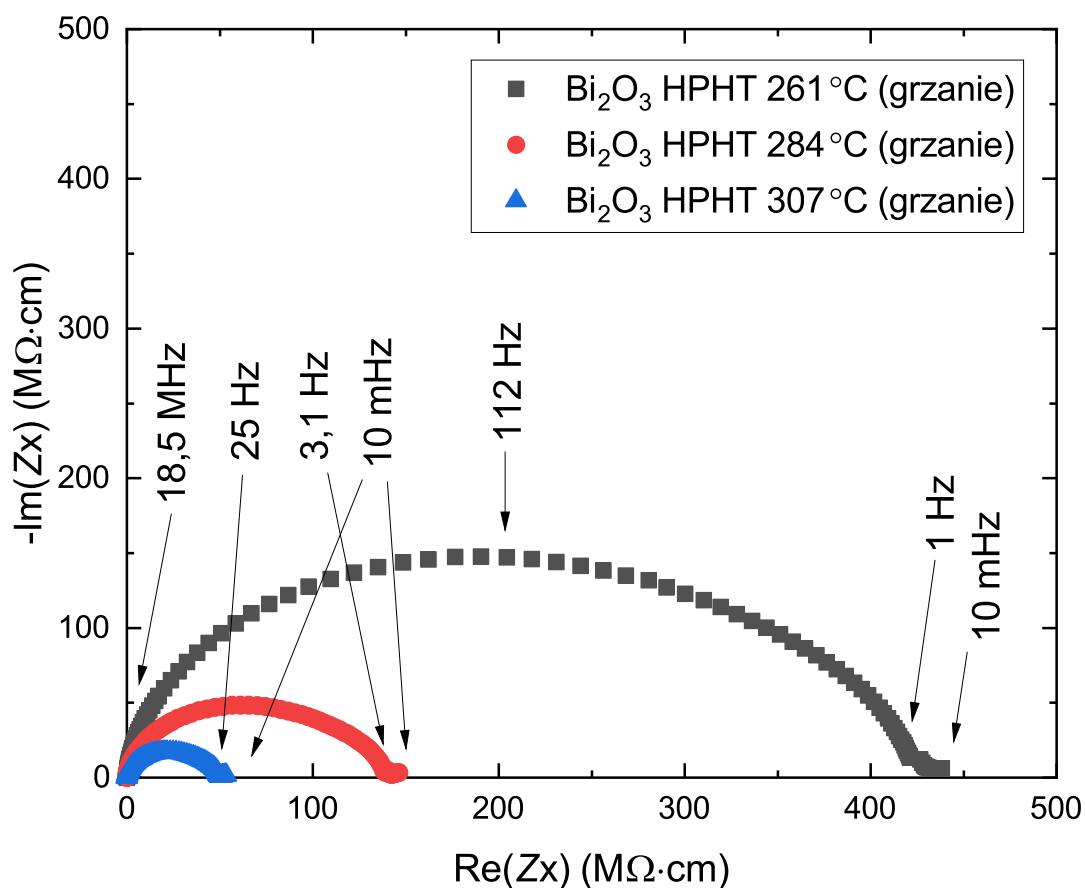


Rysunek 5.19: Temperaturowa zależność przewodności jonowej badanego szkła/nanokompozytu przy ogrzewaniu i chłodzeniu. Widoczny na dolnym przebiegu wzrost przewodności skorelowano z termogramem DTA.

Temperaturowe zależności całkowitej przewodności jonowej przy ogrzewaniu i chłodzeniu badanej próbki przedstawiono na rys. 5.19. Skorelowane są one z krzywą DTA, aby zwrócić uwagę, jak zmiany przewodności związane są z temperaturą odszklenia T_g i temperaturą T_δ , w której krystalizuje faza δ . Wzrost temperatury ograniczono do temperatury T_γ , przy której pojawia się gorzej przewodząca faza γ . Analizując wykresy należy zwrócić uwagę na kilka faktów. Po pierwsze, nastąpił znaczny wzrost całkowitej przewodności jonowej po obróbce termicznej o niecałe dwa rzędy wielkości*. Po drugie jest to przewodność całkowita, tzn. opór elektryczny próbki jest sumą oporów (rezystancji): ziaren krystalicznych (δ), granic ziaren (gb) oraz międzyziarnowych obszarów więzby szklistej (g). Po trzecie, wykresy Arrheniusa

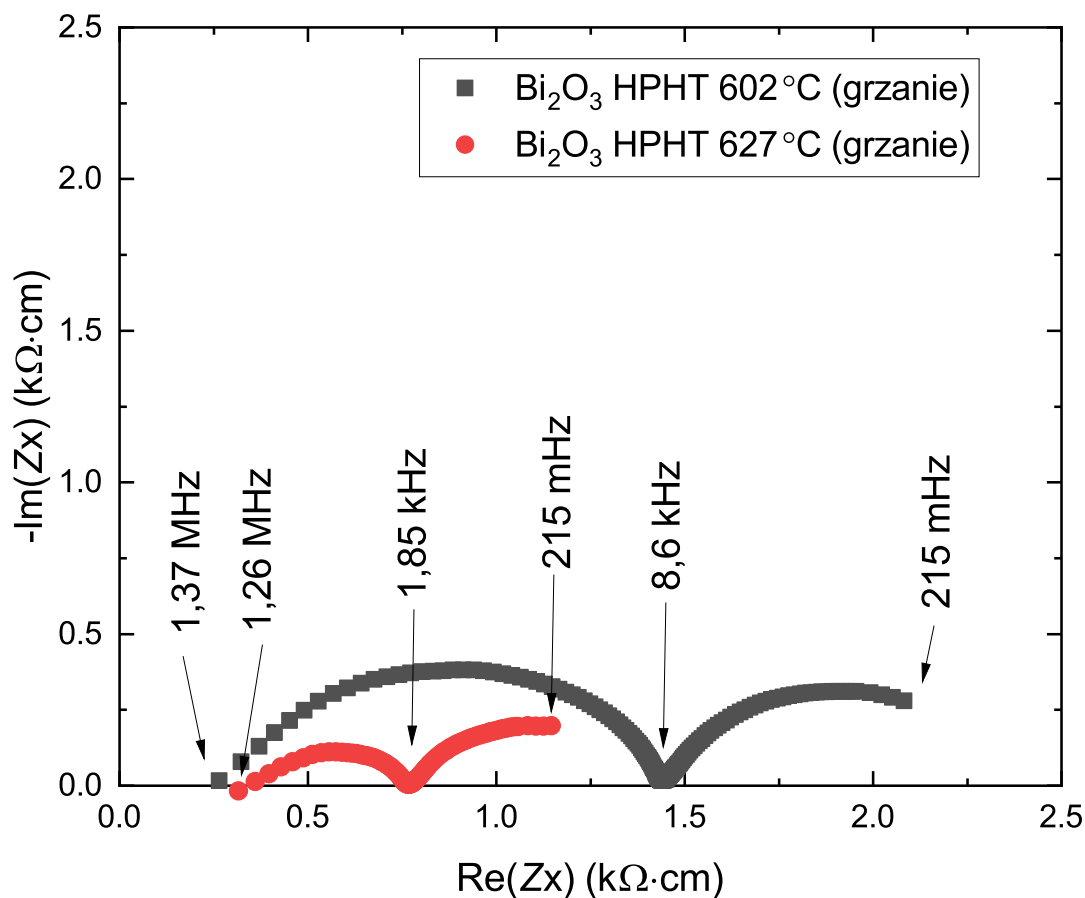
*Przed obróbką HT przewodność wynosi $5 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ w 311°C . Po obróbce HT przewodność wyniosła $2 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ w 313°C

na omawianym rysunku, dla łatwiejszej oceny przewodności, wyrażone są w skali $\log(\sigma)$ a nie w skali $\log(\sigma \cdot T)$. Te różnice w skalach prowadzą do pewnego, dość nieznacznego zaniżenia wartości energii aktywacji w przypadku skali $\log(\sigma)$. Wynosi ono około 5%.



Rysunek 5.20: Diagramy impedancyjne ogrzewanego szkła bizmutowego poddanego wcześniej ciśnieniowaniu HPHT.

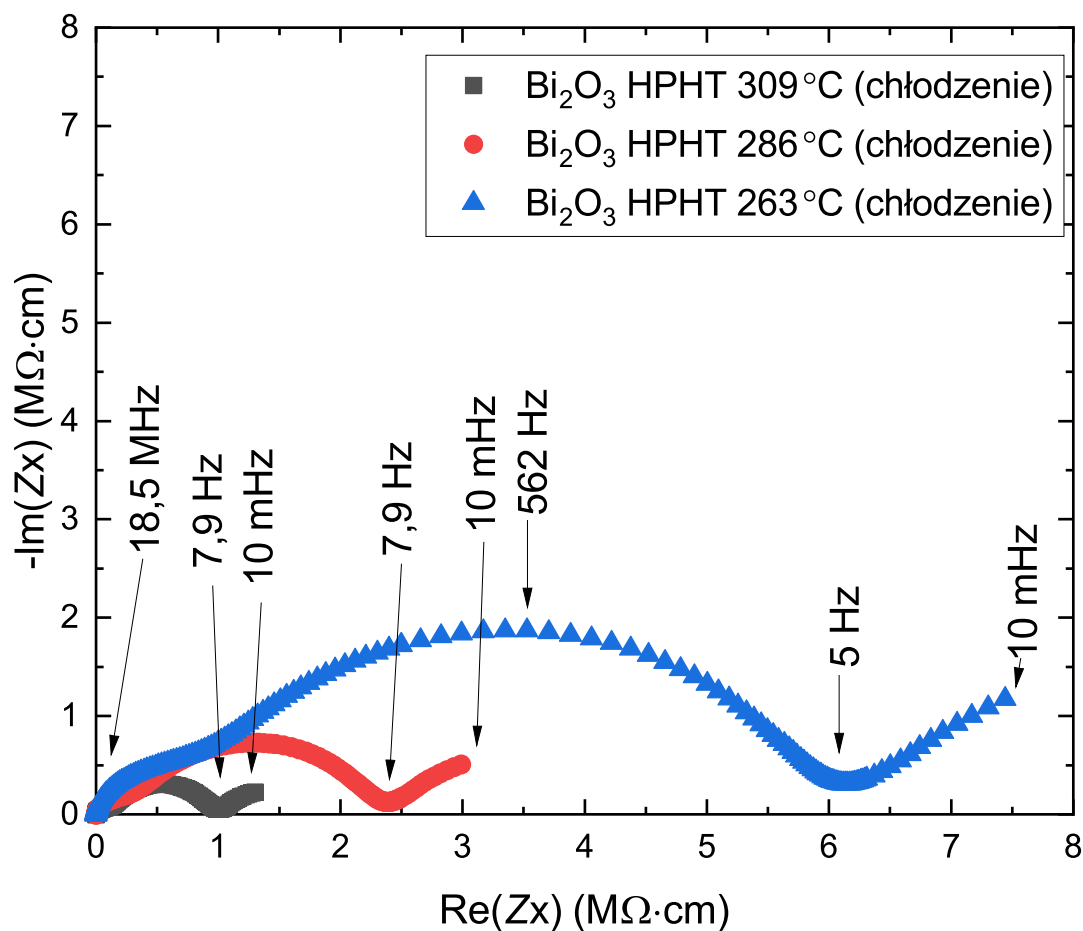
Po zbadaniu temperaturowej ewolucji przewodności jonowej szkła, które podczas ogrzewania (HT) krystalizuje, powtórzono proces „cyklowania” grzanie-chłodzenie dla szkła poddanego obróbce HPHT, której szczegóły opisano w podrozdziale 5.2.



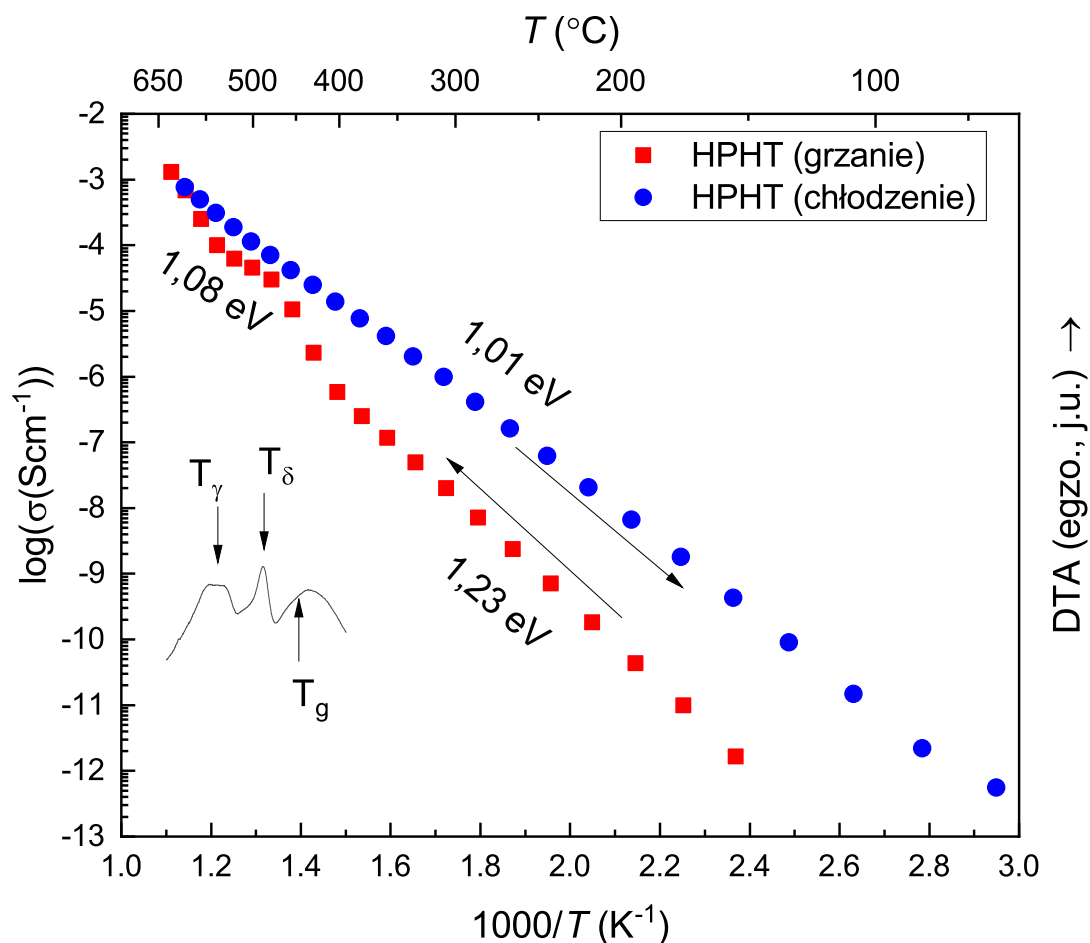
Rysunek 5.21: Wysokotemperaturowe diagramy impedancyjne wykryształizowanego szkła bizmutowego poddanego wcześniej ciśnieniu HPHT.

Na rysunkach 5.20 – 5.22 przedstawiona jest ewolucja diagramów impedancyjnych tak przygotowanego szkła. W temperaturach bliskich temperaturze pokojowej widzimy dwa nachodzące na siebie procesy polaryzacyjne, co odróżnia te diagramy od wykresów szkieł nie poddanych ciśnieniu. Wygląda na to, że już w tych próbkach jest niejednorodna. Proces obserwowany przy niższych częstotliwościach wnosi mniejszy wkład do oporności (mniejsza „średnica półokręgu”). Zgodnie z przyjętym obwodem zastępczym (rys. 5.14) może to oznaczać, że ciśnieniowanie szkła zmniejszyło opór międzyziarnowej fazy szklistej. W temperaturach ok. 600°C widma składają się z dwóch części, pierwsza odpowiada objętości próbki a druga, przy niskich częstotliwościach, odpowiada procesom elektrodowym. Z punktu, gdzie obie części się stykają, łatwo można wyznaczyć całkowitą oporność próbki. Przy najwyższych częstotliwościach (rys. 5.21) pomiar jest zakłócony przez impedancję indukcyjną przewodów (Dodatek A.3) łączących próbkę z miernikiem, stąd nie naniesiono w tym zakresie punktów eksperymentalnych. Po powrocie do temperatur zbliżonych do pokojowej diagram

staje się regularny, widać dwa dobrze wyodrębnione procesy polaryzacyjne i fragment procesu elektrodowego. W żadnym zakresie temperatury, z diagramów przedstawionych na rysunkach 5.20 – 5.22 nie można wyznaczyć oporności fazy δ , gdyż obserwowane są co najwyżej dwa, a nie trzy procesy polaryzacyjne. Na rys. 5.23 pokazano histerezę temperaturowych zależności przewodności jonowej szkła poddanego wcześniej obróbce HPHT.

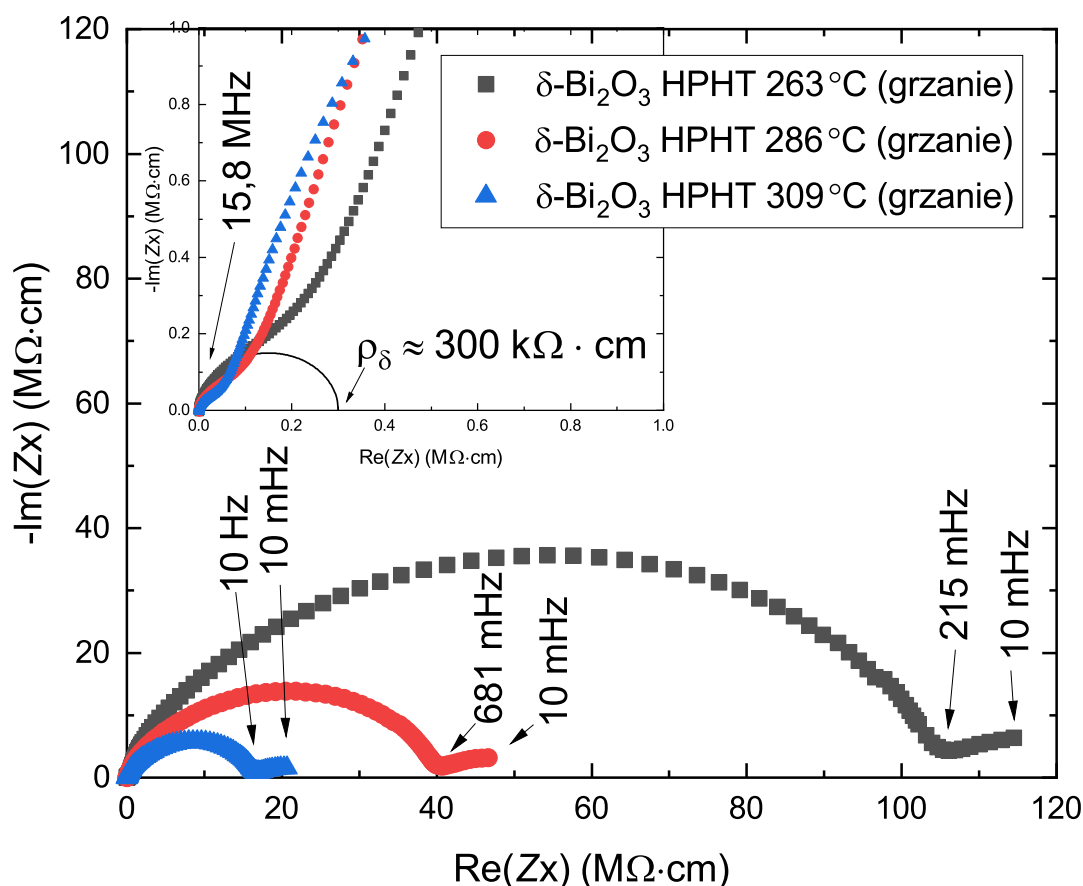


Rysunek 5.22: Diagramy impedancyjne chłodzonego, wykrytalizowanego szkła bizmutowego poddanego wcześniej ciśnieniowaniu HPHT.



Rysunek 5.23: Temperaturowa zależność przewodności jonowej szkła poddanego wcześniej obróbce HPHT. Wzrost przewodności na dolnym przebiegu σ skorelowany z termogramem DTA.

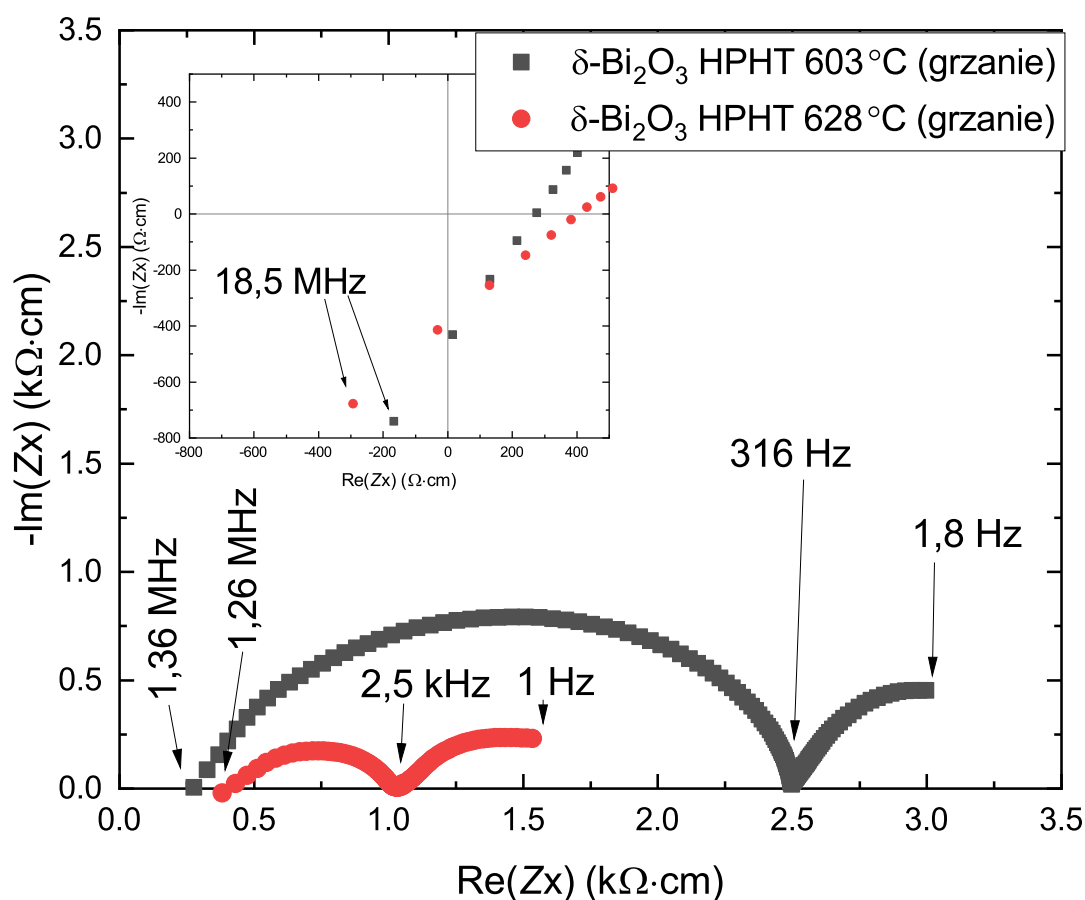
Po zbadaniu w funkcji temperatury przewodności szkła (w którym dochodzi do termicznej nanokrystalizacji) a następnie przewodności szkła poddanego wcześniej podwyższonemu ciśnieniu, w trzecim cyklu pomiarów zbadano ewolucję diagramów impedancyjnych próbki z wykrytą termicznie fazą δ , którą następnie poddano obróbce HPHT. Szczegóły tej obróbki podane są w podrozdziale 5.2.



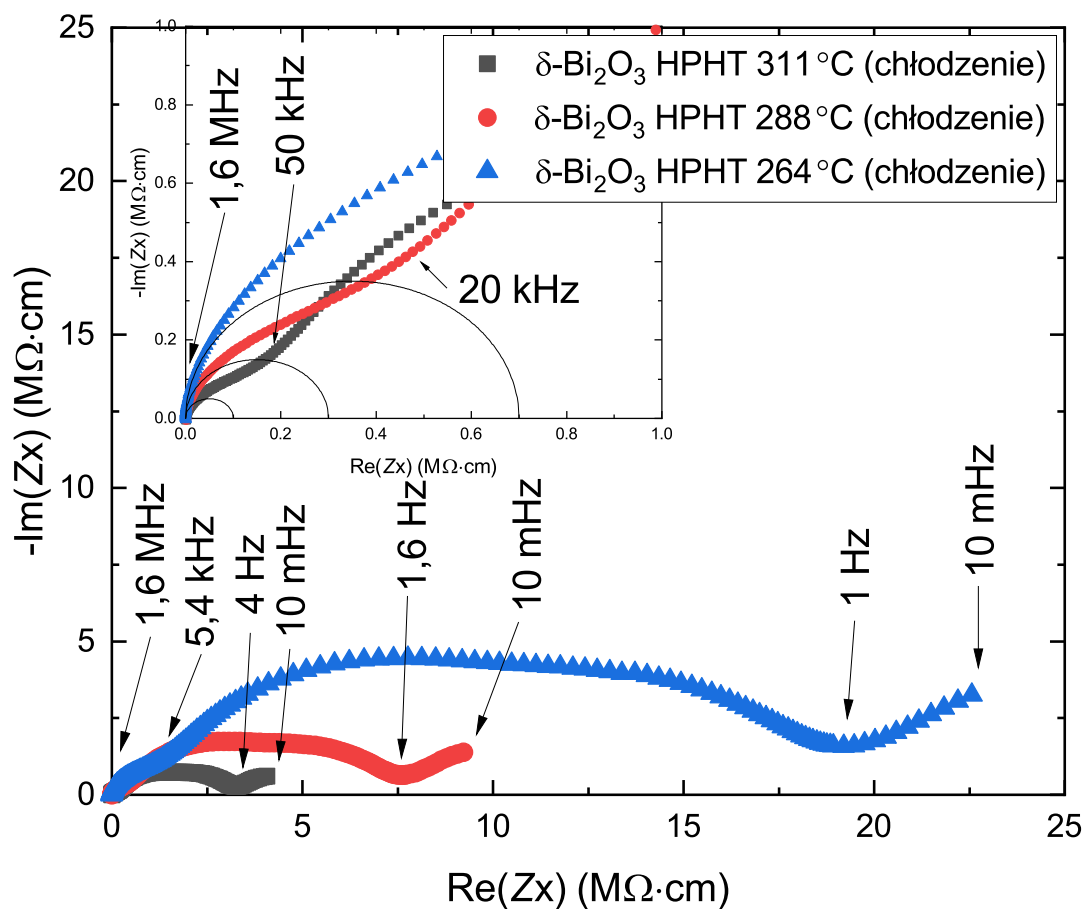
Rysunek 5.24: Diagramy impedancyjne ogrzewanego szkła bizmutowego zawierającego fazę δ poddanego uprzedniemu ciśnieniowaniu HPHT. Pokazano zbliżenie na zakres wysokoczęstotliwościowy.

Na rys. 5.24 oprócz pełnych diagramów impedancyjnych, na których obserwujemy dwa silnie nałożone na siebie procesy polaryzacyjne, pokazano powiększenie ich wysokoczęstotliwościowych fragmentów. Jak widać, już w temperaturach zbliżonych do pokojowej wyodrębniają się małe półokręgi pochodzące najwyraźniej od nanoziaren fazy δ . W wysokich temperaturach, dochodzących do 628°C, półokręgi te są maskowane przez wspomnianą już indukcyjność przewodów, a widma składają się jedynie z części odpowiadającej za całkowitą polaryzację objętościową oraz polaryzację niskoczęstotliwościową (rys. 5.25). Następny zestaw diagramów (rys 5.26), odpowiadający próbce po schłodzeniu, pokazuje w całej krasie trzy dobrze wyodrębnione objętościowe procesy polaryzacyjne oraz wspomniany już proces elektrodowy. Przy najwyższych częstotliwościach dobrze widać fragment widma odpowiadającego ziarnom fazy δ . Aby dopasować model do całego diagramu impedancyjnego przy danej temperaturze, należałoby

skorzystać z elektrycznego obwodu zastępczego podanego na rys. 5.14 oraz użyć nieliniowej metody najmniejszych kwadratów [82, 138]. Do celów tej pracy nie musimy jednak tego robić, gdyż interesuje nas głównie całkowita oporność (przewodność) próbek, którą z dobrą dokładnością można wyznaczyć z punktu styku objętościowej i elektrodowej części wykresu Nyquista. W przypadku kompozytu poddanego ciśnieniu (seria pomiarowa omówiona wyżej) pojawia się jeszcze jedna dogodna okazja, ponieważ wysokoczęstotliwościowy półokrąg odpowiedzialny za polaryzację krystalicznego ziarna fazy δ , jest na tyle dobrze wyodrębniony, że możliwe staje się wyznaczenie jego oporności w funkcji temperatury.

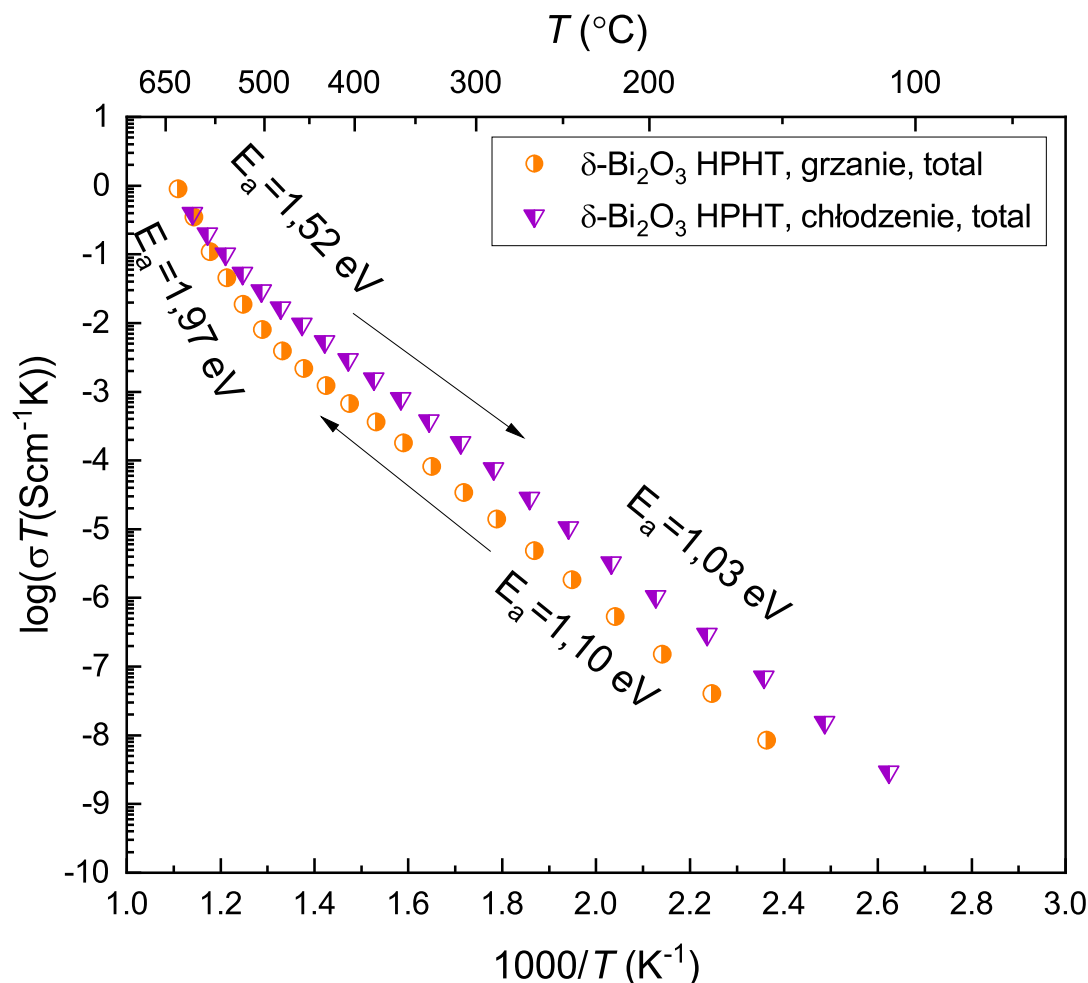


Rysunek 5.25: Wysokotemperaturowe diagramy impedancyjne ogrzewanego szkła bizmutowego zawierającego fazę δ poddanego uśrednionemu ciśnieniu. Pokazano zbliżenie na zakres wysokoczęstotliwościowy (widać wpływ indukcyjności – ujemną impedancję).



Rysunek 5.26: Diagramy impedancyjne chłodzonego szkła bizmutowego zawierającego fazę δ poddanego uprzedniemu ciśnieniu. Pokazano zbliżenie na zakres wysokoczęstotliwościowy. Wyraźnie widać 3 procesy polaryzacyjne i proces elektrodowy.

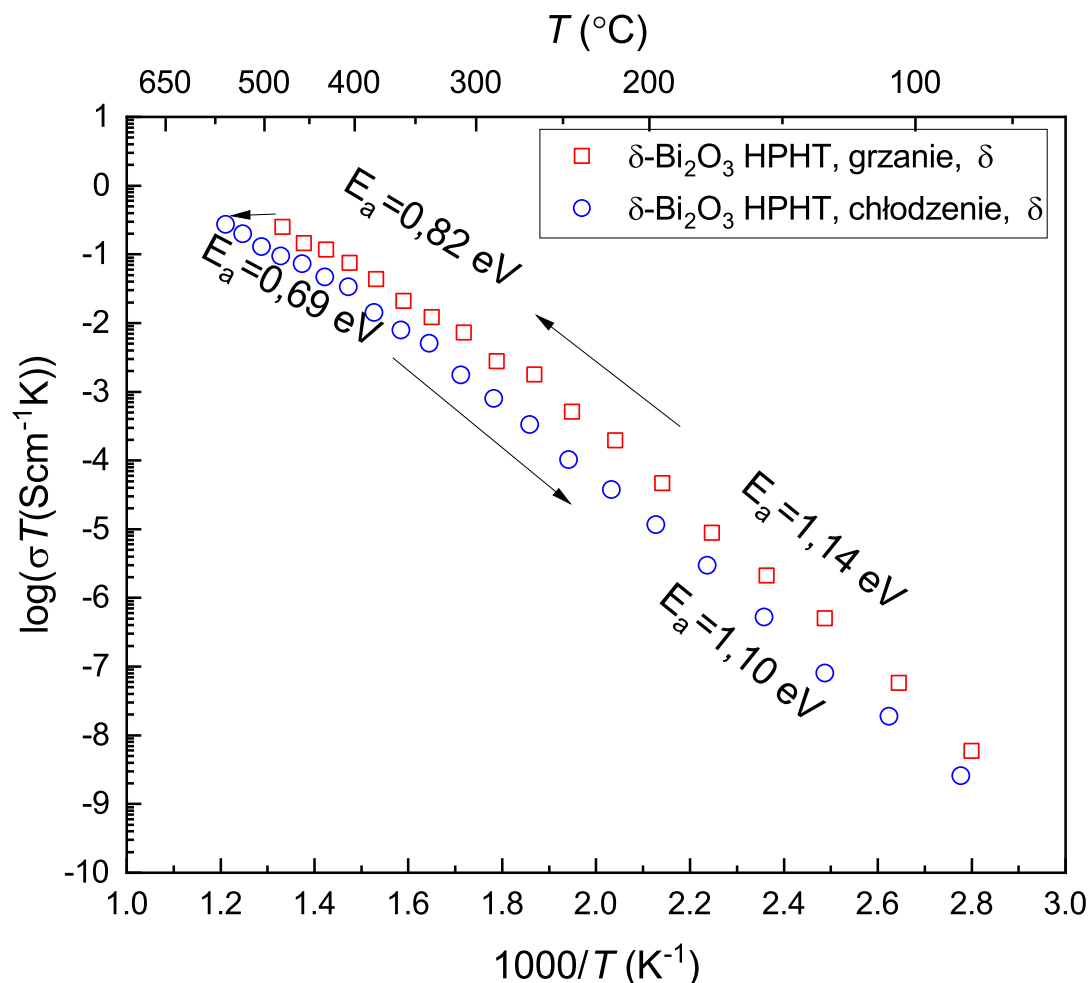
Rys. 5.27 przedstawia wykresy Arrheniusa dla całkowitej przewodności jonowej badanego kompozytu. Podobnie, jak na wcześniejszych wykresach tego typu widać wzrost przewodności przy temperaturach obejmujących procesy termiczne, które w tym przypadku zachodzą raczej w amorficznych obszarach międzyziarnowych. W tym przypadku wzrost ten jest wyjątkowo silny, a efektywna energia aktywacji tego procesu jest wyjątkowo wysoka (1,97 eV), co świadczy o istotnej przebudowie struktury i/lub mikrostruktury krystalicznej.



Rysunek 5.27: Temperaturowa zależność całkowitej przewodności jonowej nanokrystalicznej próbki poddanej obróbce HPHT.

Na rys 5.28 przedstawiono natomiast zależności temperaturowe przewodności wewnątrzziarnowej wyekstrahowanej z pełnego wykresu Nyquista.

Podsumowanie badań impedancyjnych zawiera Tab. 5.5. Widać, że w zakresie najwyższych temperatur energia aktywacji istotnie zmalała do wartości 0,69 eV. Przyjmując założenie, że przedstawione na rys. 5.28 wykresy Arrheniusa odnoszą się do wnętrza ziaren, należy uznać, że jest to wysokotemperaturowa energia aktywacji związana z lukowym transportem jonów tlenu w fazie $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. W zakresie poniżej 300°C energia ta wyraźnie się zwiększa. Należy w tym miejscu podkreślić, że wszystkie inne energie aktywacji, podawane na wcześniejszych rysunkach, a dotyczące próbek kompozytowych, mają sens efektywnych (uśrednionych) energii, opisujących efektywny transport jonów w ośrodku niejednorodnym.



Rysunek 5.28: Temperaturowa zależność przewodności wewnętrzziarnowej nanokrystalicznej próbki poddanej obróbce HPHT..

Wartość 0,69 eV, mimo że najniższa w tych pomiarach, i tak jest wyraźnie wyższa niż energia aktywacji 0,4 eV podana przez Takahashiego w jego klasycznej pracy z 1978 roku [139]. Praca Takahashiego odnosi się jednak do zakresu temperatury od 730 do 825°C, w którym istnieje stabilna makroskopowo faza δ . Należy przypuszczać, że w tym zakresie temperatury podsić ruchliwych jonów tlenu jest w wysokim stopniu nieuporządkowana, co wspomaga superjonowość przewodnika. Na podstawie analogii z innymi przewodnikami superjonowymi (np. β'' – alumina [140]) można postawić bardzo prawdopodobną hipotezę, że w niskich temperaturach w fazie δ - Bi_2O_3 następuje porządkowanie się luk tlenowych, a powstała w ten sposób nadstruktura w istotny sposób zmniejsza ruchliwość jonów i zwiększa energię aktywacji (gdy jest nadstruktura, energia aktywacji to nie tylko energia migracji defektu, ale także energia jego generacji). Badania XRD wykazujące strukturę δ - Bi_2O_3 potwierdzają

ramową strukturę fluorytu, ale nie dają dogłębnej informacji o uporządkowaniu (czy też nieporządkowaniu) podsieci jonów tlenu. Stąd często w odniesieniu do stabilnej w niskich temperaturach nanofazy δ używa się określenia „faza typu δ ” [45].

Tabela 5.5: Wybrane wartości jonowej przewodności elektrycznej (całkowitej - σ_t i fazy δ - σ_δ) oraz odpowiadające im energie aktywacji E_a . Wartości energii aktywacji wyznaczono dla zależności $\sigma T (T^{-1})$ mimo że na niektórych wykresach zaprezentowano zależności $\sigma (T^{-1})$. Przewodność wyrażona jest w Scm^{-1} , a energia aktywacji w eV.

Stan początkowy	Szkło		Szkło ciśnieniowane		Nanokompozyt ciśnieniowany	
Parametr	grzanie	chłodzenie	grzanie	chłodzenie	grzanie	chłodzenie
$\sigma_t (300^\circ\text{C})$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$
E_a	1,1	1,07	1,28	1,05	1,14	1,03
$\sigma_t (600^\circ\text{C})$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
E_a	1,23	1,07	1,14	1,05	1,97	1,52
$\sigma_\delta (300^\circ\text{C})$	-	-	-	-	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$
E_a	-	-	-	-	0,82	1,10
$\sigma_\delta (600^\circ\text{C})$	-	-	-	-	$3,3 \cdot 10^{-4*}$	$3,3 \cdot 10^{-4\dagger}$
E_a	-	-	-	-	1,14	0,69

*Wartość minimalna (na podstawie ekstrapolacji szacowana wartość wynosi $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$).

†Wartość minimalna (na podstawie ekstrapolacji szacowana wartość wynosi $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$).

Energie aktywacji szkła i fazy δ to parametry materiałowe.

Wartości energii aktywacji kompozytów, to wartości efektywne.

Z rysunku 5.28 wynika dosyć nieoczekiwane (w porównaniu z poprzednimi pomiarami), że przewodność ziarnowa przy chłodzeniu jest nieco niższa, niż przy ogrzewaniu. Mając na uwadze powyższą dyskusję na temat porządku - nieporządku w podsieci ruchliwych jonów tlenu, można założyć, że obserwowany spadek przewodności to rezultat relaksacji podsieci dążącej do osiągnięcia stanu uporządkowanego, w którym jonom się trudniej poruszać. Paradoksalnie, energia aktywacji przy chłodzeniu zmalała do 0,69 eV w zakresie najwyższych temperatur. Może to być jakiś efekt bezwładnościowy lub niepewność pomiarowa wynikająca z tego, że dopasowanie do prostej oparte jest zaledwie na kilku punktach w wąskim zakresie temperatury

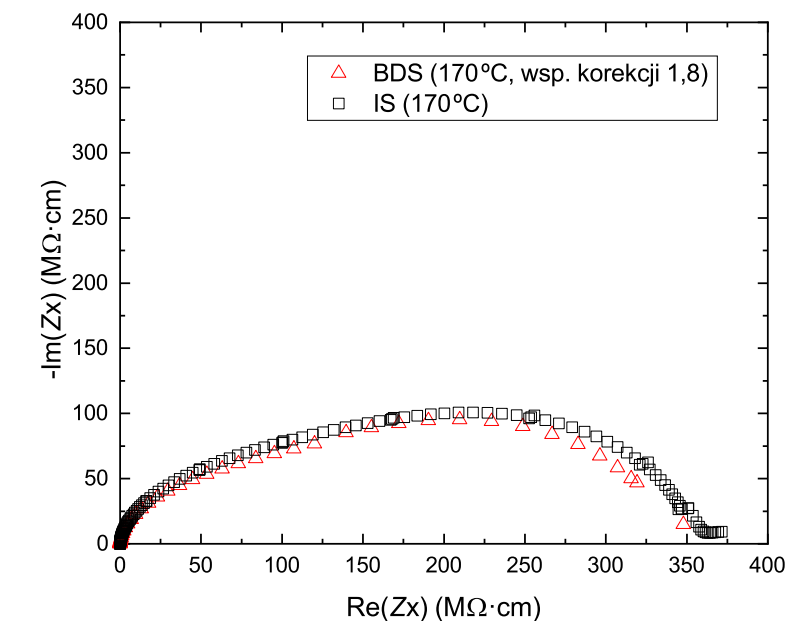
5.7.2 Porównanie spektroskopii impedancyjnej IS z szerokopasmową spektroskopią dielektryczną BDS

Jak już wspomniano, właściwości elektryczne szkieł i nanokompozytów opartych na Bi_2O_3 badano metodą spektroskopii impedancyjnej IS, podczas gdy do badań elektrycznych szkieł i nanokompozytów sodowo-żelazowo-fosforanowych użyto szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej BDS. Pierwszą z metod stosuje się w Zakładzie Joniki Ciała Stałego WF PW, a drugą w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN. Metody te są bardzo podobne do siebie i wykorzystują ten sam analizator impedancji *Novocontrol Alpha-A*, przy czym w IWC PAN przyrząd ten wyposażony jest dodatkowo w głowicę do pomiarów przenikalności elektrycznej (wraz z dedykowanym programem *Novocontrol WinDETA* [141]), co sprawia, że można bezpośrednio mierzyć widma tej wielkości dielektrycznej. Pomiar przewodności elektrycznej jest natomiast pośredni (por. 3.4). Należy też dodać, że metodzie tej kontakt elektryczny próbki z analizatorem nie wymaga, aby na próbkę nanoszono dodatkowe elektrody. W odróżnieniu, na Wydziale Fizyki PW widma impedancji, i co za tym idzie przewodności elektrycznej, mierzone są w sposób bezpośredni, a na wypolerowaną próbkę nanoszone są próżniowo w napyłarce elektrody metaliczne (zwykle Pt).

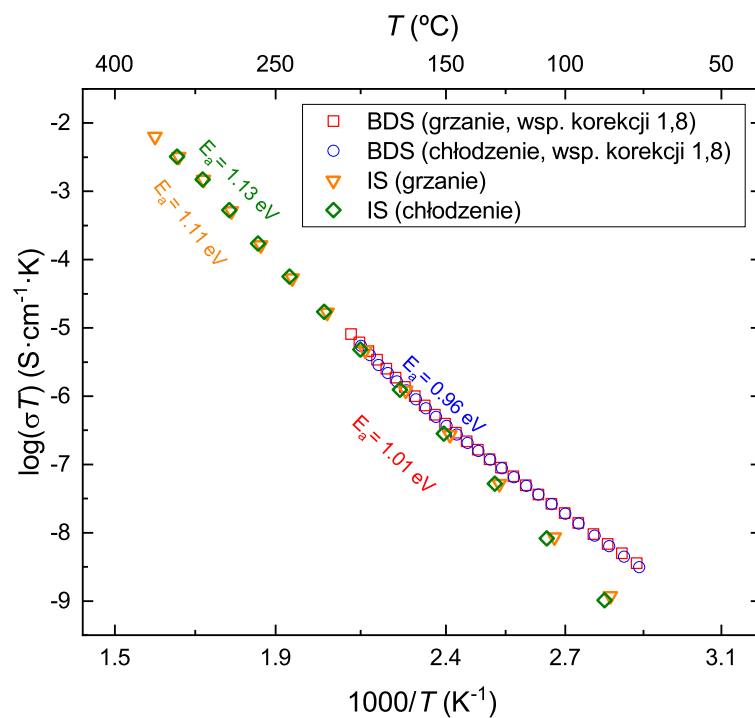
Na rys. 5.29a przedstawione są porównawcze diagramy impedancyjne otrzymane metodami IS oraz BDS. Kształt tych diagramów jest prawie identyczny. W przypadku diagramu BDS użyto współczynnika korygującego, w celu ułatwienia bezpośredniego* porównania wyników otrzymanych z obydwu metod. Podczas pomiarów w wysokiej temperaturze następują nieodwracalne zmiany w materiale (różnica jakościowa), dlatego do pomiaru dwiema metodami wykorzystano różne odłamki tego samego szkła (różnica ilościowa†). W spektroskopii BDS nie napyła się elektrod metalicznych, a oprogramowanie *WinDeta* [141] uwzględnia (na podstawie uprzedniej kalibracji) wpływ zastosowanej głowicy (np. indukcyjność przewodów). Z powyższych przyczyn ilościowe wyniki minimalnie się różnią. Dzieląc obie składowe impedancji obliczonej z wyników spektroskopii BDS przez współczynnik równy 1,8 (wartości zmierzone zachowują zgodność rzędu wielkości) uzyskano niemal całkowitą zgodność pomiędzy wynikami otrzymanymi obydwoma metodami pomiarowymi. Wyniki przedstawione w reprezentacji Nyquysta są zgodne zarówno co do wartości całkowitej przewodności jonowej (różnica ilościowa), jak i kształtu samego diagramu (zgodność jakościowa).

*Aby móc bezpośrednio porównać wyniki w obydwu przypadkach uwzględniono geometrię próbek i obliczono impedancję właściwą (por. rozdz. 2.4).

†Wynikająca z niejednorodności szkła, jakości wypolerowania powierzchni czy różnej geometrii próbek.



(a)

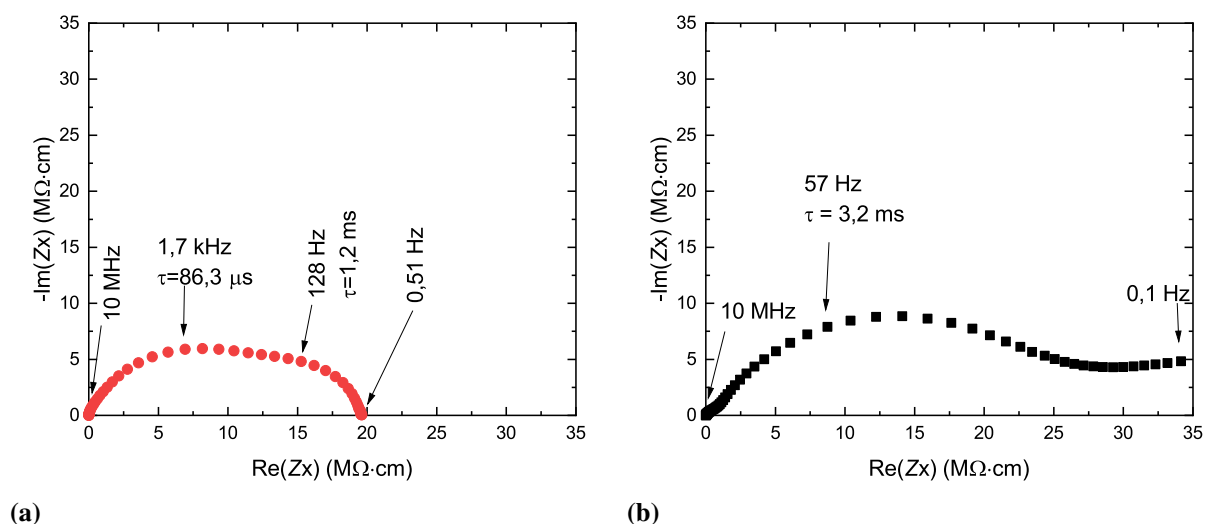


(b)

Rysunek 5.29: Porównanie właściwości elektrycznych szkła Bi_2O_3 poddanego ciśnieniowaniu HPHT badanych spektroskopią IS oraz spektroskopią BDS. Wartości przewodności i energii aktywacji są zgodne w granicach niepewności. a) Diagramy impedancyjne, b) Temperaturowa zależność przewodności elektrycznej.

Rys. 5.29b przedstawia temperaturowe zależności tej samej próbki, z których również wynika zgodność pomiarowa obydwu metod w granicach błędu pomiarowego, jedynie w zakresie najniższych temperatur obserwuje się pewne niewielkie rozbieżności między obu metodami.

Na rys. 5.30 przedstawiono w reprezentacji impedancyjnej IS wybrane dane, które wcześniej pozyskano metodą BDS (podrozdz. 4.6.1). Czasy relaksacji oszacowane z tego rysunku dla przypadków a) i b) zgadzają się w ramach niepewności pomiarowej z czasami relaksacji określonymi na podstawie analizy pików urojonej składowej modułusa M . Duży „półokrąg” na rys. 5.30b odpowiada wolnej relaksacji na granicy ziaren. Znacznie szybsze procesy wewnątrz ziarnowe tworzą na tym rysunku zakrzywienie w pobliżu początku układu współrzędnych.



Rysunek 5.30: Wyznaczone z pomiarów spektroskopii dielektrycznej BDS diagramy impedancyjne a) przed b) po ciśnieniowaniu HPHT. Temperatury (odpowiednio 393 K i 298K) wybrano tak, by przewodności całkowite były dla obu przypadków zbliżone.

5.8 Wnioski

Materiałem wyjściowym do badań elektrycznych w tej części pracy było szkło układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. Pod wpływem ogrzewania takie szkło nanokrystalizuje w temperaturze 477°C , a powstałą fazą nanokrystaliczną jest $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, polimorficzna odmiana tlenku bizmutu, która w postaci makroskopowej jest stabilna jedynie w wąskim zakresie temperatury od 730 do 825°C . Postuluje się, że uwięzienie nanofazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ w matrycy szklistej jest warunkiem koniecznym do jej ustabilizowania w szerokim zakresie temperatury znacznie poniżej 730°C .

Poddanie szkła $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ ciśnieniowaniu HPHT, a dopiero następnie ogrzewaniu, skutkuje zmniejszeniem przewodności jonowej o około połowę względem szkła które jedynie poddano ogrzewaniu. Ogrzane, uprzednio ciśnieniowane szkło również krystalizuje do fazy δ , ale z wykrywalnymi dodatkowymi, niejednoznacznymi w identyfikacji refleksami w dyfraktogramie pochodzącymi najprawdopodobniej od niepożądanych faz β lub γ .

Poddanie ogrzewaniu kompozytu powstałego po obróbce HPHT skutkuje zmniejszeniem całkowitej przewodności jonowej. Jednocześnie przewodność ziaren staje się mierzalna w stosowanym zakresie częstotliwości. Podczas ogrzewania powyżej nominalnej temperatury krystalizacji 477°C impedancja ziaren fazy δ staje się na tyle niska, że indukcyjność przewodów pomiarowych uniemożliwia jej dokładny pomiar. Podczas chłodzenia, gdy wpływ indukcyjności przestaje być istotnym zaburzeniem, można zaobserwować, że przewodność ziaren zmalała, a przewodność całkowita wzrosła. Można założyć, że podgrzanie kompozytu zawierającego nanoziarna bez przykładania ciśnienia powyżej temperatury krystalizacji powoduje stopniowy powrót do stanu sprzed obróbki HPHT.

Na podstawie wykonanych badań XRD oraz HPTA zaproponowano pseudodiagram fazowy badanego układu, a ściślej mapę przemian fazowych w zakresie P od ciśnienia atmosferycznego do 1 GPa i w zakresie T od temperatury pokojowej do 1050 K . Istotną hipotezą, wynikającą z analizy tej mapy jest fakt, że pochodząca z tygla ceramicznego domieszka Si nie wchodzi, jako domieszka stabilizująca do struktury $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ lecz, pod ciśnieniem większym od $0,3\text{ GPa}$ i temperaturach wyższych od 950 K , tworzy z tlenkiem bizmutu odrębną fazę Bi_2SiO_5 . Wynika stąd wniosek, że nie jest łatwo aby jony Si wniknęły do struktury fazy δ . Jest to jeszcze jeden argument za tym, aby uznać że stabilizacja fazy δ w temperaturze pokojowej jest możliwa dzięki uwięzieniu nanoziaren tej fazy w osnowie szklistej.

6 Wnioski końcowe i podsumowanie

Wyniki niniejszej pracy można podsumować następująco:

1. Według najlepszej wiedzy autora po raz pierwszy zastosowano wysokie ciśnienie izostaticzne do otrzymania i wszechstronnego zbadania nowych materiałów o potencjalnych zastosowaniach w urządzeniach do magazynowania i konwersji energii.
2. Punktem wyjścia było otrzymanie szkieł: sodowo-żelazowo-fosforanowego o nominalnym składzie NaFePO_4 oraz bizmutowo-glinowo-krzemianowego z układu $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Pierwsze z nich to możliwy katodowy materiał elektrodowy w bateriach sodowych, a drugie – potencjalny materiał elektrolityczny np. w ogniwach paliwowych lub czujnikach tlenu.
3. Otrzymane szkła poddano obróbce ciśnieniowo-termicznej określanej w pracy skrótem HPHT (*high pressure–high temperature*).
4. Pod wpływem obróbki HPHT przy ciśnieniu 1 GPa otrzymano nanokompozyt składający się z aktywnych elektrochemicznie faz: 55% alluaudytu o wzorze $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ oraz 45% NASICONu o wzorze $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Średni rozmiar ziaren pierwszej fazy wynosił 42 nm, a drugiej 91 nm.
5. Zaobserwowano znaczący wpływ przemiany pod wysokim ciśnieniem na elektronowe (polaronowe) przewodnictwo elektryczne. Początkowa przewodność elektryczna szkła po obróbce HPHT wzrosła o 2 rzędy wielkości przy jednoczesnym zmniejszeniu energii aktywacji od 0,57 eV do 0,41 eV. Wyniki te zinterpretowano na gruncie teorii Motta zakładając, że pod wpływem wysokiego ciśnienia zmniejsza się odległość między centrami hoppingu $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.
6. Analogiczny wpływ wysokiego ciśnienia zaobserwowano w przypadku czasów relaksacji charakteryzujących transport nośników ładunku w badanych układach. Po obróbce HPHT czasy relaksacji zmalały o około 2 rzędy wielkości, a stowarzyszone z nimi energie aktywacji, podobnie jak w przypadku przewodnictwa, zmalały co też wyjaśniono teorią hoppingu Motta.
7. Stosując reprezentację modułu dielektrycznego w ramach szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS) zaproponowano rozdzielenie procesów

elektronowych (polaronowych) oraz jonowych składających się na całkowite przewodnictwo elektryczne w badanych szklach i nanokompozytach sodowych.

8. Stosując spektroskopię BDS zbadano przewodnictwo zmiennoprądowe AC otrzymanych szkieł i nanokompozytów sodowych. Stwierdzono, że zarówno przed jak i po obróbce HPHT jest ono wyższe niż przewodnictwo DC. Jednocześnie energia aktywacji przewodnictwa zmiennoprądowego zmalała z 0,40 eV dla szkła, do 0,18 eV dla nanokompozytu. W obu przypadkach energie aktywacji przewodnictwa zmiennoprądowego są niższe niż przewodnictwa stałoprądowego szkła oraz nanokompozytu, które wyniosły odpowiednio 0,57 eV i 0,41 eV. Wynika to z faktu, że przewodnictwo AC odnosi się do lokalnych przeskoków ładunku elektrycznego, w odróżnieniu od przewodnictwa DC, które dotyczy transportu dalekozasięgowego.
9. Szkło układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ otrzymano metodą *melt-quenching* z tygla ceramicznego w skład którego wchodzi szkłotwórcze tlenki SiO_2 i Al_2O_3 . Wsadem tygla był proszek $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.
10. Na podstawie serii pomiarów analizy termicznej (HPTA) pod ciśnieniem oraz badań rentgenograficznych XRD zaproponowano pseudodiagram fazowy we współrzędnych $p\text{--}T$ dla układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. Na podstawie tego diagramu stwierdzono, że superjonowa faza $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ występuje w trójkącie o wierzchołkach: (477°C, 100 kPa), (600°C, 100 kPa), (478°C, 500 MPa), gdzie 100 kPa to ciśnienie atmosferyczne.
11. Analiza uzyskanego pseudodiagramu fazowego wykazała, że pochodzące z tygla niekontrolowane domieszki Si^{4+} i Al^{3+} nie są domieszkami stabilizującymi fazę $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, ponieważ jony Si^{4+} wbudowują się w strukturę krystaliczną układu przy parametrach p oraz T znacząco różnych niż te, które odpowiadają istnieniu fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Podobnie jony Al^{3+} nie wnikają do struktury fazy δ , ponieważ według diagramu nie tworzą żadnych faz krystalicznych, najwyraźniej dlatego, że wchodzi w skład obszaru amorficznego (ciecz przechłodzona).
12. Stosując spektroskopię impedancyjną IS zbadano temperaturowe zależności przewodności jononowej (O^{2-}) w szklach układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ oraz kompozytach zawierających $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ w osnowie szklistej, otrzymanych jedynie metodą obróbki termicznej (HT). Ponadto, zbadano temperaturowe zależności przewodności ciśnieniowanych szkieł (HPHT) i nanokompozytów otrzymanych po obróbce ciśnieniowej (HT+HPHT).

13. Spośród badanych serii próbek najwyższą całkowitą przewodność jonową w temperaturze 600°C wynoszącą $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ stwierdzono w próbkach po obróbce HT zawierających fazę $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ o średnich rozmiarach ziaren 61,3 nm uwięzionych w osnowie szklistej. Efektywna energia aktywacji przewodnictwa jonowego wynosi 1,23 eV.
14. Wyodrębniona z diagramów impedancyjnych wartość wewnątrzziarnowej przewodności ciśnieniowanej fazy δ ekstrapolowanej do 600°C wynosi $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$. Natomiast energia aktywacji w temperaturze powyżej 250°C zmniejsza się dosyć znacznie od wartości 1,14 eV do 0,82 eV, co sugeruje przejście od fazy jonowej do superjonowej. Podczas chłodzenia następuje dalsze zmniejszenie energii aktywacji do 0,69 eV i wzrost do 1,10 eV poniżej 350°C. To zachowanie świadczy najwyraźniej o tym, że w temperaturach powyżej 350°C podsieć ruchliwych jonów sodu jest niestabilna termodynamicznie.

Bibliografia

- [1] Grzegorz Jasiński. Co dalej z rozwojem polskiej technologii magazynów energii?, Czerwiec 2024. wywiad RMF FM z prof. Janiną Molendą (AGH) i prof. Marcinem Molendą (UJ), [dostęp 20 czerwca 2024]. URL: <https://www.rmf24.pl/nauka/news-co-dalej-z-rozwojem-polskiej-technologii-magazynow-energii,nId,7584505>. 10
- [2] C. M. Julien, K. Zaghib, A. Mauger, M. Massot, A. Ait-Salah, M. Selmane, and F. Gendron. Characterization of the carbon coating onto LiFePO_4 particles used in lithium batteries. *Journal of Applied Physics*, 100(6):063511, 2006. doi:10.1063/1.2337556. 11
- [3] T. K. Pietrzak. *Nowe nanomateriały oparte na szklach wanadanowo-fosforanowych i żelazowo-fosforanowych*. Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa, 2012. 11, 22
- [4] Tomasz K Pietrzak, Łukasz Pawliszak, Przemysław P Michalski, Marek Wasiucioneck, and Jerzy E Garbarczyk. Highly conductive $90 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot 10 \text{ P}_2\text{O}_5$ nanocrystalline cathode materials for lithium-ion batteries. *Procedia Eng.*, 98:28–35, 2014. doi:10.1016/j.proeng.2014.12.483. 11
- [5] Jerzy E Garbarczyk, Tomasz K Pietrzak, Marek Wasiucioneck, Anna Kaleta, Agata Dorau, and Jan L Nowiński. High electronic conductivity in nanostructured materials based on lithium-iron-vanadate-phosphate glasses. *Solid State Ion.*, 272:53–59, April 2015. doi:10.1016/j.ssi.2014.12.019. 11
- [6] Tomasz K Pietrzak, Warsaw University of Technology, Jerzy E Garbarczyk, Marek Wasiucioneck, and Jan L Nowiński. Nanocrystallisation in vanadate phosphate and lithium iron vanadate phosphate glasses. *Phys. Chem. Glasses Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 57(3):113–124, June 2016. doi:10.13036/17533562.57.3.038. 11, 15
- [7] P. Baranowski, S. Starzonek, A. Drozd-Rzoska, S. J. Rzoska, M. Bockowski, P. Keblinski, T. K. Pietrzak, and J. E. Garbarczyk. Multifold pressure-induced increase of electric conductivity in $\text{LiFe}_{0.75}\text{V}_{0.10}\text{PO}_4$ glass. *Scientific Reports*, 2019. doi:10.1038/s41598-019-53232-z. 11, 14, 54, 61, 70

- [8] P. Baranowski. Wpływ wysokiego ciśnienia i temperatury na wybrane właściwości fizyczne szkieł układu $Li_2O - FeO - V_2O_5 - P_2O_5$. Master's thesis, Politechnika Warszawska, 2018. 11, 14
- [9] Sakurambo. Diagram of a solid oxide fuel cell.
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2924674>, 2007. [dostęp 10.11.20],
 domena publiczna. 12, 141
- [10] Program PDF-4. [dostęp 20.05.2024]. URL: <https://www.icdd.com/>. 13, 14, 16, 18, 19, 141
- [11] International Centre for Diffraction Data - baza danych krystalograficznych, 2024. [dostęp 20.05.2024]. URL: <https://www.icdd.com/>. 13, 14, 16, 18, 19, 43, 56, 58, 88, 90, 91, 99, 141
- [12] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(4):1188–1194, apr 1997. doi:10.1149/1.1837571. 13, 14
- [13] Xufeng Zhou, Feng Wang, Yimei Zhu, and Zhaoping Liu. Graphene modified $LiFePO_4$ cathode materials for high power lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 21:3353–3358, 2011. doi:10.1039/C0JM03287E. 13, 14
- [14] Jiying Li, Wenlong Yao, Steve Martin, and David Vaknin. Lithium ion conductivity in single crystal $LiFePO_4$. *Solid State Ionics*, 179:2016–2019, 10 2008. doi:10.1016/j.ssi.2008.06.028. 13
- [15] Chunsheng Wang and Jian Hong. Ionic/electronic conducting characteristics of $LiFePO_4$ cathode materials: The determining factors for high rate performance. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10(3):A65, jan 2007. doi:10.1149/1.2409768. 13, 14
- [16] Tomasz K. Pietrzak, Irena Gorzkowska, Jan L. Nowiński, Jerzy E. Garbarczyk, and Marek Wasiucionek. Preparation of triphylite-like glasses and nanomaterials in the $LiFePO_4-V_2O_5$ system and study on their electrical conductivity. *Functional Materials Letters*, 04(02):143–145, 2011. doi:10.1142/S1793604711001750. 13, 14
- [17] K. Zaghib, J. Trottier, P. Hovington, F. Brochu, A. Guerfi, A. Mauger, and C.M. Julien. Characterization of Na-based phosphate as electrode materials for electrochemical cells.

- Journal of Power Sources*, 196(22):9612–9617, 2011. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.06.061. 14
- [18] Tomasz K. Pietrzak, Paulina E. Kruk-Fura, Piotr J. Mikołajczuk, and Jerzy E. Garbarczyk. Syntheses and nanocrystallization of $\text{NaF-M}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ NASICON-like phosphate glasses ($M = \text{V, Ti, Fe}$). *International Journal of Applied Glass Science*, 11(1):87–96, 2019. doi:10.1111/ijag.13643. 15, 16, 49, 54, 70, 142
- [19] Jongsoo Kim, Dong-Hwa Seo, Hyungsub Kim, Inchul Park, Jung-Keun Yoo, Sung-Kyun Jung, Young-Uk Park, William A. Goddard III, and Kisuk Kang. Unexpected discovery of low-cost maricite NaFePO_4 as a high-performance electrode for na-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 8:540–545, 2015. doi:10.1039/C4EE03215B. 15
- [20] Bingqiu Liu, Qi Zhang, Lu Li, Lingyu Zhang, Zhanshuang Jin, Chungang Wang, and Zhongmin Su. Achieving highly electrochemically active maricite NaFePO_4 with ultrafine $\text{NaFePO}_4\text{@C}$ subunits for high rate and low temperature sodium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 405:126689, 2021. doi:10.1016/j.cej.2020.126689. 15
- [21] John B Goodenough, HY-P Hong, and JA Kafalas. Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures. *Materials Research Bulletin*, 11(2):203–220, 1976. doi:10.1016/0025-5408(76)90077-5. 15
- [22] N a Anantharamulu, K Koteswara Rao, G Rambabu, B Vijaya Kumar, Velchuri Radha, and M Vithal. A wide-ranging review on nasicon type materials. *Journal of materials science*, 46:2821–2837, 2011. doi:10.1007/s10853-011-5302-5. 15
- [23] C. Masquelier, C. Wurm, J. Rodríguez-Carvajal, J. Gaubicher, and L. Nazar. A Powder Neutron Diffraction Investigation of the Two Rhombohedral NASICON Analogues: $\gamma\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. *Chemistry of Materials*, 12(2):525–532, 2000. doi:10.1021/cm991138n. 15
- [24] Fabien Lalère, Jean-Bernard Leriche, Matthieu Courty, Sylvain Boulineau, Virginie Viallet, Christian Masquelier, and Vincent Seznec. An all-solid state NASICON sodium battery operating at 200°C. *Journal of Power Sources*, 247:975–980, 2014. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.09.051. 16
- [25] Maciej Nowagiel, Anton Hul, Edvardas Kazakevicius, Algimantas Kežionis, Jerzy E. Garbarczyk, and Tomasz K. Pietrzak. Optimization of electrical properties of

- nanocrystallized $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ nasicon-like glasses ($\text{M} = \text{V}, \text{Ti}, \text{Fe}$). *Coatings*, 13(3), 2023. doi:10.3390/coatings13030482. 16
- [26] A Damour et al. Sur un nouveau phosphate de fer, de manganèse et de soude, l'alluaudite, trouvé dans le département de la haute-vienne. *Ann. Des Mines*, 13:341–350, 1848. 16
- [27] D. Jerome Fisher. Alluaudite. *American Mineralogist*, 40(11-12):1100–1109, 12 1955. arXiv:<https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-pdf/40/11-12/1100/4246533/am-1955-1100.pdf>. 16
- [28] Paul B. Moore. Crystal Chemistry of the Alluaudite Structure Type: Contribution to the Paragenesis of Pegmatite Phosphate Giant Crystals. *American Mineralogist*, 56(11-12):1955–1975, 12 1971. arXiv:<https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-pdf/56/11-12/1955/4250838/am-1971-1955.pdf>. 16, 17
- [29] Khiem Trad, Dany Carlier, Laurence Croguennec, Alain Wattiaux, Mongi Ben Amara, and Claude Delmas. Structural Study of the $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ Alluaudite Phases and Their Electrochemical Properties As Positive Electrodes in Lithium Batteries. *Inorganic Chemistry*, 49(22):10378–10389, November 2010. Publisher: American Chemical Society. doi:10.1021/ic101130m. 17
- [30] Frédéric Hatert, Paul Keller, Falk Lissner, Diano Antenucci, and André Mathieu Fransolet. First experimental evidence of alluaudite like phosphates with high Li content: the $(\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x)\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_3$ series ($x = 0$ to 1). *European Journal of Mineralogy*, 12(4):847–857, 07 2000. doi:10.1127/ejm/12/4/0847. 17
- [31] Debasmita Dwivedi, Prabeer Barpanda, and Atsuo Yamada. Alluaudite battery cathodes. *Small Methods*, 4(7):2000051, July 2020. doi:10.1002/smt.202000051. 17
- [32] Maciej Nowagiel, Mateusz J. Samsel, and Tomasz K. Pietrzak. Towards the high phase purity of nanostructured alluaudite-type glass-ceramics cathode materials for sodium ion batteries. *Materials*, 14(17), 2021. doi:10.3390/ma14174997. 17
- [33] Ernest M Levin and Robert S Roth. Polymorphism of bismuth sesquioxide. I. pure Bi_2O_3 . *J. Res. Natl. Bur. Stand. A Phys. Chem.*, 68A(2):189–195, 1964. Publisher: National Institute of Standards and Technology (NIST). doi:10.6028/jres.068A.019. 17

- [34] Michel Drache, Pascal Roussel, and Jean-Pierre Wignacourt. Structures and oxide mobility in Bi–Ln–O materials: heritage of Bi₂O₃. *Chem. Rev.*, 107(1):80–96, 2007. Publisher: American Chemical Society (ACS). doi:10.1021/cr050977s. 17
- [35] Tomasz K. Pietrzak, Jerzy E. Garbarczyk, and Marek Wasiucione. Stabilization of the δ -Bi₂O₃-like structure down to room temperature by thermal nanocrystallization of bismuth oxide-based glasses. *Solid State Ionics*, 323:78–84, 2018. doi:10.1016/j.ssi.2018.05.021. 17, 19, 21, 33, 100
- [36] Joachim Krüger, Peter Winkler, Eberhard Lüderitz, Manfred Lück, and Hans Uwe Wolf. *Bismuth, Bismuth Alloys, and Bismuth Compounds*, pages 113–133. John Wiley and Sons, Ltd, 2003. doi:10.1002/14356007.a04_171. 17
- [37] Nicoleta Cornei, Nathalie Tancrét, Francis Abraham, and Olivier Mentré. New ε -Bi₂O₃ metastable polymorph. *Inorg. Chem.*, 45(13):4886–4888, 2006. Publisher: American Chemical Society (ACS). doi:10.1021/ic0605221. 17
- [38] A F Gualtieri, S Immovilli, and M Prudenziati. Powder X-ray diffraction data for the new polymorphic compound ω -Bi₂O₃. *Powder Diff.*, 12(2):90–92, 1997. Publisher: Cambridge University Press (CUP). doi:10.1017/S0885715600009490. 17
- [39] H A Harwig and A G Gerards. Electrical properties of the α , β , γ , and δ phases of bismuth sesquioxide. *J. Solid State Chem.*, 26(3):265–274, 1978. Publisher: Elsevier BV. doi:10.1016/0022-4596(78)90161-5. 18, 19
- [40] H. A. Harwig and A. G. Gerards. The polymorphism of bismuth sesquioxide. *Thermochimica Acta*, 28:121–131, 1979. doi:10.1016/0040-6031(79)87011-2. 18, 19
- [41] L.G. Sillén. *X-Ray Studies on Bismuth Trioxide*. Arkiv för kemi, mineralogi och geologi. Almqvist & Wiksell, 1937. URL: <https://books.google.de/books?id=c9KdGwAACAAJ>. 18, 19
- [42] Gunnar Malmros. The crystal structure of α -Bi₂O₃. *Acta Chem. Scand*, 24(2):384, 1970. 18
- [43] Maria Thompson. *Synthesis and characterisation of δ -Bi₂O₃ related materials stabilised by substitutions of Ca, Ga, Nb and Re*. PhD thesis, University of Birmingham, 2010. 18, 19

- [44] Bella Aprimanti Utami, Heri Sutanto, and Eko Hidayanto. Recent advances in doped Bi_2O_3 and its photocatalytic activity: A review. *Int J Res Rev*, 9(1):216–230, 2022. Publisher: Galore Knowledge Publication Pvt. Ltd. doi:10.52403/ijrr.20220128. 18, 19
- [45] P. Kruk-Fura. *Nowe metody otrzymywania oraz badanie właściwości strukturalnych i elektrycznych nanomateriałów zawierających stabilną w temperaturze pokojowej fazę $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$* . Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa, 2023. 18, 21, 22, 82, 99, 100, 116
- [46] B. Aurivillius. Mixed bismuth oxides with layer lattices i. the structure type of $\text{CaNb}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$. *Arkiv Kemi*, 1(54):463–480, 1949. URL: <https://cir.nii.ac.jp/crid/1572261549014242816>. 18
- [47] S K Blower and C Greaves. The structure of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ from powder neutron diffraction data. *Acta Crystallogr. C*, 44(4):587–589, 1988. Publisher: International Union of Crystallography (IUCr). doi:10.1107/S0108270187011661. 18
- [48] Dilpuneet S. Aidhy, Susan B. Sinnott, Eric D. Wachsman, and Simon R. Phillpot. Effect of ionic polarizability on oxygen diffusion in $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ from atomistic simulation. *Ionics*, 16(4):297–303, 2010. doi:10.1007/s11581-010-0430-5. 19
- [49] G. Gattow and H. Schröder. Über Wismutoxide. III. Die Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikation von Wismut(III)-oxid ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 318(3-4):176–189, 1962. doi:10.1002/zaac.19623180307. 19
- [50] B T M Willis. The anomalous behaviour of the neutron reflexion of fluorite. *Acta Crystallogr.*, 18(1):75–76, 1965. doi:10.1107/S0365110X65000130. 19
- [51] Peter William Atkins. *Chemia fizyczna*. Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa, 2022. 20
- [52] VM Arole and SV Munde. Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches-an overview. *J. Mater. Sci*, 1:89–93, 2014. 20
- [53] T. Takeyama, N. Takahashi, T. Nakamura, and S. Itoh. Heteroepitaxial growth of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ thin films on $\text{CaF}_2(111)$ by chemical vapour deposition under atmospheric

- pressure. *Materials Research Bulletin*, 41(9):1690–1694, 2006. doi:10.1016/j.materresbull.2006.02.031. 21
- [54] DL Proffit, G-R Bai, DD Fong, TT Fister, SO Hruszkewycz, MJ Highland, PM Baldo, PH Fuoss, TO Mason, and JA Eastman. Phase stabilization of δ -Bi₂O₃ nanostructures by epitaxial growth onto single crystal SrTiO₃ or DyScO₃ substrates. *Applied Physics Letters*, 96(2), 2010. doi:10.1063/1.3291068. 21
- [55] Kevin Laurent, GY Wang, Sandrine Tusseau-Nenez, and Yamin Leprince-Wang. Structure and conductivity studies of electrodeposited δ -Bi₂O₃. *Solid State Ionics*, 178(33-34):1735–1739, 2008. doi:10.1016/j.ssi.2007.11.013. 21
- [56] HT Fan, SS Pan, XM Teng, C Ye, and GH Li. Structure and thermal stability of δ -Bi₂O₃ thin films deposited by reactive sputtering. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(9):1939, 2006. doi:10.1088/0022-3727/39/9/032. 21
- [57] Anna Borowska-Centkowska, M Leszczynska, Wojciech Wróbel, M Malys, Marcin Krynski, S Hull, F Krok, and I Abrahams. Structure and conductivity in tungsten doped δ -Bi₃YO₆. *Solid State Ionics*, 308:61–67, 2017. doi:10.1016/j.ssi.2017.06.001. 21
- [58] NM Sammes, GA Tompsett, H Näfe, and F Aldinger. Bismuth based oxide electrolytes—structure and ionic conductivity. *Journal of the European Ceramic Society*, 19(10):1801–1826, 1999. doi:10.1016/S0955-2219(99)00009-6. 21
- [59] Akiteru Watanabe and Masami Sekita. Stabilized δ -Bi₂O₃ phase in the system Bi₂O₃–Er₂O₃–WO₃ and its oxide-ion conduction. *Solid State Ionics*, 176(31-34):2429–2433, 2005. doi:10.1016/j.ssi.2005.02.027. 21
- [60] Doh Won Jung, Juan C Nino, Keith L Duncan, Sean R Bishop, and Eric D Wachsman. Enhanced long-term stability of bismuth oxide-based electrolytes for operation at 500°C. *Ionics*, 16:97–103, 2010. doi:10.1007/s11581-009-0402-9. 21
- [61] I Abrahams, Anna Kozanecka-Szmigiel, Franciszek Krok, Wojciech Wróbel, SCM Chan, and JR Dygas. Correlation of defect structure and ionic conductivity in δ -phase solid solutions in the Bi₃NbO₇–Bi₃YO₆ system. *Solid State Ionics*, 177(19-25):1761–1765, 2006. 21

- [62] A. Borowska-Centkowska, A. Kario, F. Krok, I. Abrahams, S.C.M. Chan, X. Liu, W. Wrobel, M. Malys, S. Hull, J.R. Dygas, and E. Suard. Defect structure and electrical conductivity in the $\text{Bi}_{3-x}\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7.1-3x/2}$ system. *Solid State Ionics*, 181(39):1750–1756, 2010. doi:10.1016/j.ssi.2010.09.055. 21
- [63] Marcin Hołdyński. *Struktura krystaliczna i przewodnictwo elektryczne tlenków bizmutowo-niobowych domieszkowanych itrem*. Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa, 2010. 21
- [64] Anna Borowska-Centkowska. *Struktura krystaliczna i właściwości elektryczne związków układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}\text{WO}_3\text{--}\text{La}_2\text{O}_3$* . Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa, 2013. 21
- [65] Michał Struzik. *Właściwości strukturalne i elektryczne związków układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--}\text{Nb}_2\text{O}_5$* . Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa, 2012. 21
- [66] M Leszczyńska, M Holdynski, Franciszek Krok, I Abrahams, X Liu, and Wojciech Wróbel. Structural and electrical properties of $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-x}$. *Solid State Ionics*, 181(17-18):796–811, 2010. 21
- [67] Marzena Leszczyńska-Redek. *Właściwości strukturalne i elektryczne związków układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}\text{RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE}=\text{Er}, \text{Yb}$)*. Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa, 2014. 21
- [68] Paulina Kruk-Fura and Jerzy E. Garbarczyk. Studies on $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ based nanocrystalline glass-ceramics stabilized at room temperature by novel methods. *Applied Sciences*, 12(15), 2022. doi:10.3390/app12157885. 21, 82, 91
- [69] Tomasz K Pietrzak, Agata Jarocka, Cezariusz Jastrzębski, Tomasz Płociński, Marek Wasiucione, and Jerzy E Garbarczyk. Facile and reproducible method of stabilizing $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phases confined in nanocrystallites embedded in amorphous matrix. *Scientific Reports*, 11(1):19145, 2021. doi:10.1038/s41598-021-98435-5. 21, 22, 70, 82, 83, 85, 91
- [70] Paweł Jóźwiak. *Transport ładunku elektrycznego w szklach układu $\text{Li}_2\text{O--}\text{V}_2\text{O}_5\text{--}\text{P}_2\text{O}_5$* . Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa, 2003. 22

- [71] Krzysztof Gadomski. Synteza i badanie właściwości szklistych i nanokrystalicznych odpowiedników oliwinów LiFePO_4 . Praca inżynierska, Politechnika Warszawska, Warszawa, 2021. 23, 142
- [72] H. Gleiter. Nanostructured materials: state of the art and perspectives. *Nanostructured Materials*, 6(1):3–14, 1995. doi:10.1016/0965-9773(95)00025-9. 24
- [73] Martin Ermrich and Detlef Oppel. *X-Ray powder diffraction*. PANalytical GmbH, 2011. 25
- [74] Ray Egerton. *Physical principles of electron microscopy*. Springer, New York, NY, 1 edition, May 2008. 26
- [75] Szymon Starzonek, Aleksander Szpakiewicz-Szatan, Sylwester J Rzoska, Aleksandra Drozd-Rzoska, Michał Boćkowski, Tomasz K Pietrzak, and Jerzy E Garbaczuk. Pressure-driven relaxation processes in nanocomposite ionic glass $\text{LiFe}_{0.75}\text{V}_{0.10}\text{PO}_4$. *J. Non Cryst. Solids*, 605(122163):122163, April 2023. Publisher: Elsevier BV. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2023.122163. 27, 28, 61, 99, 142
- [76] Nevill Francis Mott and Ralph Howard Fowler. The electrical conductivity of transition metals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 153(880):699–717, 1936. doi:10.1098/rspa.1936.0031. 28
- [77] Nevill Francis Mott. Electrons in disordered structures. *Advances in Physics*, 16(61):49–144, 1967. doi:10.1080/00018736700101265. 28, 29, 31
- [78] I G Austin and N F Mott. Polarons in crystalline and non-crystalline materials. *Adv. Phys.*, 18(71):41–102, January 1969. doi:10.1080/00018736900101267. 28, 29
- [79] Lev Davidovich Landau. Electron motion in crystal lattices. *Phys. Z. Sowjet.*, 3:664, 1933. 28
- [80] P Debye. Zur theorie der spezifischen wärmen. *Ann. Phys.*, 344(14):789–839, January 1912. doi:10.1002/andp.19123441404. 29
- [81] Richard Zallen. *Fizyka ciał amorficznych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, wydanie pierwsze. edition, 1994. 31, 45

- [82] Władysław Bogusz. *Elektrolity stałe: właściwości elektryczne i sposoby ich pomiaru*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1995. 31, 32, 33, 112, 142
- [83] Su Fang. Anomalous phenomenon of conductivity of the amorphous fast ionic conductor $B_2O_3-0.7Li_2O-0.7LiCl$ during the crystallization process. *Solid State Ionics*, 7(1):37–41, 1982. doi:10.1016/0167-2738(82)90065-0. 33
- [84] Roberto Garrappa, Francesco Mainardi, and Guido Maione. Models of Dielectric Relaxation Based on Completely Monotone Functions. *Fractional Calculus and Applied Analysis*, 19(5):1105–1160, October 2016. doi:10.1515/fca-2016-0060. 34, 150, 152, 153
- [85] A.K. Jonscher. Frequency-dependence of conductivity in hopping systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 8-10:293–315, 1972. Amorphous and Liquid Semiconductors. doi:10.1016/0022-3093(72)90151-2. 34, 36, 40
- [86] Andrzej K Jonscher. *Dielectric relaxation in solids*. Chelsea Dielectrics Press Limited, London, 1983. 34, 36, 40, 76, 150, 152, 153, 154
- [87] A. K. Behera, N.K. Mohanty, S.K. Satpathy, B Behera, and P. Nayak. Investigation of complex impedance and modulus properties of Nd doped $0.5BiFeO_3-0.5PbTiO_3$ multiferroic composites materials. <https://arxiv.org/pdf/1403.7981.pdf>. [dostęp 30.06.19]. 36
- [88] A. K. Jonscher. The ‘universal’ dielectric response. *Nature*, 267(5613):673–679, 1977. doi:10.1038/267673a0. 36
- [89] K Funke. Jump relaxation in solid electrolytes. *Prog. Solid State Chem.*, 22(2):111–195, January 1993. doi:10.1016/0079-6786(93)90002-9. 37, 80
- [90] C Cramer. Complete conductivity spectra of fast ion conducting silver iodide/silver selenate glasses. *Solid State Ion.*, 105(1-4):109–120, January 1998. doi:10.1016/S0167-2738(97)00456-6. 37, 80
- [91] S R Elliott and A P Owens. The diffusion-controlled relaxation model for ionic transport in glasses. *Philos. Mag. B*, 60(6):777–792, December 1989. doi:10.1080/13642818908209742. 37, 80

- [92] J Petersen and W Dieterich. Effects of coulomb interaction and disorder in a stochastic lattice gas. *Philos. Mag. B*, 65(2):231–241, February 1992. doi:10.1080/13642819208217898. 37, 80
- [93] P Maass, J Petersen, A Bunde, W Dieterich, and H E Roman. Non-Debye relaxation in structurally disordered ionic conductors: Effect of coulomb interaction. *Phys. Rev. Lett.*, 66(1):52–55, January 1991. doi:10.1103/PhysRevLett.66.52. 37, 80
- [94] K L Ngai, R W Rendell, and C León. The crossover from the near constant loss to ion hopping ac conductivity in ionic conductors: the crossover times. *J. Non Cryst. Solids*, 307-310:1039–1049, September 2002. doi:10.1016/S0022-3093(02)01570-3. 37, 80
- [95] A Pradel. Ion dynamics in superionic chalcogenide glasses studied in large frequency and temperature ranges. *Solid State Ion.*, 105(1-4):139–148, January 1998. doi:10.1016/S0167-2738(97)00459-1. 37, 80
- [96] K D Murphy, G W Hunt, and D P Almond. Evidence of emergent scaling in mechanical systems. *Philos. Mag. (Abingdon)*, 86(21-22):3325–3338, July 2006. doi:10.1080/14786430500197934. 37, 78
- [97] Chongpu Zhai, Dorian Hanaor, and Yixiang Gan. Universality of the emergent scaling in finite random binary percolation networks. *PLoS One*, 12(2):e0172298, February 2017. doi:10.1371/journal.pone.0172298. 37, 78
- [98] F. Kremmer and A. Schönhals. *Broadband Dielectric Spectroscopy*, pages 10–19, 146–149, 242–244, 302–305. Springer, Berlin Heidelberg, 2003. 39, 142
- [99] R. M. Hill and A. K. Jonscher. The dielectric behaviour of condensed matter and its many-body interpretation. *Contemporary Physics*, 24(1):75–110, 1983. doi:10.1080/00107518308227472. 40, 154
- [100] A. Chełkowski. *Fizyka dielektryków*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1993. 40
- [101] Aleksander Szpakiewicz-Szatan, Szymon Starzonek, Tomasz K Pietrzak, Jerzy E Garbarczyk, Sylwester J Rzoska, and Michał Boćkowski. Novel high-pressure nanocomposites for cathode materials in sodium batteries. *Nanomaterials (Basel)*,

- 13(1):164, December 2022. Publisher: MDPI AG. doi:10.3390/nano13010164. 40, 55, 69, 71, 72, 73, 142, 143, 144
- [102] M. A. R. Miranda and J. M. Sasaki. The limit of application of the Scherrer equation. *Acta crystallographica. Section A, Foundations and advances*, 74(Pt 1):54–65, January 2018. Place: United States. doi:10.1107/S2053273317014929. 43
- [103] Glass points and glass transition temperatures. [dostęp 02.07.2024]. URL: <https://www.linseis.com/en/wiki-en/glass-points-and-glass-transition-temperatures/>. 45
- [104] Overview of glass transition analysis by differential scanning calorimetry. [dostęp 02.07.2024]. URL: <https://www.tainstruments.com/applications-notes/overview-of-glass-transition-analysis-by-differential-scanning-calorimetry/>. 45
- [105] James E Shelby and Maria Lopes. *Introduction to Glass Science and Technology (2nd Edition)*. RSC paperbacks. Royal Society of Chemistry, La Vergne, 2 edition, 2005. doi:10.1039/9781847551160. 45
- [106] Mouritz N. Svenson, John C. Mauro, Sylwester J. Rzoska, Michal Bockowski, and Morten M. Smedskjaer. Accessing Forbidden Glass Regimes through High-Pressure Sub-Tg Annealing. *Scientific Reports*, 7(1):46631, April 2017. doi:10.1038/srep46631. 50
- [107] Mouritz N. Svenson, G. Laura Paraschiv, Francisco Muñoz, Yuanzheng Yue, Sylwester J. Rzoska, Michal Bockowski, Lars R. Jensen, and Morten M. Smedskjaer. Pressure-induced structural transformations in phosphorus oxynitride glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 452:153–160, 2016. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2016.08.039. 50
- [108] Saurabh Kapoor, Xiaoju Guo, Randall E. Youngman, Carrie L. Hogue, John C. Mauro, Sylwester J. Rzoska, Michal Bockowski, Lars R. Jensen, and Morten M. Smedskjaer. Network glasses under pressure: Permanent densification in modifier-free $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$ systems. *Phys. Rev. Appl.*, 7:054011, May 2017. doi:10.1103/PhysRevApplied.7.054011. 50
- [109] Ying Shi, Nadja T. Lonnroth, Randall E. Youngman, Sylwester J. Rzoska, Michal Bockowski, and Morten M. Smedskjaer. Pressure-induced structural changes in titanophosphate glasses studied by neutron and X-ray total scattering analyses. *Journal of*

- Non-Crystalline Solids*, 483:50–59, 2018. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309317307184>, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.12.055. 50
- [110] Saurabh Kapoor, Randall E. Youngman, Lina Ma, Nadja Lönnroth, Sylwester J. Rzoska, Michal Bockowski, Lars R. Jensen, Mathieu Bauchy, and Morten M. Smedskjaer. Permanent densification of calcium aluminophosphate glasses. *Frontiers in Materials*, 6, 2019. doi:10.3389/fmats.2019.00063. 50
- [111] Martin Hermanek, Radek Zboril, Miroslav Mashlan, Libor Machala, and Oldrich Schneeweiss. Thermal behaviour of iron(ii) oxalate dihydrate in the atmosphere of its conversion gases. *J. Mater. Chem.*, 16:1273–1280, 2006. doi:10.1039/B514565A. 54
- [112] Jong-Wan Kim and Hae-Geon Lee. Thermal and carbothermic decomposition of Na_2CO_3 and Li_2CO_3 . *Metallurgical and Materials Transactions B*, 32, 02 2001. doi:10.1007/s11663-001-0003-0. 54
- [113] A Pardo, J Romero, and E Ortiz. High-temperature behaviour of ammonium dihydrogen phosphate. *Journal of Physics: Conference Series*, 935:012050, dec 2017. doi:10.1088/1742-6596/935/1/012050. 54
- [114] Adrianna E. Chamryga, Maciej Nowagiel, and Tomasz K. Pietrzak. Syntheses and nanocrystallization of $\text{Na}_2\text{O}-\text{M}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ alluaudite-like phosphate glasses ($\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Mn}$). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 526:119721, 2019. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2019.119721. 54, 70
- [115] Thermal conductivity of metals, metallic elements and alloys. https://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-metals-d_858.html, 2005. [dostęp 01.03.2020]. 54
- [116] Winfit, program komputerowy dystrybuowany przez firmę novocontrol technologies. 66, 67, 71, 72
- [117] T.K. Pietrzak, J.E. Garbarczyk, I. Gorzkowska, M. Wasiucioneck, J.L. Nowinski, S. Gierlotka, and P. Jozwiak. Correlation between electrical properties and microstructure of nanocrystallized $\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses. *Journal of Power Sources*, 194(1):73–80, 2009. XIth Polish Conference on Fast Ionic Conductors 2008. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.02.031. 70

- [118] Herbert Gleiter. Nanoglasses: a new kind of noncrystalline materials. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 4:517–533, September 2013. doi:10.3762/bjnano.4.61. 72
- [119] B Roling. Scaling properties of the conductivity spectra of glasses and supercooled melts. *Solid State Ionics*, 105(1):185–193, 1998. doi:10.1016/S0167-2738(97)00463-3. 76
- [120] Candice Cramer and M Buscher. Complete Conductivity Spectra of Fast Ion Conducting Silver Iodide/Silver Selenate Glasses. *Solid State Ionics*, 105:109–120, 01 1998. doi:10.1016/S0167-2738(97)00456-6. 76
- [121] Zeineb Raddaoui. Hopping conduction mechanism and impedance spectroscopy analyses of $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.25}\text{Na}_{0.05}\text{Mn}_{0.70}\text{Ti}_{0.30}\text{O}_3$ ceramic. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, 06 2021. doi:10.1007/s10854-021-06160-6. 76
- [122] D.P. Almond, G.K. Duncan, and A.R. West. The determination of hopping rates and carrier concentrations in ionic conductors by a new analysis of ac conductivity. *Solid State Ionics*, 8(2):159–164, 1983. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167273883900796>, doi:10.1016/0167-2738(83)90079-6. 76
- [123] D. Almond, C. Hunter, and A. West. The Extraction of Ionic Conductivities and Hopping Rates from ac Conductivity Data. *Journal of Materials Science*, 19:3236–3248, 01 1984. doi:10.1007/BF00549810. 76
- [124] Jeppe C. Dyre and Thomas B. Schrøder. *Superionic Conductor Physics: Hopping models for ion conduction in noncrystals*, pages 97–102. 2007. URL: https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789812706904_0018, doi:10.1142/9789812706904_0018. 76
- [125] Benjamin Morgan. Understanding fast-ion conduction in solid electrolytes. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 379:20190451, 10 2021. doi:10.1098/rsta.2019.0451. 76
- [126] Aleksander Szpakiewicz-Szatan, Szymon Starzonek, Jerzy E. Garbarczyk, Tomasz K. Pietrzak, Michał Boćkowski, and Sylwester J. Rzoska. AC electric conductivity of high pressure and high temperature formed NaFePO_4 glassy nanocomposite. *Nanomaterials*, 14(18), 2024. doi:10.3390/nano14181492. 80

- [127] Tomasz K. Pietrzak, Marek Wasiucioneck, and Jerzy E. Garbarczyk. Towards higher electric conductivity and wider phase stability range via nanostructured glass-ceramics processing. *Nanomaterials*, 11(5), 2021. doi:10.3390/nano11051321. 80
- [128] Tomasz K. Pietrzak, Marek Wasiucioneck, and Jerzy E. Garbarczyk. Towards higher electric conductivity and wider phase stability range via nanostructured glass-ceramics processing. *Nanomaterials*, 11(5), 2021. doi:10.3390/nano11051321. 82, 91, 100
- [129] Aleksander Szpakiewicz-Szatan, Tomasz K Pietrzak, Kacper Sierakowski, Michał Boćkowski, Sylwester J Rzoska, Jerzy E Garbarczyk, and Szymon Starzonek. Nanocrystallization of Bi_2O_3 based system from the glassy state under high compression. *Materialia*, 33(101975):101975, March 2024. Publisher: Elsevier BV. doi:10.1016/j.mtla.2023.101975. 86, 87, 89, 90, 98, 145, 147
- [130] Hiroki Taniguchi, Akihito Kuwabara, Jungeun Kim, Younghun Kim, Hiroki Moriwake, Sungwng Kim, Takuya Hoshiyama, Tsukasa Koyama, Shigeo Mori, Masaki Takata, Hideo Hosono, Yoshiyuki Inaguma, and Mitsuru Itoh. Ferroelectricity driven by twisting of silicate tetrahedral chains. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(31):8088–8092, 2013. doi:10.1002/anie.201302188. 99
- [131] Ken ichi Sakayori, Yasunori Matsui, Hiroyuki Abe, Eiji Nakamura, Mikihiro Kenmoku, Tomoyuki Hara, Daisuke Ishikawa, Akihiro Kokubu, Ken ichi Hirota, and Takuro Ikeda Takuro Ikeda. Curie temperature of BaTiO_3 . *Japanese Journal of Applied Physics*, 34(9S):5443, sep 1995. doi:10.1143/JJAP.34.5443. 99
- [132] Andrew J. Bell. Ferroelectrics: The role of ceramic science and engineering. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(7):1307–1317, 2008. Developments in Ceramic Science and Engineering: the last 50 years. A meeting in celebration of Professor Sir Richard Brook's 70th Birthday. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.014. 99
- [133] P. Machowski, J.E. Garbarczyk, and M. Wasiucioneck. Impedance spectra of mixed conductive silver vanadate-phosphate glasses. *Solid State Ionics*, 157(1):281–285, 2003. Proceedings of the 6th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT). doi:10.1016/S0167-2738(02)00222-9. 101, 156

- [134] Alexander F Zurhelle, Wilhelm Stehling, Rainer Waser, Roger A De Souza, and Stephan Menzel. Oxygen diffusion in platinum electrodes: A molecular dynamics study of the role of extended defects. *Advanced Materials Interfaces*, 9(2):2101257, 2022. doi: 10.1002/admi.202101257. 101
- [135] Nicolai Schmitt, Mareike Schmidt, Gerold Hübner, and Bastian J.M. Etzold. Oxygen reduction reaction measurements on platinum electrocatalysts in gas diffusion electrode half-cells: Influence of electrode preparation, measurement protocols and common pitfalls. *Journal of Power Sources*, 539:231530, 2022. doi:10.1016/j.jpowsour.2022.231530. 101
- [136] Pragati Singh, Raghvendra Pandey, Tadeusz Miruszewski, Kacper Dzierzgowski, Aleksandra Mielewczyk-Gryn, and Prabhakar Singh. Signature of Oxide-Ion Conduction in Alkaline-Earth-Metal-Doped Y_3GaO_6 . *ACS Omega*, 5(47):30395–30404, 2020. doi: 10.1021/acsomega.0c03433. 101
- [137] Bing Nan, Qiang Fu, Jing Yu, Miao Shu, Lu-Lu Zhou, Jinying Li, Wei-Wei Wang, Chun-Jiang Jia, Chao Ma, Jun-Xiang Chen, Lina Li, and Rui Si. Unique structure of active platinum-bismuth site for oxidation of carbon monoxide. *Nat. Commun.*, 12(1):3342, June 2021. doi:10.1038/s41467-021-23696-7. 101
- [138] Józef R. Dygas. *Study of electrical properties and structure of NASICON-type solid electrolytes*. A dissertation, Northwestern University, Evanston, Illinois, 1986. 112
- [139] Takehiko Takahashi and Hiroyasu Iwahara. Oxide ion conductors based on bismuthsesquioxide. *Materials Research Bulletin*, 13(12):1447–1453, 1978. doi: 10.1016/0025-5408(78)90138-1. 115
- [140] Wacław Jakubowski. *Przewodniki superjonowe : właściwości fizyczne i zastosowania*. Fizyka dla Przemysłu. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, wyd. i. edition, 1988. 115
- [141] Windeta, program komputerowy dystrybuowany przez firmę novocontrol technologies. 117
- [142] Graham Williams and David C Watts. Molecular motion in the glassy state. the effect of temperature and pressure on the dielectric β relaxation of polyvinyl chloride. *Transactions of the Faraday Society*, 67, 1971. doi:10.1039/TF9716701971. 152

- [143] A. Honders and G.H.J. Broers. Bounded diffusion in solid solution electrode powder compacts. part i. the interfacial impedance of a solid solution electrode (MxSSE) in contact with a m^+ -ion conducting electrolyte. *Solid State Ionics*, 15(3):173–183, 1985. doi:10.1016/0167-2738(85)90001-3. 156

Spis rysunków

1.1	Schemat działania akumulatora typu <i>Li-ion</i> : a) rozładowanie akumulatora (zamiana energii chemicznej na elektryczną - napięcie elektryczne wynika z różnicy potencjałów chemicznych litu między anodą a katodą), b) ładowanie akumulatora (zamiana energii elektrycznej na chemiczną). Materiałem katodowym jest związek chemiczny o mieszanym elektronowo-jonowym przewodnictwie, w którym zachodzi zjawisko interkalacji/deinterkalacji jonów Li^+ , co odpowiada rozładowaniu/ładowaniu akumulatora.	10
1.2	Schemat działania tlenkowego ogniwa paliwowego (SOFC), w którym zachodzi przemiana energii chemicznej w elektryczną (katalityczna synteza wodoru z tlenem). Elektrolitem jest tlenek metalu, wykazujący przewodnictwo jonów O^{2-} . Paliwem jest wodór lub jego związki. [9]	12
1.3	Struktury a) heterozytu, b) tryfilitu. Czerwone kule - tlen, brązowe - żelazo, pomarańczowe - fosfor, fioletowe - lit. Prostopadłościany oznaczają komórki elementarne. Narysowano programem PDF-4 [10] na podstawie danych zawartych w bazie ICCD [11].	13
1.4	Struktury a) marycytu, b) oliwinu (tryfilitu). Czerwone kule - tlen, brązowe - żelazo, pomarańczowe - fosfor, fioletowe - sód. Prostopadłościanem oznaczono komórki elementarne. Narysowano programem PDF-4 [10] na podstawie danych zawartych w bazie ICCD [11].	14
1.5	Struktury a) NASICONu, b) alluaudytu. Czerwone kule - tlen, brązowe - żelazo, pomarańczowe - fosfor, fioletowe - sód. Narysowano programem PDF-4 [10] na podstawie danych zawartych w bazie ICCD [11].	16
1.6	Struktury a) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, b) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ oraz c) $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Czerwone kule - tlen, fioletowe - bizmut. Narysowano programem PDF-4 [10] na podstawie danych zawartych w bazie ICCD [11].	18
1.7	Struktury $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ według modelu a) Sillena, b) Gattowa. Czerwone kule - tlen, fioletowe - bizmut. Narysowano programem PDF-4 [10] na podstawie danych zawartych w bazie ICCD [11].	19

1.8	Wpływ szybkości chłodzenia na krystalizację szkła. Możliwe są trzy przebiegi: schładzanie na tyle szybkie, że nie następuje zarodkowanie i krystalizacja (przebieg A), schładzanie z szybkością graniczną (przebieg B) poniżej której następuje zarodkowanie i wzrost (nano)krystalitów (przebieg C). Opracowano na podstawie [71].	23
2.1	Rozpraszanie promieniowania na atomach. Ilustracja prawa Wulfa-Braggów. . .	25
2.2	a) Przykładowy termogram DTA z zaznaczonymi temperaturami: przejścia szklстого T_g , krystalizacji T_{cr} oraz topnienia T_m . b) Przykładowa zależność temperatur przejścia szklстого T_g i krystalizacji szkła T_{cr} od przyłożonego ciśnienia izostatycznego [75].	27
2.3	Studnie potencjału dwóch oddalonych o R centrów hoppingowych o różnicy energii W_D	30
2.4	Przeskoki jonów w strukturze a) w stanie równowagi b) z przyłożonym polem elektrycznym o natężeniu K . Opracowano na podstawie [82].	31
2.5	Schematyczne widmo zespolonej przenikalności elektrycznej. Zaznaczono zakres stowowany w niniejszej pracy doktorskiej. Opracowano na podstawie [98]. Niskoczęstotliwościowe straty dielektryczne wynikają z przewodności stałoprądowej. Straty dielektryczne przy wyższych częstotliwościach wynikają z reorientacji dipoli elektrycznych. Natomiast rezonansowy przebieg przy najwyższych częstotliwościach odpowiada polaryzacji elektronowej (Dodatek A.1)	39
3.1	a) Kalorymetr SDT Q600.	46
3.2	Analizator impedancji Novocontrol Alpha-A wraz z układem stabilizacji temperatury i głowicą do pomiarów przenikalności elektrycznej. Układ na wyposażeniu Instytutu Wysokich Ciśnień PAN.	47
3.3	Wykresy Nyquysta przedstawiające impedancję przewodnika a) elektronowego, b) mieszanego, c) jonowego [18].	49
3.4	Aparatura wykorzystywana w pomiarach spektroskopii impedancyjnej a) analizator Novocontrol Alpha, b) głowica do pomiaru impedancji, c) piec. Układ na wyposażeniu Wydziału Fizyki PW.	49
3.5	a) grafitowy tygiel z próbką, b) grzałka oporowa z widocznymi temporarami, c) komora wykorzystywana w obróbce ciśnieniowo-temperaturowej HPHT. . .	51
4.1	Proces HPHT dla szklстого NaFePO_4 [101].	55
4.2	Dyfraktogramy próbek NaFePO_4 oraz $\text{NaFe}_{0,85}\text{V}_{0,10}\text{PO}_4$ wylanych na stalowe podłoże. Niebieskie strzałki - marylcyt.	57

4.3	Dyfraktogramy próbek NaFePO_4 oraz $\text{NaFe}_{0,85}\text{V}_{0,10}\text{FePO}_4$ wylanych na miedziane podłoże oraz materiału otrzymanego w procesie HPHT szklanego NaFePO_4 . Czerwone strzałki - NASICON, czarne - alluaudyty.	58
4.4	Termogramy próbek NaFePO_4 oraz $\text{NaFe}_{0,85}\text{V}_{0,10}\text{FePO}_4$ otrzymanych metodą chłodzenia stopu na stalowym podłożu.	59
4.5	Termogramy szkielek NaFePO_4 oraz $\text{NaFe}_{0,85}\text{V}_{0,10}\text{FePO}_4$ otrzymanych metodą chłodzenia na miedzianym podłożu oraz termogram zmierzony pod ciśnieniem 1 GPa dla szklanego NaFePO_4	60
4.6	Obrazowanie SEM a) szkła NaFePO_4 b) nanokompozytu $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ i $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ otrzymanego metodą HPHT. Powiększenie 100 tysięcy.	62
4.7	a) b) Obrazowania SEM nanokompozytu złożonego z $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ i $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ otrzymanego metodą HPHT, powiększenie 25 tysięcy. Obrazowania c) d) oznaczone kolorami fazy alluaudyty i NASICONu (biorąc pod uwagę wielkość ziaren zaproponowano kolor czerwony dla alluaudyty i zielony dla NASICONu).	63
4.8	Obrazowania SEM wykorzystane w czasie analizy EDX oraz odpowiadające im odpowiednio widma: a), b) szklanego NaFePO_4 , c), d) nanokompozytu $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ i $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ otrzymanego metodą HPHT. Wykryto obecność napylonego do pomiaru węgla (C), który pominięto w analizie.	64
4.9	Widma rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej szkła NaFePO_4 przed obróbką HPHT.	65
4.10	Widma urojonej składowej przenikalności elektrycznej NaFePO_4 przed obróbką HPHT.	66
4.11	Widma rzeczywistej składowej przewodności szkła NaFePO_4 (przed obróbką HPHT)	67
4.12	Widma rzeczywistej składowej przewodności próbki NaFePO_4 po obróbce HPHT.	68
4.13	Temperaturowe zależności stałoprądowej przewodności elektrycznej szkła NaFePO_4 (czarne kwadraty) oraz nanokompozytu (po HPHT, pomarańczowe okręgi) z zaznaczoną temperaturą pokojową i energiami aktywacji (szkło otrzymane na płycie miedzianej) [101].	69

4.14	Wpływ procesu HPHT na właściwości dielektryczne NaFePO_4 : Porównanie widm M'' dla materiału przed (czarne kwadraty) i po obróbce HPHT (pomarańczowe okręgi). Przerywanymi liniami zaznaczono dopasowane procesy wchodzące w skład odpowiedzi dielektrycznej: dalekozasięgowy/międzyziarnowy transport jonów (zielone kropki), hopping jonowy (niebieskie kreski) i hopping elektronowy (czerwone kreski z kropkami) dla dwóch wybranych temperatur a) 298 K, b) 393 K [101].	71
4.15	Temperaturowe przesunięcie widm urojonego modułu dielektrycznego szkła NaFePO_4 przed (czarne kwadraty) i nanokompozytu (pomarańczowe okręgi) Widoczna jest różnica w przewodności stałoprądowej (lewe ramię) oraz różnica w procesie międzyziarnowego transportu jonów (prawie nie występuje w szkłe) w nanokompozycie. Należy zwrócić uwagę, że oba widma różnią się o $408 - 248 = 160$ K [101].	73
4.16	Temperaturowe zależności czasu relaksacji badanych próbek, a) przed HPHT, b) po HPHT.	74
4.17	Widmo przewodności elektrycznej w reprezentacji <i>master curve</i> próbki szkła NaFePO_4 . Dodano powiększenie zakresu zniekształcenia w obszarze przejściowym. Obserwowane zniekształcenia piłokształtne na wysokoczęstotliwościowych końcach widm wynikają z ograniczonej rozdzielczości pomiarowej miernika powyżej 1 MHz.	76
4.18	Widmo przewodności elektrycznej w reprezentacji <i>master curve</i> próbki nanokompozytu. Dodano powiększenie zakresu zniekształcenia w obszarze przejściowym. Piłokształtne zniekształcenia na wysokoczęstotliwościowych końcach widm wynikają z ograniczonej rozdzielczości pomiarowej miernika powyżej 1 MHz.	77
4.19	Wykładnik n w funkcji temperatury opisujący zmiennoprądową przewodność szkła (niebieskie trójkąty) i nanokompozytu (czerwone okręgi).	78
4.20	Temperaturowe zależności członu wzrostu potęgowego A dla szkła NaFePO_4 i nanokompozytu powstałego po obróbce HPHT a) w reprezentacji Arrheniusa, b) w reprezentacji Motta.	79
5.1	a) Ceramiczny tygiel wykorzystywany w czasie wytopu próbek Bi_2O_3 , b) próbka szklстого Bi_2O_3 (z widocznymi napyłonymi platynowymi elektrodami na niektórych odłamkach), c) oraz nanokrystalicznego $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	83
5.2	Ciśnieniowanie HPHT szkła $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$	84
5.3	Ciśnieniowanie HPHT $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ otrzymanego metodą HT.	85

5.4	Seria parametryzowanych ciśnieniem termogramów szkła układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. Rysunek obok przedstawia sposób wyznaczania temperatury przejścia szklistego. Oznaczenia: T_g – przejście szkliste, T_δ – krystalizacja fazy δ , T_γ – krystalizacja fazy γ , T_β – krystalizacja fazy β , T_x – krystalizacja Bi_2SiO_5 [129].	87
5.5	Identyfikacja faz krystalicznych w wybranych próbkach Bi_2O_3 po wygrzewaniu pod ciśnieniem [129].	89
5.6	Obserwacja wzrostu fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ w podgrzewanym szkłe (ciśnienie atmosferyczne) [129].	90
5.7	Dyfraktogram szkła poddanego procesowi HPHT.	91
5.8	Dyfraktogramy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a) przed HPHT, b) po HPHT.	92
5.9	Obrazowania SEM szkła na bazie Bi_2O_3 . Powiększenia: a) 25 tysięcy, b) 100 tysięcy.	93
5.10	Obrazowania SEM nanokompozytu zawierającego ziarna $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Powiększenia: a) 25 tysięcy, b) 100 tysięcy, c) 500 tysięcy.	94
5.11	Obrazowanie SEM nanokompozytów z fazą $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ poddanych ciśnieniu HPHT. Powiększenia: a) b) c) 25 tysięcy, d) 100 tysięcy.	95
5.12	Obrazowanie SEM i odpowiadające mu widma EDX: a) b) szkło $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, c) d) szkło po krystalizacji HT oraz e) f) szkło po krystalizacji HT i obróbce HPHT.	96
5.13	Mapa przemian fazowych (P–T) dla szkła układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ wyznaczona do 1 GPa [129].	98
5.14	Elektryczny obwód zastępczy nanokompozytu zawierającego $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ z napyłonymi platynowymi elektrodami.	100
5.15	Diagramy impedancyjne stopniowo podgrzewanego szkła $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (Z_x – impedancja właściwa o wymiarze oporności).	102
5.16	Diagramy impedancyjne stopniowo krystalizującego szkła $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (Pojawiają się nanoziarna $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$). Zaczynają się ujawniać 2 procesy polaryzacyjne.	103
5.17	Diagramy impedancyjne szkła zawierającego nanokrystaliczną fazę $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	104
5.18	Diagramy impedancyjne studzonej próbki po wykrytowaniu fazy fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	105
5.19	Temperaturowa zależność przewodności jonowej badanego szkła/nanokompozytu przy ogrzewaniu i chłodzeniu. Widoczny na dolnym przebiegu wzrost przewodności skorelowano z termogramem DTA.	106

5.20	Diagramy impedancyjne ogrzewanego szkła bizmutowego poddanego wcześniej ciśnieniowaniu HPHT.	107
5.21	Wysokotemperaturowe diagramy impedancyjne wykryształizowanego szkła bizmutowego poddanego wcześniej ciśnieniowaniu HPHT.	108
5.22	Diagramy impedancyjne chłodzonego, wykryształizowanego szkła bizmutowego poddanego wcześniej ciśnieniowaniu HPHT.	109
5.23	Temperaturowa zależność przewodności jonowej szkła poddanego wcześniej obróbce HPHT. Wzrost przewodności na dolnym przebiegu σ skorelowany z termogramem DTA.	110
5.24	Diagramy impedancyjne ogrzewanego szkła bizmutowego zawierającego fazę δ poddanego uprzedniemu ciśnieniowaniu HPHT. Pokazano zbliżenie na zakres wysokoczęstotliwościowy.	111
5.25	Wysokotemperaturowe diagramy impedancyjne ogrzewanego szkła bizmutowego zawierającego fazę δ poddanego uprzedniemu ciśnieniowaniu. Pokazano zbliżenie na zakres wysokoczęstotliwościowy (widać wpływ indukcyjności – ujemną impedancję).	112
5.26	Diagramy impedancyjne chłodzonego szkła bizmutowego zawierającego fazę δ poddanego uprzedniemu ciśnieniowaniu. Pokazano zbliżenie na zakres wysokoczęstotliwościowy. Wyraźnie widać 3 procesy polaryzacyjne i proces elektrodowy.	113
5.27	Temperaturowa zależność całkowitej przewodności jonowej nanokrystalicznej próbki poddanej obróbce HPHT.	114
5.28	Temperaturowa zależność przewodności wewnątrzziarnowej nanokrystalicznej próbki poddanej obróbce HPHT.. . . .	115
5.29	Porównanie właściwości elektrycznych szkła Bi_2O_3 poddanego ciśnieniowaniu HPHT badanych spektroskopią IS oraz spektroskopią BDS. Wartości przewodności i energii aktywacji są zgodne w granicach niepewności. a) Diagramy impedancyjne, b) Temperaturowa zależność przewodności elektrycznej.	118
5.30	Wyznaczone z pomiarów spektroskopii dielektrycznej BDS diagramy impedancyjne a) przed b) po ciśnieniowaniu HPHT. Temperatury (odpowiednio 393 K i 298K) wybrano tak, by przewodności całkowite były dla obu przypadków zbliżone.	119

Spis tabel

4.1	Obliczone oraz odmierzone stechiometryczne ilości substratów wraz z podaną liczbą moli.	53
4.2	Zawartość faz krystalicznych w badanych próbkach NaFePO_4	58
4.3	Temperatury obserwowanych przemian w materiałach NaFePO_4 oraz $\text{NaFe}_{0,85}\text{V}_{0,10}\text{FePO}_4$	61
4.4	Wyznaczona metodą EDX unormowana zawartość pierwiastków (procenty atomowe i masowe) w badanych szklach NaFePO_4 oraz nanokompozytach $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ i $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ otrzymanych metodą HPHT. * - zawartość na poziomie błędu pomiarowego.	64
5.1	Temperatury obserwowanych przemian w szkłe układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ w zależności od przyłożonego ciśnienia. Oznaczenia: T_g – przejście szkliste, T_δ – krystalizacja fazy δ , T_γ – krystalizacja fazy γ , T_β – krystalizacja fazy β , T_x – krystalizacja Bi_2SiO_5 . [129]	86
5.2	Właściwości strukturalne rozpoznanych faz krystalicznych Bi_2O_3 i Bi_2SiO_5 . . .	88
5.3	Zawartość faz krystalicznych (w nawiasach rozmiary ziaren) w próbkach szkła potrójnego po przeprowadzeniu pomiarów HPTA pod różnymi ciśnieniami. . .	90
5.4	Wyznaczona metodą EDX unormowana zawartość pierwiastków (procenty atomowe i masowe) w badanych szklach $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ oraz nanokompozytach zawierających $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ przed oraz po ciśnieniowaniu HPHT.	97
5.5	Wybrane wartości jonowej przewodności elektrycznej (całkowitej - σ_t i fazy δ - σ_δ) oraz odpowiadające im energie aktywacji E_a . Wartości energii aktywacji wyznaczono dla zależności $\sigma T (T^{-1})$ mimo że na niektórych wykresach zaprezentowano zależności $\sigma (T^{-1})$. Przewodność wyrażona jest w Scm^{-1} , a energia aktywacji w eV.	116

A Dodatki

A.1 Mechanizmy polaryzacji elektrycznej

Relaksacja dielektryczna

W próbce ciała stałego umieszczonej w polu elektrycznym, zachodzi w ogólnym przypadku zjawisko transportu ładunku elektrycznego oraz polaryzacji elektrycznej, opisywanej wektorem polaryzacji $\mathbf{P}$, który jest sumą składowych momentów dipolowych $\mathbf{P}_i$ przypadających na element objętości V . Szczególne przypadki, które mogą mieć miejsce zależą od właściwości elektrycznych materiału oraz mikrostruktury próbki. Poniżej podane są różne mechanizmy polaryzacji zachodzące w ciałach stałych.

a) Polaryzacja ładunkiem przestrzennym

Ta polaryzacja zachodzi w materiałach, w których występują makroskopowe obszary, w których mogą się poruszać nośniki ładunku elektrycznego, ale ich swoboda jest ograniczona. Przykładem jest jednorodny przewodnik jonowy z napylonymi elektrodami metalicznymi blokującymi dalszy ruch jonów. Inny przykład, to polikrystaliczny (ceramiczny) przewodnik jonowy, w którym granice ziaren krystalicznych ograniczają transport jonowy.

b) Polaryzacja jonowa

Ten mechanizm polaryzacji zachodzi głównie w ciałach stałych o wiązaniu jonowym. Jeżeli w materiale występują kationy i aniony, to pod wpływem zewnętrznego pola będą się one przesuwać w przeciwnych kierunkach, dając w ten sposób wkład do polaryzacji. Jeżeli jest to przewodnik, w którym ruchliwe są jedynie kationy lub jedynie aniony, to polaryzacja będzie polegać na gromadzeniu się jonów danego znaku w jednym kierunku i deficycie tych jonów w kierunku przeciwnym.

c) Polaryzacja polaronowa

Polaron jest kwazicząstką złożoną z elektronu (lub dziury) i sprężystego odkształcenia lokalnej sieci krystalicznej lub amorficznej. Sprężenie między elektronem i lokalnym otoczeniem ma miejsce w strukturach, w których dominują wiązanie jonowe, ale jednocześnie możliwe jest przewodnictwo elektronowe (polaronowe). Pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego polaron przemieszcza się ciągnąc za sobą miejscowo odkształconą i spolaryzowaną sieć. To zjawisko generuje polaryzację, która przypomina polaryzację jonową.

d) Polaryzacja orientacyjna

Tę polaryzację nazywa się często polaryzacją dipolową. Występuje ona głównie w dielektrykach polarnych, których cząsteczki są trwałymi dipolami elektrycznymi. W zewnętrznym polu elektrycznym dipole te obracają się dając wkład do polaryzacji. Występują jedynie lokalne ruchy ładunku elektrycznego, związane z reorientacją dipoli, przy braku dalekozasięgowych ruchów translacyjnych. Polaryzacja ta jest zakłócana przez ruchy termiczne cząsteczek.

e) Polaryzacja atomowa

Mechanizm polaryzacji atomowej, zwanej też polaryzacją molekularną polega na przesunięciu się względem siebie, posiadających różne ładunki elektryczne, jonów cząsteczki. Ponieważ termiczne drgania atomów w cząsteczkach mają częstotliwość rzędu 10^{12} Hz, zatem do rezonansowej obserwacji tego typu polaryzacji należy używać zewnętrznego pola elektromagnetycznego z zakresu podczerwieni (IR).

f) Polaryzacja elektronowa

Polaryzacja elektronowa występuje we wszystkich substancjach i jest efektem przesunięcia się, pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego, ujemnie naładowanej chmury elektronowej względem dodatnio naładowanego jądra atomowego. Jest to proces bardzo szybki (femtosekundowy). Do rezonansowej obserwacji polaryzacji elektronowej należy używać promieniowania ultrafioletowego (UV). Udział tej polaryzacji w całkowitej polaryzacji próbki jest znacznie większy niż udział polaryzacji atomowej.

Wszystkie wyżej wymienione mechanizmy polaryzacji mogą dawać przyczynki do całkowitej polaryzacji próbki. Nie wszystkie muszą być jednak obserwowane w danych warunkach doświadczalnych. Zazwyczaj, polaryzację elektryczną bada się stosując zewnętrzne zmienne pole elektryczne. Jeżeli częstotliwość tego pola jest zbyt duża, mikroskopowe lub makroskopowe dipole mogą nie nadążać za polem. Jeżeli częstotliwość będzie zbyt niska nie zaobserwujemy rezonansowej odpowiedzi pochodzącej od polaryzacji atomowej i elektronowej. W materiałach badanych w niniejszej pracy obserwowano: polaryzację ładunkiem przestrzennym, polaryzację jonową oraz polaronową.

Jeżeli zewnętrzne pole elektryczne powodujące polaryzację próbki zostanie wyłączone, zaobserwujemy zanik polaryzacji czyli *relaksację* – zjawisko powrotu do stanu równowagi. Parametrem opisującym relaksację jest *czas relaksacji* τ . W prostym przypadku układu złożonego np. z naładowanego kondensatora o pojemności C zwartego opornikiem o rezystancji R czasem relaksacji, czyli miarą czasu rozładowania kondensatora, będzie stała czasowa tego

obwodu wyrażona znanym wzorem $\tau = R \cdot C$ (czas po, którym ładunek na okładkach kondensatora zmniejszy się $e \approx 2,72$ razy). Reakcja układu na zmiany pola występuje także w przypadku, gdy zewnętrzne pole elektryczne zmienia się np. w sposób periodyczny. Zwykle, istnieją wtedy metody eksperymentalne pozwalające na wyznaczenie interesujących nas czasów relaksacji.

Podane wyżej mechanizmy polaryzacji zostały uporządkowane wg malejącego czasu relaksacji czyli rosnącej charakterystycznej częstotliwości danego procesu.

A.2 Modele relaksacji dielektrycznej

Relaksacja Debeya

Ponieważ istnieje wiele materiałów o różnych mechanizmach przewodzenia, oraz potrzeba ich porównywania, niezbędne jest wprowadzenie uniwersalnego modelu, który pozwoli przybliżyć ich zachowanie. Najprostszym tego typu modelem jest model relaksacji dielektrycznej Debeya [84, 86]. Ten model opisuje zachowanie idealnych, jednakowych i nieoddziałujących między sobą dipoli. Zakłada on, że liczba dipoli przechodzących do stanu podstawowego (relaksujących) w jednostce czasu (A.1) jest proporcjonalna do koncentracji dipoli w stanie nierównowagowym (n) i że jest odwrotnie proporcjonalne do stałej czasowej τ zwanej czasem relaksacji.

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{\tau} \cdot n \quad (\text{A.1})$$

Po rozwiązaniu prostego równania różniczkowego można otrzymać wzory na koncentrację dipoli w stanie nierównowagowym w funkcji czasu (A.2) oraz polaryzację ośrodka (A.3):

$$n(t) = n_0 \cdot e^{\frac{-t}{\tau}} \quad (\text{A.2})$$

$$\vec{P}(t) = n(t) \cdot \vec{p} = n_0 \cdot e^{\frac{-t}{\tau}} \cdot \vec{p} = e^{\frac{-t}{\tau}} \cdot \vec{P}_0(t) \quad (\text{A.3})$$

gdzie: n_0 - koncentracja dipoli w stanie nierównowagowych w chwili początkowej, $\vec{p}$ - moment dipolowy dipola, $\vec{P}_0(t)$ - początkowy wektor polaryzacji ośrodka.

Ponieważ przy pomiarach wygodniejsze jest przedstawienie zależności w funkcji częstości przyłożonego pola, to należy uzależnić wektor polaryzacji (A.3) od podatności dielektrycznej χ

DODATKI

i przenikalności elektrycznej ε :

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon \cdot \chi(\omega) \cdot \vec{E}(\omega) \quad (\text{A.4})$$

Po odpowiednich przekształceniach można wyznaczyć zależność zespolonej podatności od pulsacji (częstości):

$$\chi(\omega) = \chi_{\infty} + \frac{\chi_s - \chi_{\infty}}{1 + i \cdot \omega \cdot \tau} \quad (\text{A.5})$$

gdzie: χ_{∞} - podatność dla bardzo wysokich wartości pulsacji, χ_s - statyczna podatność (dla niskich wartości pulsacji czyli warunków prawie stałoprądowych).

Można rozdzielić podatność zespoloną na składowe rzeczywistą χ' i urojoną χ'' :

$$\chi'(\omega) = \chi_{\infty} + \frac{\chi_s - \chi_{\infty}}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad (\text{A.6})$$

$$\chi''(\omega) = \omega \cdot \tau \cdot \frac{\chi_s - \chi_{\infty}}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad (\text{A.7})$$

Znając podatność (oraz jej zależność od przenikalności) można wyznaczyć przenikalność elektryczną ośrodka:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + i \cdot \omega \cdot \tau} \quad (\text{A.8})$$

Po oznaczeniu różnicy przenikalności statycznej i wysokoczęstotliwościowej wyrażeniem:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_{\infty} \quad (\text{A.9})$$

równanie przybiera postać:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + i \cdot \omega \cdot \tau} \quad (\text{A.10})$$

Z tej zależności można wyznaczyć składowe rzeczywistą i urojoną:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad (\text{A.11})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \omega \cdot \tau \cdot \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad (\text{A.12})$$

Gdzie: ε_s - przenikalność statyczna (dla pulsacji dążącej do zera), ε_{∞} - przenikalność dla bardzo dużych wartości pulsacji.

Relaksacja Cole–Cole

DODATKI

Ponieważ opracowany na początku XX wieku model Debeya ma ograniczony zakres stosowalności (co wynika z jego prostoty i założenia pojedynczego czasu relaksacji τ), na jego podstawie opracowano kolejne, bardziej złożone modele. W latach czterdziestych XX wieku Kenneth Cole oraz Robert Cole zaproponowali zmodyfikowane równanie Debyea zwane równaniem Cole–Cole (A.13) [84, 86]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i \cdot \omega \cdot \tau)^{1-\alpha}} \quad (\text{A.13})$$

Modyfikacja polega na wprowadzeniu parametru α o wartościach między 0 (mamy wówczas funkcję Debyea), a 1. Parametr ten pozwala regulować *rozciągnięcie* wykresu przenikalności elektrycznej wzdłuż osi pulsacji w skali logarytmicznej, a więc i lepiej dopasować dane doświadczalne do modelu*. Z tego równania można wyznaczyć składowe rzeczywistą i urojoną przenikalności elektrycznej:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\Delta\varepsilon) \cdot \frac{1 + (\omega \cdot \tau)^{1-\alpha} \cdot \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + 2 \cdot (\omega \cdot \tau)^{1-\alpha} \cdot \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega \cdot \tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (\text{A.14})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\Delta\varepsilon) \cdot (\omega \cdot \tau)^{1-\alpha} \cdot \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + 2 \cdot (\omega \cdot \tau)^{1-\alpha} \cdot \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega \cdot \tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (\text{A.15})$$

Ponadto, posługując się funkcjami hiperbolicznymi można przekształcić powyższe zależności do bardziej przejrzystych postaci:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{1}{2} \cdot (\Delta\varepsilon) \cdot \left[1 - \frac{\sinh((1-\alpha) \cdot \ln(\omega \cdot \tau))}{\cosh((1-\alpha) \cdot \ln(\omega \cdot \tau)) + \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \right] \quad (\text{A.16})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{2} \cdot (\Delta\varepsilon) \cdot \frac{\cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{\cosh((1-\alpha) \cdot \ln(\omega \cdot \tau)) + \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \quad (\text{A.17})$$

Tak zmodyfikowany model pozwala dobrze analizować relaksację dielektryczną w polimerach.

Relaksacja Cole–Davidsona

Dalsze udoskonalenie modelu Debeya opracował D. Davidson we współpracy z R. Cole. Ponieważ nie zawsze krzywa dyspersji była symetryczna, konieczne było uwzględnienie jej asymetrii w modelu. W tym celu zmodyfikowali równanie Debyea wprowadzając

*Z koncepcją tą współgra idea Kohlrausha-Williamsa-Wattsa (KWW), aby funkcje zaniku polaryzacji w domenie czasu przedstawiać w postaci tzw. *stretched exponent* [142]: $\Phi(t) = \Phi(0) \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right]$, gdzie $0 < \beta < 1$.

DODATKI

do mianownika wykładniczy czynnik γ o wartościach między 0, a 1 (przypadek tożsamy z modelem Debyea). Zmodyfikowane równanie (po przejściu z reprezentacji podatności na przenikalność) prezentuje ma postać [84, 86]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + i \cdot \omega \cdot \tau)^{\gamma}} \quad (\text{A.18})$$

Z tego równania można wyznaczyć składowe rzeczywistą i urojoną przenikalności elektrycznej:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon \cdot \cos(\gamma \cdot \arctan(\omega \cdot \tau))}{\sqrt{(1 + (\omega \cdot \tau)^2)^{\gamma}}} \quad (\text{A.19})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon \cdot \sin(\gamma \cdot \arctan(\omega \cdot \tau))}{\sqrt{(1 + (\omega \cdot \tau)^2)^{\gamma}}} \quad (\text{A.20})$$

Relaksacja Havriliaka–Negamiego

Kolejnym matematycznym udoskonaleniem modelu Debyea był zaproponowany w latach sześćdziesiątych model S. Havriliaka i S. Negamiego. Ponieważ nie każdy rzeczywisty materiał można było skutecznie opisać za pomocą dotychczasowych modeli, konieczne było jednocześnie uwzględnienie asymetrii oraz szerokości krzywej dyspersji dielektrycznej. W tym celu połączyli modyfikacje modeli Cole–Cole i Cole–Davidsona. W równaniu opisującym relaksację Havriliaka–Negamiego uwzględniono obydwie czynniki wykładnicze - opisujący szerokość czynnik α (z równania Cole–Cole) i opisujący asymetrię czynnik β (γ w modelu Cole–Davidsona) [84, 86]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i \cdot \omega \cdot \tau)^{\alpha})^{\beta}} \quad (\text{A.21})$$

Z powyższej zależności można wyznaczyć składowe rzeczywistą i urojoną:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \Delta\varepsilon \cdot \left(1 + 2 \cdot (\omega\tau)^{\alpha} \cdot \cos\left(\frac{\pi \cdot \alpha}{2}\right) + (\omega \cdot \tau)^{2 \cdot \alpha}\right)^{\frac{-\beta}{2}} \cdot \cos(\beta \cdot \phi) \quad (\text{A.22})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \cdot \left(1 + 2 \cdot (\omega\tau)^{\alpha} \cdot \cos\left(\frac{\pi \cdot \alpha}{2}\right) + (\omega \cdot \tau)^{2 \cdot \alpha}\right)^{\frac{-\beta}{2}} \cdot \sin(\beta \cdot \phi) \quad (\text{A.23})$$

gdzie:

$$\phi = \arctan\left(\frac{(\omega \cdot \tau)^{\alpha} \cdot \sin\left(\frac{\pi \cdot \alpha}{2}\right)}{1 + (\omega \cdot \tau)^{\alpha} \cdot \cos\left(\frac{\pi \cdot \alpha}{2}\right)}\right) \quad (\text{A.24})$$

Odpowiednio dobierając parametry modelu relaksacji Havriliaka–Negamiego możliwe jest

DODATKI

zastąpienie równań Debye'a, Cole–Cole lub Cole–Davidsona jednym równaniem. Niewątpliwą zaletą takiego rozwiązania jest możliwość obserwacji subtelniejszych zmian w kształcie krzywych dyspersji, (towarzyszącym np. przemianom fazowym). Alternatywnie, możliwe jest zastąpienie modelu Havriliaka–Negamiego przez superpozycję równań Debye'a.

Relaksacja Dissado–Hilla

Nieco innym podejściem charakteryzuje się model relaksacji Dissado-Hilla [86, 99]. W porównaniu z modyfikacjami Havriliaka-Negamiego końcowe równanie tego modelu różni się wykorzystaniem gaussowskiej funkcji hipergeometrycznej oraz zastosowaniem parametru m (odpowiadającemu nachyleniu niskoczęstotliwościowego zbocza) oraz n (gdzie $n-1$ odpowiada nachyleniu wysokoczęstotliwościowego zbocza).

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{F_{01} (i \cdot \omega \cdot \tau)^{n-1}} + {}_2F_1 \left(1 - n, 1 - m; 2 - n, \frac{1}{1 + i\omega\tau} \right) \quad (\text{A.25})$$

gdzie:

$$F_{01}(n, m) = \frac{\Gamma(2 - n)\Gamma(m)}{\Gamma(1 + m - n)} \quad (\text{A.26})$$

oraz

$${}_2F_1(a, b; c, z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a)_k (b)_k}{(c)_k} \frac{z^k}{k!} \quad (\text{A.27})$$

gdzie:

$$(a)_k = a(a + 1)(a + 2) \dots (a + k - 2)(a + k - 1) \quad (\text{A.28})$$

W przypadku obliczeń numerycznych maksymalna liczba kroków w sumowaniu funkcji ${}_2F_1$ wpływa na dokładność. Γ oznacza funkcję gamma Eulera.

A.3 Obwody elektryczne

Podstawowymi elementami wykorzystywanymi do modelowania polaryzacji elektrycznej oraz zjawisk transportu ładunku elektrycznego w różnych ośrodkach są rezystancja, pojemność, impedancja Warburga oraz inne elementy stałofazowe. Impedancja Z idealnego rezystora jest rzeczywista i równa jego rezystancji R niezależnie od częstotliwości. Impedancja Z idealnego kondensatora jest urojona (reaktancja), ma znak ujemny i jest równa odwrotności iloczynu pojemności kondensatora C oraz pulsacji (częstotliwości kołowej) ω :

$$X = -\frac{1}{\omega C} \quad (\text{A.29})$$

DODATKI

Rzadko stosowanym elementem jest indukcyjność, której reaktancja jest iloczynem częstotliwości kołowej oraz indukcyjności L :

$$X = \omega L \quad (\text{A.30})$$

Element Warburga charakteryzuje dyfuzję jonów na skutek gradientu koncentracji przy elektrodzie wykazuje impedancję wyrażoną wzorem:

$$Z_W^*(\omega) = \frac{A_W}{(i\omega)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{A.31})$$

gdzie A_W – stała Warburga.

Uogólnieniem powyższych modeli jest element stałofazowy CPE (*Constant Phase Element*), którego impedancja zdefiniowana jest wzorem:

$$Z_{CPE}^*(\omega) = \frac{1}{Q_0(i\omega)^n} \quad (\text{A.32})$$

Łatwo sprawdzić, że faza powyższej liczby zespolonej jest stała i nie zależy od częstości ω . Zmieniając wartość wykładnika (n) elementu stałofazowego otrzymuje się wzory opisujące impedancję w różnych przypadkach szczególnych:

- $n = 0$ – rezystor $R = \frac{1}{Q_0}$,
- $n = 1$ – kondensator $C = Q_0$,
- $n = 0,5$ – element Warburga $A_W = \frac{1}{Q_0}$,
- $n = -1$ – indukcyjność $L = \frac{1}{Q_0}$.

Ponadto, stosowane mogą też być modele relaksacji dielektrycznej opisane dla metody BDS (por. Dodatek A.2), których zespolona przenikalność elektryczna podstawiana jest do wzoru (A.29) na impedancję kondensatora (por. rozdz. 2.4). Przykładowo zastosowana może być relaksacja Havriliaka-Negamiego, wówczas wzór na impedancję Z przybiera postać:

$$Z(\omega) = \frac{-i}{\frac{S}{d} \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon(\omega)(\omega)}, \quad (\text{A.33})$$

gdzie $\varepsilon(\omega)$ oznacza zespoloną przenikalność opisaną równaniem (A.21) relaksacji Havriliaka-Negamiego (por. Dodatek A.2).

W praktyce pomiarowej może zachodzić potrzeba stosowania zaawansowanych modeli zawierających kombinację szeregowo lub równolegle połączonych elementów lub grup

elementów.

Przy konstrukcji obwodów zastępczych stosujemy proste zasady. Impedancja zastępcza Z_{12}^* szeregowego złożenia dwóch elementów jest sumą wartości impedancji zespolonych łączonych elementów (Z_1^* i Z_2^*): $Z_{12}^* = Z_1^* + Z_2^*$. Równoległe połączenie określa zależność $\frac{1}{Z_{12}^*} = \frac{1}{Z_1^*} + \frac{1}{Z_2^*}$ czyli $Z_{12}^* = \frac{Z_1^* Z_2^*}{Z_1^* + Z_2^*}$.

Połączone szeregowo opisują procesy sekwencyjne (np. opornik i kondensator warstwy przeelektrodowej w przewodniku jonowym). Nietypowym, ale ważnym elementem, charakteryzującym dyfuzję jonów lub elektronów w obszarze elektrodowym jest element, którego impedancja wyraża się wzorem [133, 143]:

$$Z = Z_0 \cdot \frac{\tanh \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{f}{f_0}} \cdot (1 + i) \right]}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{f}{f_0}} \cdot (1 + i)}, \quad (\text{A.34})$$

gdzie: i – jednostka urojona, Z_0 – „średnica” zniekształconego łuku, f_0 - częstotliwość w maksimum łuku ($f_0 = \frac{\omega_0}{2 \cdot \pi}$). Element ten zaobserwowano w niniejszej pracy. Opisywał on dyfuzję jonów tlenu w obszarze elektrody platynowej. Natomiast połączenia równoległe opisują procesy jednoczesne (np. opornik i kondensator pojemności geometrycznej w przewodniku elektronowym).