POLITECHNIKA GDAŃSKA

WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

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

ROZPRAWA DOKTORSKA

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

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

Promotor	Promotor pomocniczy
podpis	*podpis*
dr hab. inż. Barbara Kościelska, prof. nadzw. PG	dr inż. Leszek Wicikowski

Gdańsk, 2016

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania moim promotorom:
dr hab. inż. Barbarze Kościelskie, prof. nadzw. PG
oraz dr inż. Leszkowi Wicikowskiemu,
a także prof. dr hab. inż. Wojciechowi Sadowskiemu, prof. zw. PG
za przekazaną wiedzę, okazywaną cierpliwość
i nieocenioną pomoc w realizacji tej pracy.

Pragnę również podziękować: dr inż. Iwonie Koltsov,
mgr inż. Janowi Mizerackiemu
oraz dr inż. Julicie Smalc-Koziorowskiej
za możliwość wykonania pomiarów
w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN.

Wyrazy wdzięczności składam również:
prof. dr hab. inż. Marii Gaździe, prof. zw. PG,
dr hab. inż. Ryszardowi Janowi Barczyńskiemu, prof. nadzw. PG,
dr inż. Aleksandrze Mielewczyk-Gryń,
dr inż. Monice Wilamowskiej-Zawłockiej,
dr inż. Kamili Żelechowskiej,
dr inż. Jakubowi Karczewskiemu,
dr inż. Marcinowi Łapińskiemu,
mgr inż. Natalii Szreder,
mgr Krystynie Szaniawskiej oraz mgr Witoldowi Lizakowi
za wykonanie pomiarów oraz pomoc w interpretacji wyników,
co wzbogaciło niniejszą pracę
oraz moją wiedzę o różnorodnych technikach badawczych.

Pragnę podziękować też wszystkim
Pracownikom Katedry za okazaną pomoc
oraz życzliwość, która spotykała
mnie na każdym kroku.

Niniejszą pracę dedykuję moim
Rodzicom i Mężowi, którzy zawsze we
mnie wierzyli i nieustannie mnie wspierali.

Spis treści

Streszczenie **3**

Abstract **4**

Alfabetyczny wykaz ważniejszych skrótów **5**

Wprowadzenie – cel pracy **6**

1 Część teoretyczna **10**

1.1 Układ równowagi V–O 10

1.2 Struktura i właściwości wybranych tlenków wanadu 13

1.2.1 Pentatlenek diwanadu – V_2O_5 13

1.2.2 Tridekatlenek heksawanadu – V_6O_{13} 15

1.2.3 Ditlenek wanadu – VO_2 16

1.2.4 Tritlenek diwanadu – V_2O_3 17

1.3 Cienkie warstwy tlenków wanadu 18

1.4 Metody wytwarzania tlenków wanadu 19

1.4.1 Metody ukierunkowanego wzrostu nanostruktur na podłożach 23

2 Część doświadczalna **25**

2.1 Metody badawcze 25

2.1.1 Dyfraktometria rentgenowska (XRD) 25

2.1.2 Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS) 26

2.1.3 Transmisyjna spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) 26

2.1.4 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) 26

2.1.5 Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) 27

2.1.6 Mikroskopia sił atomowych (AFM) 27

2.1.7 Metody analizy termicznej 27

2.1.8 Spektroskopia impedancyjna 28

2.1.9 Pomiary właściwości elektrochemicznych 28

2.1.10 Pomiary właściwości mechanicznych 29

2.2 Wytwarzanie materiałów 29

2.2.1 Synteza materiału wyjściowego 30

2.2.2 Przygotowanie podłoży do cienkich warstw 31

2.2.3 Preparatyka próbek 32

2.2.3.1 Próbki objętościowe 33

2.2.3.2 Próbki cienkowarstwowe 34

2.2.4 Przygotowanie próbek objętościowych do badań właściwości elektrycznych i elektrochemicznych 34

3 Wyniki badań i dyskusja właściwości V_xO_y uzyskanych na drodze krystalizacji w atmosferze utleniającej **36**

3.1 Wyniki badań i dyskusja właściwości nanostruktur V_2O_5 w formie objętościowej 36
3.1.1 Badania strukturalne ... 36
3.1.1.1 Dyfraktometria rentgenowska ... 36
3.1.1.2 Transmisyjna spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera ... 40
3.1.1.3 Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów ... 44
3.1.1.4 Skaningowa mikroskopia elektronowa ... 45
3.1.1.5 Transmisyjna mikroskopia elektronowa ... 51
3.1.2 Wyniki badań uzyskane metodami analizy termicznej ... 55
3.1.3 Właściwości elektryczne ... 59
3.1.4 Właściwości elektrochemiczne ... 65
3.2 Wyniki badań i dyskusja właściwości nanostruktur V_2O_5 na cienkich warstwach .. 76
3.2.1 Badania strukturalne ... 76
3.2.1.1 Dyfraktometria rentgenowska ... 77
3.2.1.2 Skaningowa mikroskopia elektronowa ... 80
3.2.2 Ukierunkowany wzrost nanostruktur V_2O_5 na trawionych podłożach krzemowych ... 85
3.2.3 Właściwości mechaniczne ... 89
4 Wyniki badań i dyskusja właściwości V_xO_y w formie objętościowej uzyskanych na drodze krystalizacji w atmosferze obojętnej ... 92
4.1 Badania strukturalne ... 92
4.1.1 Dyfraktometria rentgenowska ... 92
4.1.2 Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów ... 94
4.1.3 Skaningowa mikroskopia elektronowa ... 96
4.2 Wyniki badań uzyskane metodami analizy termicznej ... 98
5 Wyniki badań strukturalnych V_xO_y uzyskanych na drodze krystalizacji w atmosferze redukującej ... 102
5.1 Wyniki badań strukturalnych nanostruktur V_2O_3 w formie objętościowej ... 102
5.1.1 Dyfraktometria rentgenowska ... 102
5.1.2 Skaningowa mikroskopia elektronowa ... 104
5.2 Wyniki badań strukturalnych próbek cienkowarstwowych ... 106
5.2.1 Dyfraktometria rentgenowska ... 106
5.2.2 Skaningowa mikroskopia elektronowa ... 109
6 Podsumowanie ... 111
Bibliografia ... 114
Spis tabel ... 123
Spis rysunków ... 124

Streszczenie

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

W niniejszej pracy podjęto próbę opracowania metody otrzymywania różnych tlenków wanadu metodą zol-żel poprzez zmianę wybranych parametrów syntezy. Metodę tę wybrano ponieważ wydaje się ona być najbardziej optymalna do otrzymywania stechiometrycznych tlenków wanadu o jednorodnej strukturze. Badania wykazały, że możliwe jest otrzymanie różnych struktur nanokrystalicznych w układzie V–O z jednego materiału wyjściowego, poprzez zmianę parametrów syntezy takich, jak: temperatura i atmosfera wygrzewania. W formie objętościowej otrzymano trzy spośród czterech głównych tlenków wanadu (V_2O_5, VO_2, V_2O_3). W formie cienkowarstwowej otrzymano natomiast V_2O_5, VO_2 oraz V_6O_{13}. Ze względu na szerokie spektrum zastosowań pentatlenku diwanadu w przemyśle, w pracy skupiono się przede wszystkim na właściwościach otrzymanych nanostruktur V_2O_5. Wytworzone nanostruktury V_2O_5 cechowały się podobnymi właściwościami elektrycznymi oraz mechanicznymi jak monokryształ pentatlenku diwanadu. Ponadto badania wykazały, że mogą one znaleźć potencjalne zastosowanie w bateriach Li-ion. Ogniwa z tymi nanostrukturami jako materiałem aktywnym cechują się lepszą stabilnością cykliczną niż większość podobnych struktur prezentowanych w literaturze.

Na podstawie otrzymanych rezultatów badań można stwierdzić, że opracowana procedura pozwala otrzymać różne nanostruktury tlenków wanadu od obłych ziaren przez nieregularne struktury po nanopręty. Ze względu na prostotę przedstawionej metody można uznać, że jest ona obiecująca do wytwarzania różnych nanostruktur tlenków wanadu na szerszą skalę.

Abstract

Vanadium oxides, due to their unique physical and chemical properties have been studied for decades. These properties are inherently related to vanadium oxides structures. Many compositions can be synthesized in the vanadium oxygen system. The oxides such as V_2O_5, VO_2, V_2O_3 and VO, where the vanadium has oxidation state of V^{5+}, V^{4+}, V^{3+}, and V^{2+} respectively are classified as single-valence vanadium oxides. Whereas the Magnéli and Wadsley phases described as homologous series V_nO_{2n-1} and V_nO_{2n+1} respectively, belong to mixed-valence vanadium oxides. The vanadium oxide properties depend on the structure as well as crystallite size. Vanadium oxide nanostructures have more interesting properties than bulk form. Because of it, probably they can find application in the highly functional devices. Therefore, there is a tendency to obtain vanadium oxide nanostructures. Vanadium oxide nanostructures are usually prepared by different techniques such as: hydrothermal method, sol-gel synthesis, electrospinning and magnetron sputtering. However, most authors focused on preparation of only one specific oxide.

This work presents the facile procedure of obtaining vanadium oxide nanostructures by sol-gel method. This technique seems to be the most favorable for preparation of stoichiometric and homogenous vanadium oxides. It must be noticed, that by varying the synthesis parameters such as temperature and atmosphere of annealing, it is possible to obtain different nanostructure in the V-O system. In present work, from one basic material, three single-valence vanadium oxide at bulk form (V_2O_5, VO_2, V_2O_3) were obtained, while V_2O_5, VO_2 and V_6O_{13} were received as thin films. Of all vanadium oxides, V_2O_5 has widest technological application, therefore this work focused on properties of obtained vanadium pentoxide nanostructures. The received V_2O_5 nanostructures have similar electrical and mechanical properties such as vanadium pentoxide single crystal. However, the Li-ion cells with obtained V_2O_5 nanostructures as cathode material have better cycle stability than similar nanostructures presented in the literature, therefore they are a promising alternative cathode material for a next generation lithium-ion batteries.

Synthesis procedure presented at this work allows producing of different nanostructures from oval grains through irregular structures to nanorods. Due to simplicity, the presented method, is promising to manufacture of different vanadium oxide nanostructures on a large scale.

Alfabetyczny wykaz ważniejszych skrótów

AFM	Mikroskopia sił atomowych (ang. *Atomic Force Microscopy*)
CV	Cykliczna woltamperometria (ang. *Cyclic Voltammetry*)
DSC	Skaningowa kalorymetria różnicowa (ang. *Differential Scanning Calorimetry*)
EGA	Analiza wydzielanych gazów (ang. *Evolved Gas Analysis*)
EIS	Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (ang. *Electrical Impedance Spectroscopy*)
FTIR	Transmisyjna spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)
IS	Spektroskopia impedancyjna (ang. *Impedance Spectroscopy*)
MIT	Przemiana metal-półprzewodnik (ang. *Metal-Insulator Transition*)
SEAD	Dyfrakcja elektronów wybranego obszaru próbki (ang. *Selected Area Electron Diffraction*)
SEM	Skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *Scanning Electron Microscopy*)
TEM	Transmisyjna mikroskopia tunelowa (ang. *Transmission Electron Microscopy*)
TG	Termograwimetria (ang. *Thermogravimetry*)
XPS	Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (ang. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*)
XRD	Dyfrakcja rentgenowska (ang. *X-Ray Diffraction*)

Wprowadzenie – cel pracy

Tlenki wanadu stanowią fascynującą klasę materiałów ze względu na ich różnorodność właściwości fizycznych i chemicznych, która wynika z możliwych struktur jakie mogą przyjmować. Do najważniejszych tlenków zalicza się V_2O_5, VO_2, V_2O_3 oraz VO, w których wanad może przyjmować różne stopnie utlenienia począwszy od V^{5+} a skończywszy na V^{2+}. Ponadto znane są tlenki o składzie pośrednim między V_2O_5 a VO_2 odpowiadające ogólnemu wzorowi V_nO_{2n+1} (gdzie n = 1–6) oraz tlenki pomiędzy VO_2 i V_2O_3 opisywane formułą V_nO_{2n-1} (gdzie n = 3–9). Stopień utlenienia wanadu w danym tlenku wpływa na geometrię koordynacyjną V–O, co skutkuje powstawaniem oktaedrów, tetraedrów, bipiramid pentagonalnych oraz piramid kwadratowych. Jednostki te mogą być połączone przez wspólne narożniki, krawędzie bądź ściany, co daje imponującą gamę trójwymiarowych sieci krystalicznych. Duża różnorodność właściwości tlenków wanadu, czyni je interesującymi pod względem zastosowań technologicznych. Z chemicznego punktu widzenia, tlenki te są znakomitymi katalizatorami zarówno w produkcji ważnych substancji chemicznych jak i w redukcji zanieczyszczeń powietrza. Wanad jest najważniejszym metalem używanym w katalizatorach na bazie tlenków metali [1], dlatego też tlenki wanadu były intensywnie badane od ponad dwudziestu lat. Jednakże rozwój technologii w obecnych czasach wymaga materiałów o ściśle sprecyzowanych właściwościach. Doskonałym przykładem są baterie litowo jonowe (Li-ion), które od momentu swojej komercyjnej premiery w 1990 roku [2], stały się powszechnie używane w urządzeniach elektronicznych takich, jak laptopy, kamery cyfrowe czy też telefony komórkowe. Rozwój samochodów elektrycznych oraz samochodów hybrydowych w ciągu ostatnich kilku lat wymaga, aby baterie litowo jonowe cechowały się wyższymi gęstościami prądu, większą stabilnością cykliczną oraz wysokim bezpieczeństwem w trakcie użytkowania [3,4]. Dlatego też, przyszłe użycie zmagazynowanej energii elektrycznej będzie zależało od rozwoju kolejnej generacji baterii. Naukowcy skupiają się w szczególności nad nowymi materiałami elektrodowymi. Tlenki wanadu takie jak V_2O_5 czy też V_6O_{13} są rozpatrywane jako alternatywne materiały katodowe. Ich zaletą jest przede wszystkim duża pojemność teoretyczna, 294 $mAh \cdot g^{-1}$ przy interkalacji dwóch jonów litu na komórkę elementarną V_2O_5 [2,4] i 417 $mAh \cdot g^{-1}$ podczas interkalacji ośmiu jonów litu V_6O_{13} [5]. Jednakże zastosowanie komercyjnie dostępnych tlenków wanadu w bateriach Li-ion jest utrudnione ze względu na małą stabilność strukturalną tych tlenków i mały współczynnik dyfuzji jonów litu. W celu przezwyciężenia tych ograniczeń rozważa się zastosowanie nanostrukturalnych materiałów elektrodowych, które zapewnią rozwiniętą

powierzchnię oraz krótką ścieżkę dyfuzji dla transportu jonowego. Seria badań porównawczych wykazała, że użycie jako materiału katodowego nanostrukturalnych tlenków wanadu zamiast komercyjnie dostępnego materiału, spowodowało polepszenie stabilności cyklicznej oraz zwiększenie pojemności baterii Li-ion.

W ciągu kilku ostatnich lat, dąży się do otrzymywania różnych nanostruktur tlenków wanadu, które mogą mieć potencjalne zastosowanie w wysoce funkcjonalnych urządzeniach. Nanostruktury tlenków wanadu otrzymuje się różnymi technikami, a do najpopularniejszych należą takie metody jak: hydrotermalna, synteza zol-żel, elektrospining czy też napylanie magnetronowe. Spośród nich metoda zol-żel wydaje się być najbardziej optymalna. Poprzez kontrolowanie parametrów procesu takich, jak: atmosfera, szybkość grzania/chłodzenia oraz czas i temperatura wygrzewania, można wpływać na rodzaj otrzymywanych tlenków wanadu oraz na ich nanostruktury. Jednakże, większość prac naukowych skupia się na syntezie konkretnego tlenku wanadu. Dotychczas opracowane procedury są często skomplikowane i czasochłonne. W literaturze brakuje doniesień na temat otrzymywania różnych tlenków wanadu metodą zol-żel z jednego materiału wyjściowego. Ponadto, z technologicznego punktu widzenia ważne jest, aby zastosowana procedura była prosta i możliwa do zastosowania na szeroką skalę.

Z tego też względu, głównym celem niniejszej pracy było opracowanie prostej procedury otrzymywania nanostruktur różnych tlenków wanadu metodą zol-żel poprzez zmianę wybranych parametrów syntezy.

Na wstępnym etapie realizacji pracy postawiono następujące tezy badawcze:

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

W celu realizacji tez badawczych, na wstępnym etapie badań opracowano procedurę przygotowania zolu, który stanowił materiał wyjściowy w syntezie różnych nanostruktur w układzie V–O, zarówno w formie objętościowej jak i cienkowarstwowej. Kolejnym

zadaniem było określenie optymalnych warunków syntezy tlenków wanadu, które różniłby się tylko dwoma parametrami, mianowicie atmosferą i temperaturą wygrzewania. Pozostałe parametry takie jak szybkość grzania/chłodzenia oraz czas wygrzewania były takie same. W procesie syntezy zastosowano trzy różne atmosfery wygrzewania materiału wyjściowego, tzn. utleniającą, obojętną i redukującą, które miały wpływ na końcowy stopień utlenienia wanadu w tlenkach. Ponadto, poprzez zmianę temperatury wygrzewania w danej atmosferze otrzymano różne morfologie tlenków. Ostatnim zadaniem było zbadanie wybranych właściwości wytworzonych nanostruktur tlenków wanadu. Skupiono się także na potencjalnym zastosowaniu otrzymanych nanostruktur V_2O_5 jako materiału katodowego w bateriach Li-ion.

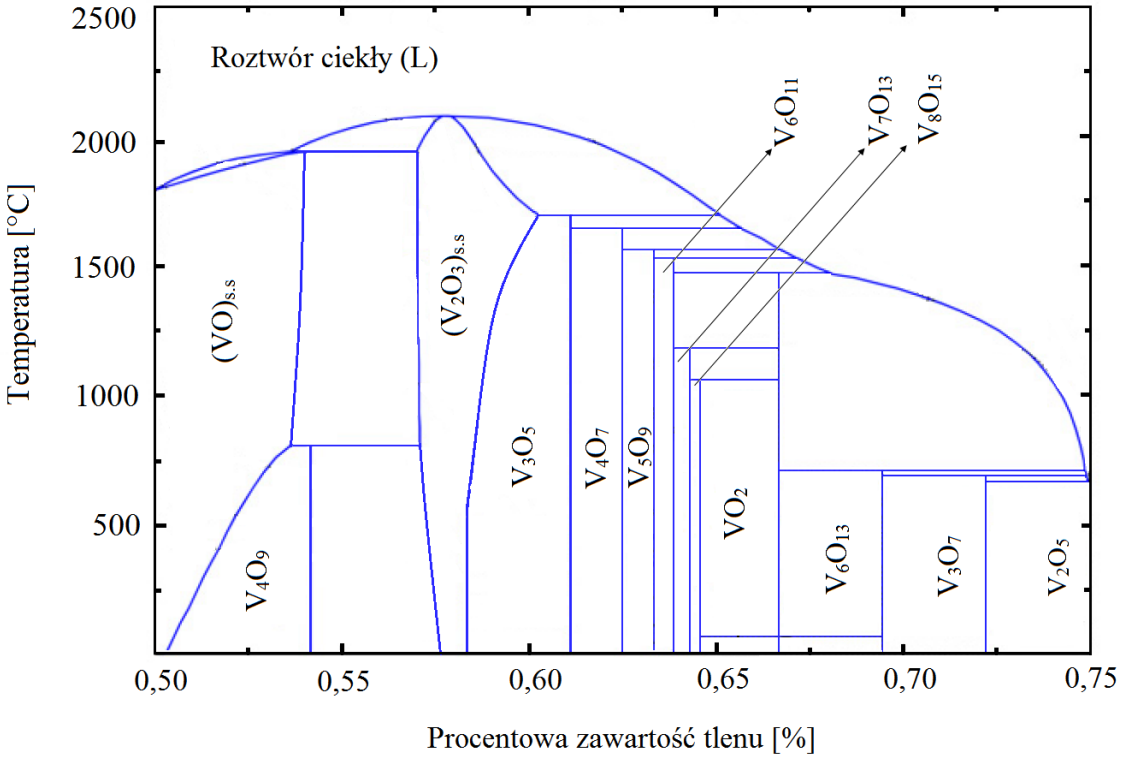
Niniejsza praca składa się z trzech głównych części, teoretycznej (rozdział 1), doświadczalnej (rozdział 2) oraz części zawierającej wyniki badań i ich dyskusję (rozdziały 3–5). W pierwszym rozdziale omówiono pokrótce struktury i właściwości wybranych tlenków wanadu oraz ich potencjalne zastosowania. Ponadto rozdział ten zawiera przegląd metod wytwarzania tlenków wanadu ze szczególnym uwzględnieniem metody zol-żel i możliwościami zastosowania jej w procesie otrzymywania cienkich warstw tlenków wanadu o wyróżnionym kierunku krystalograficznym. W drugim rozdziale przedstawiono zwięzły opis zastosowanych metod badawczych użytych do określenia struktury oraz wybranych właściwości elektrycznych, elektrochemicznych i mechanicznych otrzymanych nanostruktur w układzie V–O. W rozdziale tym zawarto także szczegółowy opis procedury syntezy poszczególnych tlenków wanadu. Wyniki badań otrzymanych nanostruktur oraz ich dyskusję zawarto w trzech kolejnych rozdziałach. Dla przejrzystości pracy, otrzymane wyniki podzielono ze względu na zastosowaną atmosferę wygrzewania oraz ze względu na rodzaj otrzymywanych próbek, tj. próbki objętościowe i cienkowarstwowe. W rozdziale trzecim przedstawiono wyniki badań dotyczące tlenków wanadu otrzymanych w atmosferze utleniającej. Pierwsza część tego rozdziału, przedstawia wyniki badań strukturalnych tlenków wanadu w formie objętościowej. Zawarto w nim także rezultaty badań dekompozycji materiału wyjściowego w atmosferze utleniającej metodami analizy termicznej. Ponadto zawiera on wyniki i dyskusję właściwości elektrycznych nanostruktur V_2O_5 w materiale objętościowym oraz rezultaty podstawowych badań właściwości elektrochemicznych V_2O_5 pod względem aplikacyjnym w bateriach Li-ion. W drugiej części tego rozdziału przedstawiono badania strukturalne cienkich warstw tlenków wanadu. Omówiono także wpływ rodzaju podłoża oraz chropowatości jego powierzchni na morfologię otrzymywanych nanostruktur. W rozdziale tym zawarto także wyniki badań właściwości mechanicznych

otrzymanych struktur. W rozdziale czwartym zawarto badania strukturalne tlenków wanadu w formie objętościowej otrzymanych w atmosferze obojętnej, a także wyniki badań dekompozycji materiału wyjściowego w tej atmosferze metodami analizy termicznej oraz właściwości termiczne otrzymanych tlenków wanadu. Rozdział piąty przedstawia wyniki badań strukturalnych dotyczące tlenków wanadu w formie objętościowej i cienkowarstwowej otrzymanych w atmosferze redukującej. W ostatnim rozdziale zawarto podsumowanie otrzymanych rezultatów badań. Na końcu rozprawy umieszczono spis literatury, z której korzystano w trakcie jej przygotowania.

1 Część teoretyczna

1.1 Układ równowagi V–O

Wanad o konfiguracji elektronowej [Ar] $3d^3$ $4s^2$ należy do pierwiastków przejściowych o zmiennej wartościowości, przez co może przyjmować stopnie utlenienia od V^{2+} do V^{5+}. Pierwszy diagram fazowy V–O otrzymany na podstawie danych eksperymentalnych przedstawił Wriedt w 1989 roku [6]. Zawierał on ponad 20 związków, w których zawartość tlenu przekracza 60%. Na jego podstawie oraz kolejnych doniesień literaturowych w 2012 roku, Kang [7] zaprezentował nowy układ fazowy z wykluczeniem niestabilnych i niepotwierdzonych faz tlenków wanadu. Układ ten przedstawiono na rysunku 1.1.



Rysunek 1.1 Diagram fazowy układ równowagi V – O. Na podstawie [7].

W tabeli 1.1 przedstawiono parametry komórek elementarnych stabilnych tlenków wanadu widocznych na diagramie fazowym V–O. Do głównych tlenków wanadu zalicza się takie tlenki jak V_2O_5, VO_2, V_2O_3 oraz VO. Ponadto znane są tlenki o mieszanej wartościowości i składzie pośrednim, tzw. fazy Magnéli oraz fazy Wadsleya [8,9]. Tlenki o mieszanej wartościowości, tworzone są poprzez wprowadzenie wakansu tlenowego do odpowiednich tlenków wyższych. Jeżeli liczba luk tlenowych przekroczy pewną wartość, wakancje dążą do

korelacji i tworzą tzw. krystalograficzne płaszczyzny ścinania, np. wakancje sprzężone wzdłuż płaszczyzny krystalograficznej, które są konsekwentnie eliminowane poprzez reorganizację koordynacji jednostek V–O [10]. W rezultacie powstają serie tlenków z powiązanymi stechiometriami, takie jak fazy Magnéli i Wadsleya.

Tabela 1.1 Parametry komórek elementarnych tlenków widocznych na rysunku 1.1. Na podstawie [6,11–15].

Faza	Parametry komórki elementarnej [Å]			Układ krystalograficzny	Komentarz
	a	*b*	*c*		
VO	4,062	4,062	4,062	regularny	w temp. 25°C
V_4O_9	17,926	3,631	9,396	rombowy	w temp. 25°C
h-V_2O_3	4,977	4,977	13,964	trygonalna	γ = 120,0°, w temp. 25°C
l-V_2O_3	7,255	5,002	5,548	jednoskośna	β = 96,75°, w temp. -196°C
V_3O_5	9,859	5,041	6,991	jednoskośny	β = 109,48°, w temp. 25°C
V_4O_7	5,504	7,007	19,243	trójskośny	α = 41,3°, β = 72,5°, γ = 109,4°, w temp. 25°C
V_5O_9	5,470	7,005	24,669	trójskośny	α = 41,4°, β = 72,5°, γ = 109,0°, w temp. 25°C
V_6O_{11}	5,448	6,998	30,063	trójskośny	α = 41,0°, β = 72,5°, γ = 108,9°, w temp. 25°C
V_7O_{13}	5,439	7,005	35,516	trójskośny	α = 41,9°, β = 72,6°, γ = 109,0°, w temp. 25°C
V_8O_{15}	5,432	6,989	37,078	trójskośny	α = 98,76°, β = 128,39°, γ = 108,93°, w temp. 25°C
α-VO_2	5,752	4,538	5,382	jednoskośny	β = 122,64°, w temp. 25°C
β-VO_2	4,555	4,555	2,884	tetragonalna	w temp. 69,3°C
V_6O_{13}	11,922	3,680	10,138	jednoskośny	β = 100,87°, w temp. 25°C
V_2O_5	11,510	4,369	3,563	rombowy	w temp. 25°C

Do rodziny warstwowych tlenków wanadu zalicza się oprócz V_2O_5 także tlenki fazy Wadsleya takie, jak: VO_3, V_2O_5, V_3O_7, V_4O_9 i V_6O_{13}, które opisane są ogólną formułą V_nO_{2n+1} gdzie n = 1–6. W związkach tej fazy, wanad przyjmuje mieszaną wartościowość stopnia utleniania między V^{4+} a V^{5+} [16]. Warstwowa struktura tlenków pozwala na odwracalną interkalację jonów, dzięki czemu znajdują one zastosowanie między innymi jako materiał katodowy w bateriach jonowych [8,17].

W przypadku fazy Magnéli o ogólnym wzorze V_nO_{2n-1} gdzie n = 3–9, wanad przyjmuje stopień utlenienia między V^{3+} a V^{4+}. Struktura krystaliczna tych faz wykazuje pokrewieństwo zarówno do struktury rutylu VO_2 oraz korundu V_2O_3 [9]. Poprzez zwiększenie parametru *n* w związkach V_nO_{2n-1} następuje stopniowa zmiana struktury z V_2O_3 (n = 2) gdzie wanad znajduje się na trzecim stopniu utlenienia w kierunku VO_2 ($n\rightarrow\infty$) gdzie z kolei wanad znajduje się na czwartym stopniu utlenienia. W funkcji temperatury we wszystkich fazach Magnéli zachodzi przemiana metal-półprzewodnik (MIT z ang. *Metal-Insulator Transition*), z wyjątkiem V_7O_{13}, który w całym zakresie temperatur ma charakter metaliczny. Przejście metal-półprzewodnik jest przemianą pierwszego rzędu, której towarzyszy wyraźna zmiana strukturalna. Przejście MIT w tej rodzinie tlenków wanadu, predysponuje je do zastosowań między innymi w urządzeniach elektronicznych. W tabeli 1.2 zestawiono temperatury MIT poszczególnych tlenków z serii V_nO_{2n-1}.

Tabela 1.2 Temperatura przejścia MIT w tlenkach z serii V_nO_{2n-1}. Na podstawie [9,18–20].

Faza V_nO_{2n-1}	Parametr n	Temperatura MIT [°C]
V_2O_3	2	-105
V_3O_5	3	157
V_4O_7	4	-23
V_5O_9	5	-138
V_6O_{11}	6	-103
V_7O_{13}	7	metaliczny
V_8O_{15}	8	-203
V_9O_{17}	9	-194
VO_2	∞	68

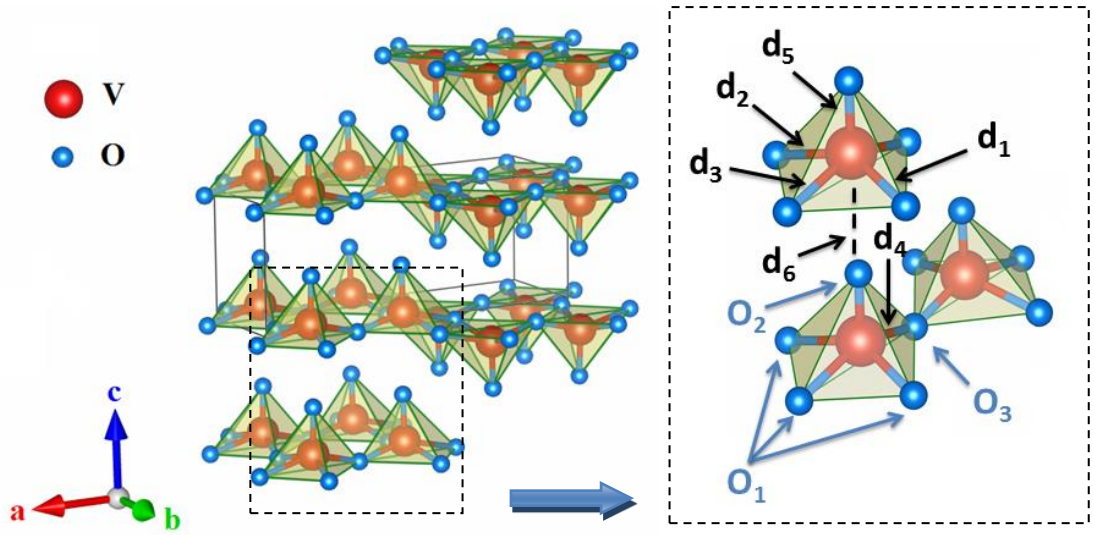
Oprócz wymienionych powyżej tlenków wanadu, istnieje jeszcze szereg faz metastabilnych występujących w ściśle określonych warunkach. Poprzez dużą różnorodność stopni utlenienia jaką może przyjmować wanad, tlenki te są od wielu lat intensywnie badane.

1.2 Struktura i właściwości wybranych tlenków wanadu

W niniejszym rozdziale omówiono struktury i wybrane właściwości tlenków wanadu, prezentowanych w części doświadczalnej niniejszej pracy.

1.2.1 Pentatlenek diwanadu – V_2O_5

Wanad na piątym stopniu utlenienia tworzy pentatlenek diwanadu (V_2O_5), jest to najtrwalsze połączenie wanadu z tlenem w warunkach normalnego ciśnienia i temperatury. Tlenek ten posiada kilka odmian polimorficznych, które w literaturze definiuje się jako: α-V_2O_5 (struktura rombowa), β-V_2O_5 (struktura jednoskośna lub tetragonalna) oraz δ-V_2O_5 (modyfikacja struktury β-V_2O_5) [21].



Rysunek 1.2 Struktura rombowa α-V_2O_5 oraz pojedyncza jednostka VO_6 z wyszczególnionymi tlenami oraz długościami wiązań. Strukturę wygenerowano na podstawie [22] w programie VESTA [23].

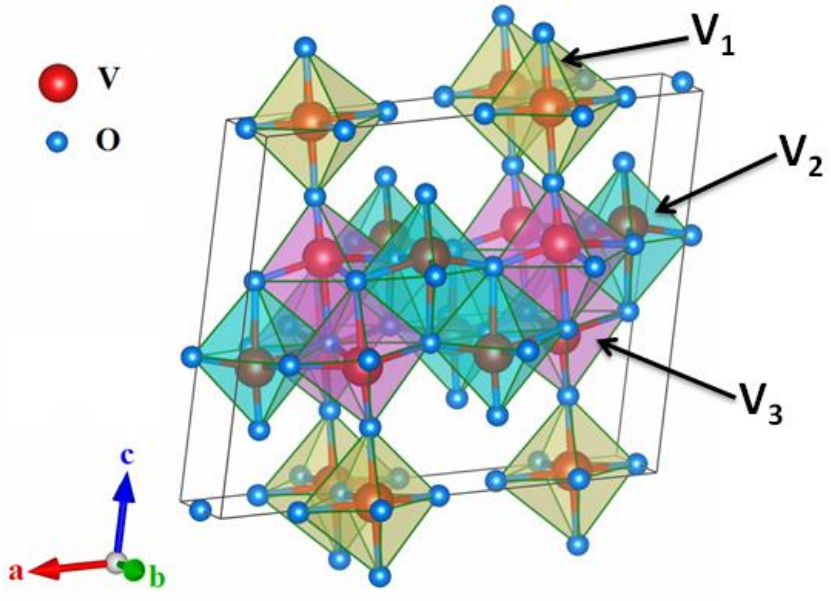
Najbardziej stabilną formą jest α-V_2O_5 o strukturze rombowej z grupą przestrzenną Pmmn (Nr 59). Strukturę tę można przedstawić zarówno w postaci zniekształconych trygonalnych bipiramid (pięć wiązań V–O) lub zniekształconych tetragonalnych piramid, lub też zniekształconymi oktaedrami (sześć wiązań V–O). Rysunek 1.2 przedstawia „zygzakowatą wstęgę" zbudowaną z tetragonalnych piramid. Łańcuchy są budowane poprzez współdzielenie krawędzi i narożników piramid wzdłuż kierunku osi *a* oraz współdzielenie krawędzi piramid wzdłuż kierunku osi *b*. Powstałe warstwy układają się wzdłuż kierunku osi *c*. Konsekwencją takiej struktury są zniekształcone jednostki VO_6 z trzema różnymi typami wiązań V–O. Trzykrotnie skoordynowany tlen O_1 tworzy łańcuchy V_2O_4, w których

wyróżniamy trzy wiązania V–O_1 (d_1, d_2 i d_3 o długościach odpowiednio 1,875, 1,875 i 2,016 Å). Dwukrotnie skoordynowany tlen O_3 z jednym wiązaniem V–O_3 (d_4 = 1,774 Å) stanowi most pomiędzy dwoma łańcuchami. Kolejny dwukrotnie skoordynowany tlen O_2 stanowiący wierzchołek piramidy ma jedno krótkie wiązanie V–O_2 (d_5 = 1,578 Å) i jedno długie słabe wiązanie V–O_2 (d_6 = 2,792 Å), które zapewnia spójność dwóch kolejnych warstw. W wyniku tego słabego oddziaływania van der Waalsa, w sieci przestrzennej pentatlenku diwanadu można wyróżnić warstwy wanadowo-tlenowe. W kierunku równoległym do tych płaszczyzn kryształy V_2O_5 wykazują bardzo dobrą łupliwość [24,25].

Pentatlenek diwanadu w stanie stałym ma barwę pomarańczowoczerwoną, jest półprzewodnikiem o przewodności w przedziale 10^{-2}–10^{-3} S·cm^{-1} [24,26,27]. Transport elektronowy w zakresie niskich temperatur można opisać zgodnie z modelem Motta jako przeskok (z ang. *hopping*) małych polaronów pomiędzy centrami V^{4+} i V^{5+} [28,29]. Ponadto, ze względu na warstwową strukturę, kryształy α-V_2O_5 wykazują anizotropię swoich właściwości. Dla przykładu, proces przewodnictwa w kierunku osi *a* i *c* różni się od tego w kierunku osi *b* [24], również moduł sprężystości dla każdego kierunku jest inny [30–32]. Struktura warstwowa pentatlenku diwanadu pozwala między innymi także na interkalację jonów litu, dlatego też znajduje on potencjalne zastosowanie w bateriach Li-ion jako materiał katodowy [17]. Zaletą tego tlenku jest stosunkowo duża pojemność teoretyczna 294 mAh·g^{-1} przy interkalacji dwóch jonów litu Li^+ na komórkę elementarną [2,4]. Natomiast wadą jest słaba stabilność strukturalna i mały współczynnik dyfuzji jonów litu około 10^{-12} cm^2·s^{-1} [33–35]. Aby przezwyciężyć te trudności, α-V_2O_5 stosuje się jako materiał katodowy w postaci nanostrukturalnej, która zapewnia rozwiniętą powierzchnię i krótką ścieżkę dyfuzji dla transportu jonowego. Udowodniono, że nanostruktury α-V_2O_5 w porównaniu do komercyjnie dostępnego pentatlenku diwanadu, mają lepsze właściwości pod względem zastosowań w bateriach Li-ion. Na przykład, Pan wraz ze współpracownikami [36] przeprowadził serię badań porównawczych nanostrukturalnego materiału α-V_2O_5 i tego komercyjnego o rozmiarach na poziomie mikrometrów. Otrzymane przez niego nanopręty miały 2–3 razy większą pojemność w porównaniu do materiału komercyjnego. Inne zastosowania tego tlenku wynikają z jego właściwości katalitycznych. Stosuje się go między innymi w reakcji utleniania SO_2 do SO_3, w produkcji kwasu siarkowego [37]. Ponadto, tlenek ten znajduje zastosowanie jako składnik w ceramikach lub szkłach o właściwościach ferroelektrycznych [38,39].

1.2.2 Tridekatlenek heksawanadu – V_6O_{13}

Należący do rodziny warstwowych tlenków tridekatlenek heksawanadu w temperaturze pokojowej ma strukturę jednoskośną z grupą przestrzenną C2/m. Składa się ona z trzech atomów wanadu, z których każdy jest otoczony sześcioma atomami tlenu umieszczonymi w narożach zniekształconych oktaedrów. Strukturę tego tlenku można opisać jako składową dwóch oddzielnych elementów: pierwszy zawiera atomy V_1 natomiast drugi atomy V_2 i V_3. Każdy element tworzy arkusze składające się z oktaedrów VO_6 w płaszczyźnie *ab*, które tworzą trójwymiarową sieć krystaliczną poprzez współdzielenie naroży wzdłuż kierunku [001] (rysunek 1.3). Pierwszy element struktury zawierający atomy V_1 jest podobny do pojedynczej warstwy struktury α-V_2O_5, gdzie oktaedry są połączone krawędziami wzdłuż osi *b* i naprzemiennie połączone krawędziami i narożami wzdłuż osi *a*. Drugi element składający się z atomów V_2 i V_3 także tworzy warstwę oktaedrów podobną jak w α-V_2O_5, ale warstwy V_2 i V_3 są przesunięte względem siebie wzdłuż kierunku [100], tworząc ściętą strukturę, w której oktaedry są połączone poprzez współdzielenie krawędzi zamiast naroży. Długości wiązań V–O w strukturze V_6O_{13} zawierają się w przedziale 1,64–2,28 Å [40].



Rysunek 1.3 Struktura V_6O_{13} składająca się z dwóch elementów. Pierwszy jest zaznaczony kolorem zielonym (V_1), drugi kolorem niebieskim i różowym (V_2 i V_3). Strukturę wygenerowano na podstawie [41] w programie VESTA [23].

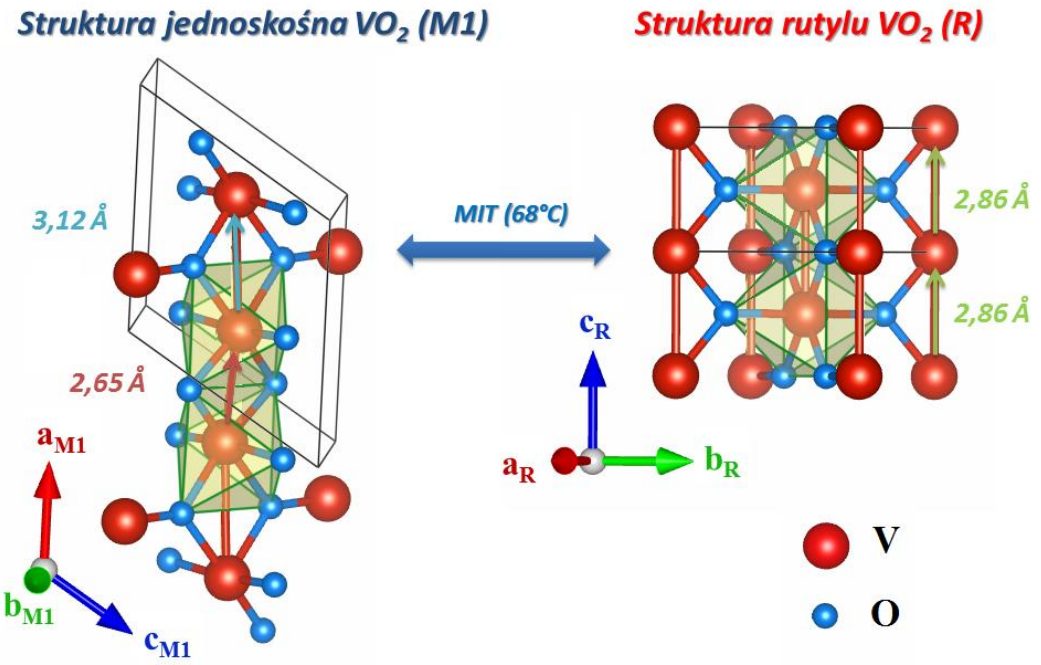
W tridekatleneku heksawanadu podobnie jak w tlenkach faz Magnéli zachodzi zjawisko MIT. W wyniku przemiany w temperaturze -123°C stabilna faza V_6O_{13} o strukturze

jednoskośnej z grupą przestrzenną C2/m przechodzi w fazę metastabilną także o strukturze jednoskośnej, ale z grupą przestrzenną $P2_1/a$. Mechanizm tej przemiany nie jest jeszcze dobrze poznany. Jednakże w wyniku zniekształcenia strukturalnego zmniejsza się podatność magnetyczna tego tlenku [42].

Ze względu na warstwową strukturę V_6O_{13}, podobnie jak pentatlenek diwanadu znajduje potencjalne zastosowanie w bateriach jonowych, zwłaszcza w bateriach Li-ion. Dużą zaletą tego tlenku jest to, że w strukturę może wbudować się 8 jonów litu na komórkę elementarną, co skutkuje dużą pojemnością teoretyczną 417 $mAh \cdot g^{-1}$ [5].

1.2.3 Ditlenek wanadu – VO_2

Ditlenek wanadu w stanie stałym ma kolor niebieski, w temperaturze pokojowej ma strukturę jednoskośną z grupą przestrzenną $P2_1/c$ (Nr 14). Jest to metastabilna faza znana jako α-VO_2 (lub nazywana fazą VO_2 (M1)), która w 68°C w wyniku przemiany metal-półprzewodnik przechodzi w stabilną fazę β-VO_2 (inna nazwa tej fazy to VO_2(R)) o strukturze tetragonalnej z grupą przestrzenną $P4_2/mnm$ (Nr 136) [6].



Rysunek 1.4. Struktura jednoskośna i struktura rutylu VO_2 z zaznaczonymi długościami wiązań. Struktury wygenerowano na podstawie [15,43] w programie VESTA [23].

Struktura rutylu fazy β-VO_2 jest symetryczna. Atomy wanadu znajdują się w centrum regularnych oktaedrów z dwoma wiązaniami V–O o długości 1,93 Å i czterema o długości 1,92 Å. Jednostki te łączą się narożnikami i są lekko wydłużone wzdłuż czterokrotnej osi

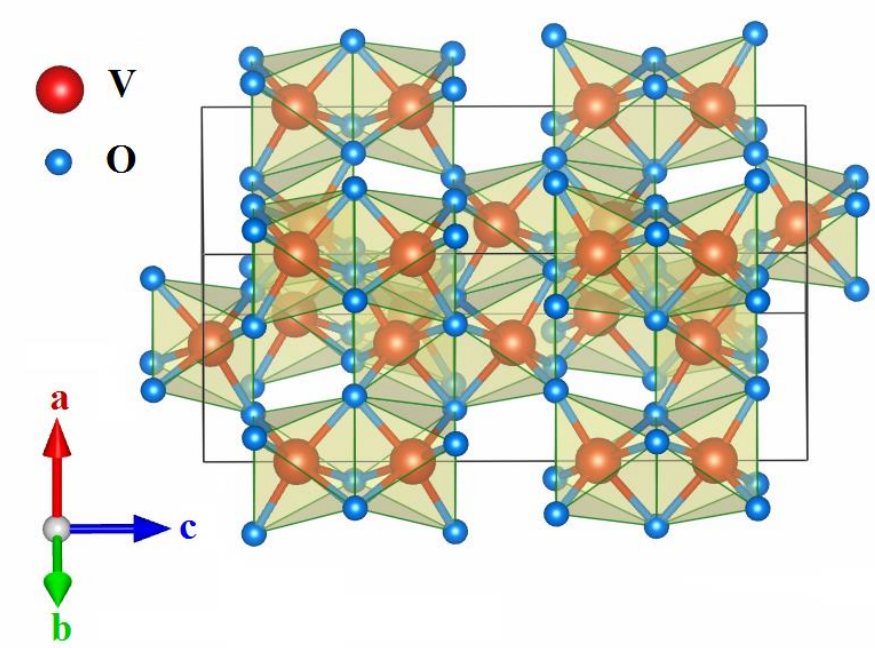
symetrii *ab*. Natomiast wzdłuż osi *c* oktaedry budują łańcuchy współdzieląc krawędzie (rysunek 1.4). Formowanie metastabilnej fazy α-VO_2 jest związane z pojawianiem się oddziaływań pomiędzy jonami V^{4+} wzdłuż osi c_R. W strukturze jednoskośnej, oktaedry są mocno zniekształcone, przez co występują w nim po trzy odległości wiązań w przedziale: 1,76–1,87 i 2,01–2,05 Å. Krótkie wiązanie V–O o długości 1,76 Å odpowiada wiązaniu podwójnemu. Atomy wanadu są przesunięte względem centrum oktaedru, a utworzone łańcuchy oktaedrów nie są już równoległe do osi *c*. W strukturze jednoskośnej wyróżnia się dwie odległości pomiędzy atomami wanadu 2,65 Å i 3,12 Å, zamiast jednej 2,86 Å jak w strukturze rutylu [44]. Znanych jest także kilka innych odmian polimorficznych ditlenku wanadu takich, jak: VO_2(M2) i VO_2(M3) – struktura jednoskośna oraz VO_2(T2) – struktura rutylu.

Efekt przejścia MIT w ditlenku wanadu jako pierwszy zaobserwował Morin [20], który odkrył, że jego przewodność zmienia się o dwa rzędy wielkości podczas grzania/chłodzenia w zakresie temperatur 52–77°C. W celu obniżenia temperatury przejścia MIT stosuje się selektywne domieszkowanie np.: wolframem, molibdenem lub niobem [45–47]. Ponadto na efekt ten można wpływać także poprzez kontrolowanie mikrostruktury/defektów [48–50]. Dodatkowo przy przejściu metal-półprzewodnik, oprócz zmiany rezystywności, następuje zmiana właściwości optycznych. Dlatego tlenek ten ma właściwości elektrochromowe i znajduje zastosowanie między innymi w optoelektronice [51,52].

1.2.4 Tritlenek diwanadu – V_2O_3

Tritlenek diwanadu znany również jako półtoratlenek wanadu w stanie stałym ma kolor czarny i powyżej temperatury -105°C przyjmuje strukturę korundu (h-V_2O_3) przedstawioną na rysunku 1.5, natomiast poniżej strukturę jednoskośną (l-V_2O_3).

Struktura korundu h-V_2O_3 bazuje na sieci trygonalnej z grupą przestrzenną $R\bar{3}c$ (Nr 167). Atomy wanadu znajdują się w centrum regularnych oktaedrów VO_6 z trzema wiązaniami V–O o długości 1,96 Å i trzema wiązaniami V–O o długości 2,06 Å. Sąsiadujące oktaedry poprzez współdzielenie krawędzi i naroży tworzą łańcuchy, które są przesunięte względem siebie wzdłuż osi *c*. W wyniku trójkątnej symetrii, każdy atom wanadu ma trzy identyczne wiązania w płaszczyźnie V–V, o długości 2,87 Å. W temperaturze -105°C (przemiana MIT) stechiometryczny tlenek V_2O_3 przekształca się w strukturę jednoskośną z grupą przestrzenną I2/a, która charakteryzuje się zwiększoną odległością najbliższych sąsiadów V–V. Ponadto długość wiązań V–O mieści się w zakresie 1,95–2,11 Å [9].

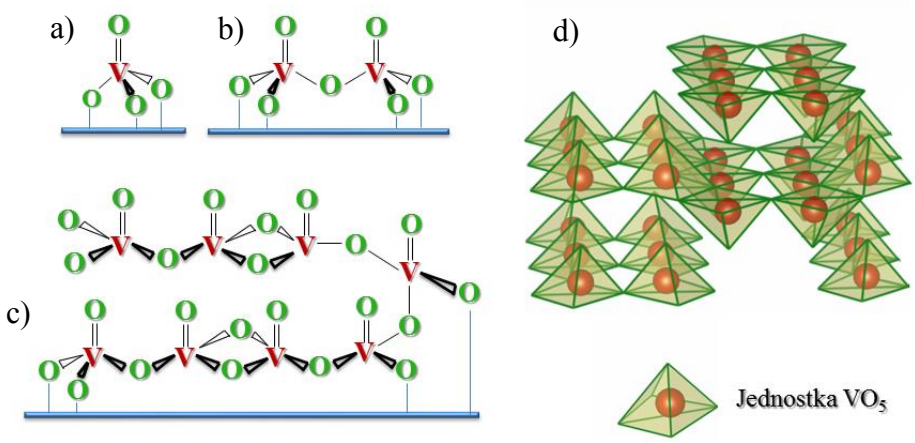


Rysunek 1.5. Struktura romboedryczna (struktura korundu) V_2O_3. Strukturę wygenerowano na podstawie [13] w programie VESTA [23].

Tritlenek diwanadu jest jednym z najczęściej badanych materiałów pod względem przejścia Motta-Hubbarda. Metaliczna faza paramagnetyka (h-V_2O_3) przechodzi w fazę antyferromagnetycznego izolatora (l-V_2O_3) w temperaturze -105°C. Przemiana ta jest związana ze zmianą właściwości elektrycznych i optycznych. Niskotemperaturowa faza l-V_2O_3 ma rezystancję wyższą o siedem rzędów od fazy metalicznej [53,54]. Z tego też względu, tlenek ten ma potencjalne zastosowanie między innymi w przełącznikach polowych bądź też w pamięciach RRAM [55,56].

1.3 Cienkie warstwy tlenków wanadu

Tlenki wanadu w formie cienkowarstwowej często wykazują inne właściwości elektryczne niż ich forma objętościowa. Przykładem może być ditlenek wanadu, w którym przemiana MIT w materiale objętościowym nie jest obserwowana już po kilku cyklach grzania/chłodzenia. Natomiast w cienkich warstwach VO_2 efekt ten jest obserwowany nawet po kilkudziesięciu cyklach [57]. Ponadto na podłożach krystalicznych (krzemowych lub szafirowych) rezystywność zmienia się nawet o 3–4 rzędy wielkości, natomiast na szklanych o 2–3 rzędy [58]. Rodzaj użytego nośnika wpływa także na właściwości fizykochemiczne cienkich warstw, takie jak aktywność oraz selektywność. Na przykład, w zależności od rodzaju podłoża cienkich warstw V_2O_5, aktywność katalityczna tego tlenku podczas utleniania metanolu może różnić się nawet o trzy rzędy wielkości [10,59].



Rysunek 1.6 Schematyczne przedstawienie możliwych struktur tlenków wanadu na powierzchni nośnika w zależności od ilości wanadu znajdującego się w osadzonej warstwie. Na podstawie [1,15]

Wspomniane powyżej właściwości cienkich warstw wynikają między innymi z oddziaływania elementów struktury z podłożem. W zależności od ilości wanadu znajdującego się w osadzonej warstwie na powierzchni nośnika, możemy wyróżnić następujące struktury tlenków wanadu (rysunek 1.6): izolowane jednostki VO_x (a), dimery lub polimery VO_x (b), podwójne łańcuchy polimerowe VO_x (c) oraz trójwymiarowe krystaliczne bądź amorficzne tlenki wanadu (np. V_2O_5) (d). Przy niewielkim stopniu pokrycia powierzchni jak w przypadku nieciągłej monowarstwy, tlenki wanadu występują w postaci izolowanych jednostek VO_x (rysunek 1.6a i b). Wraz ze wzrostem ilości wanadu w nanoszonej warstwie, na powierzchni nośników będą stopniowo powstawać coraz większe struktury polimerowe (rysunek 1.6c). Trójwymiarowe struktury (d) tworzą się dopiero przy znacznej ilości wanadu znajdującego się w warstwie, przekraczającego monowarstwę [1,10,59].

1.4 Metody wytwarzania tlenków wanadu

Jak już wspomniano w ostatnich latach, nanostruktury tlenków wanadu są intensywnie badane ze względu na ich interesujące właściwości. Dlatego obecnie dąży się do opracowania metod otrzymywania nanostruktur V_xO_y zarówno w formie materiału objętościowego jak i w postaci cienkich warstw. Metody te można podzielić przede wszystkim ze względu na stopień utlenienia otrzymywanych tlenków wanadu.

Warstwowa struktura tlenków z serii Wadsleya, w szczególności V_2O_5, pozwala na otrzymywanie struktur jednowymiarowych 1D takich, jak: nanopręty [60–62], nanotaśmy [62–64] czy też nanorurki [65,66]. Popularną metodą otrzymywania cienkich warstw jest napylanie magnetronowe [67,68], które pozwala uzyskać różnorodne tlenki wanadu.

Tą metodą Wang wraz ze współpracownikami [69] otrzymał cienkie warstwy α-V_2O_5, V_6O_{13} oraz VO_2 na podłożach krzemowych. Natomiast grupa badawcza Su [70] metodą napylania magnetronowego otrzymała cienkie warstwy β-V_2O_5 na podłożach krzemowych podgrzanych do temperatury 550°C. Z kolei Vernardou [71] wraz ze współpracownikami otrzymał mieszaninę faz α-V_2O_5 i β-V_2O_5 w cienkich warstwach na podłożach FTO (tlenek indu domieszkowany fluorem) metodą hydrotermalną. Cienkie warstwy β-V_2O_5, także na nośnikach FTO, otrzymał Jeyalakshmi i inni [72] metodą zol-żel. Jako prekursora użyli oni komercyjnie dostępnego proszku V_2O_5 rozpuszczonego w HCl. Otrzymany chlorek wanadylu mieszali w metoksyetanolu z dodatkiem kwasu solnego. W wyniku starzenia roztworu otrzymywali zol, który następnie nakładali na podłoża metodą nanoszenia na wirujące podłoże (ang. *spin coating*). Następnie cienkie warstwy były wygrzewane w temperaturze 250°C w atmosferze powietrza. Fazę β-V_2O_5 w formie objętościowej otrzymała grupa badawcza pod opieką Filonenko [73]. W tym celu proszek α-V_2O_5 w formie sprasowanej pastylki wygrzewali w temperaturze 800°C w warunkach wysokiego ciśnienia (~6 GPa). Finalny produkt miał kolor ciemnoczerwony. Z kolei grupa badawcza pod kierownictwem Vasanth Raja [74] otrzymała metodą zol-żel nanopręty pentatlenku diwanadu w cienkich warstwach oraz w formie objętościowej. Jako prekursora użyli oni proszku V_2O_5 rozpuszczonego w schłodzonej lodem wodzie dejonizowanej z dodatkiem wodnego roztworu nadtlenku wodoru. Po tygodniowym czasie starzenia otrzymali zol, który metodą zanurzeniową nakładali na szklane podłoża. W wyniku wygrzewania w temperaturze 500°C otrzymali mieszaninę faz α-V_2O_5 i β-V_2O_5. Natomiast w formie objętościowej otrzymali produkt jednofazowy α-V_2O_5. Podobne nanostruktury, także metodą zol-żel, otrzymał Niederberger z zespołem [75]. Zol otrzymany w wyniku intensywnego mieszania $VOCl_3$ z alkoholem benzylowym, był starzony w temperaturze 120°C przez 48 godzin. Następnie otrzymaną zawiesinę odwirowano i przepłukano. Zebrany materiał po wyschnięciu wygrzewano w temperaturze 450°C. Tridekatlenek heksawandu w formie objętościowej otrzymuje się głównie poprzez dekompozycję NH_4VO_3 [76–78]. Na przykład grupa badawcza Zenga [79] otrzymała nanoarkusze V_6O_{13}. W tym celu stopiony metawanadan amonu mieszali z wodą dejonizowaną w wyniku czego powstał zol, który następnie poprzez dwudniowe starzenie przeszedł w żel. Finalny produkt otrzymali susząc żel w temperaturze 100°C w warunkach próżniowych. Termiczną dekompozycję NH_4VO_3 stosuje się także do otrzymywania cienkich warstw. Pierwsze cienkie warstwy tego tlenku otrzymał w 1995 roku Gorenstein wraz z zespołem [80] metodą impulsowego parowania próżniowego. Jako prekursora użyli oni V_6O_{13} otrzymanego właśnie w wyniku termicznej dekompozycji

metawanadanu amonu, który był naparowywany na podłoża krzemowe. Następnie próbki wygrzewali w temperaturze 300°C w atmosferze argonu, w wyniku czego otrzymali polikrystaliczną formę tridekatlenku heksawanadu.

W przypadku otrzymywania cienkich warstw VO_2 najbardziej popularną metodą jest metoda zol-żel [47,57,81–83]. Na przykład, Berezina wraz ze współpracownikami [84] otrzymał tą metodą cienkie warstwy ditlenku wanadu. W tym celu zol składający się z $VO(acac)_2$ oraz metanolu był nanoszony na krzem metodą nanoszenia na wirujące podłoże. Następnie próbki wygrzewano w atmosferze mokrego azotu w temperaturze 550–600°C. Roztwór ten z dodatkiem poli(winylopirolidonu) wykorzystano także do otrzymania nanowłókien VO_2 metodą elektrospiningu. Ningyi i inni [58] zastosowali inną popularną metodę otrzymywania cienkich warstw ditlenku wanadu, a mianowicie redukcji pentatlenku diwanadu otrzymanego metodą zol-żel w wyniku wygrzewania w próżni.

Opracowanie procedury otrzymywania czystego tritlenku diwanadu jest bardzo utrudnione ze względu na to, że tlenek ten krystalizuje w podobnych warunkach co VO_2. Do najbardziej powszechnych metod zalicza się redukcję pentatlenku diwanadu. Piao wraz ze współpracownikami [85] otrzymał V_2O_3 w formie cienkowarstwowej oraz w postaci proszku, redukując w atmosferze czystego wodoru V_2O_5 otrzymany metodą zol-żel. Natomiast zespół badawczy Qi otrzymał V_2O_3 w postaci kryształów poprzez redukcję w atmosferze amoniaku, komercyjnie dostępnego pentatlenku diwanadu [86]. Inne podejście zastosowała grupa pod kierownictwem Pinny [87]. Do syntezy nanocząstek V_2O_3 zastosowali metodę hydrotermalną. W tym celu roztwór składający się z prekursora $OV(OCH(CH_3)_2)_3$ i alkoholu benzylowego był wygrzewany w autoklawie w temperaturze 200°C przez cztery dni. Powstały osad po suszeniu stanowił produkt finalny. Guo [88] wraz ze współpracownikami użył tego samego prekursora $OV(OCH(CH_3)_2)_3$ w metodzie zol-żel do otrzymania cienkich warstw VO_x na podłożach szafirowych. Roztwór składający się z prekursora, izopropanolu i kwasu octowego był nanoszony metodą powlekania obrotowego na podłoża szafirowe. Następnie warstwy były wygrzewane w warunkach obniżonego ciśnienia (około 5 Pa) w zakresie temperatur 430–580°C przez godzinę. W zależności od temperatury wygrzewania otrzymywali warstwy VO_2 lub V_2O_3.

Dla potencjalnych zastosowań tlenków wanadu ważne jest, aby otrzymać stechiometryczny skład i jednorodną strukturę. Jak wykazano powyżej, istnieje wiele metod otrzymywania V_xO_y zarówno w formie cienkowarstwowej, jak i objętościowej. Spośród nich, metoda zol-żel wydaje się być najbardziej optymalna. Ponieważ jony wanadu mogą znajdować się na różnych stopniach utlenienia V^{2+},V^{3+}, V^{4+} lub V^{5+}, przez co powstałe tlenki

wanadu można przeprowadzić z jednego stanu w drugi, ciężko jest otrzymać jednofazowy produkt. Jednakże, podczas syntezy zol-żel tlenków wanadu, parametry procesu takie jak parcjalne ciśnienie tlenu, szybkość grzania oraz czas i temperatura wygrzewania mogą znacząco wpływać na jakość otrzymywanych tlenków oraz końcowy stopień utlenienia wanadu. Metoda zol-żel jest chemiczną syntezą wytwarzania materiałów tlenkowych (krystalicznych oraz amorficznych), zaawansowanych nanomateriałów, a także syntezy hybrydowych związków organiczno-nieorganicznych. Jako prekursory stosuje się zarówno nieorganiczne jak i organiczne sole metali lub też alkoholany metali bądź półmetali. Dodatkowo stosuje się rozpuszczalniki takie jak woda lub alkohol (np. metanol, etanol, izopropanol). Często dodaje się także katalizator, który ma na celu przyspieszenie reakcji. Katalizatorami najczęściej są kwasy mineralne albo organiczne (np. kwas octowy) bądź też aminy lub wodorotlenki. Metoda ta opiera się na procesach hydrolizy i polikondensacji zachodzących równolegle w mieszaninie reakcyjnej. W syntezie wykorzystującej jako prekursor alkoholan metalu $M(OR)_z$ gdzie R jest grupą alkilową (np. R = CH_3, C_2H_5), proces hydrolizy i polikondensacji prowadzi do powstawania sieci tlenku w następujący sposób:

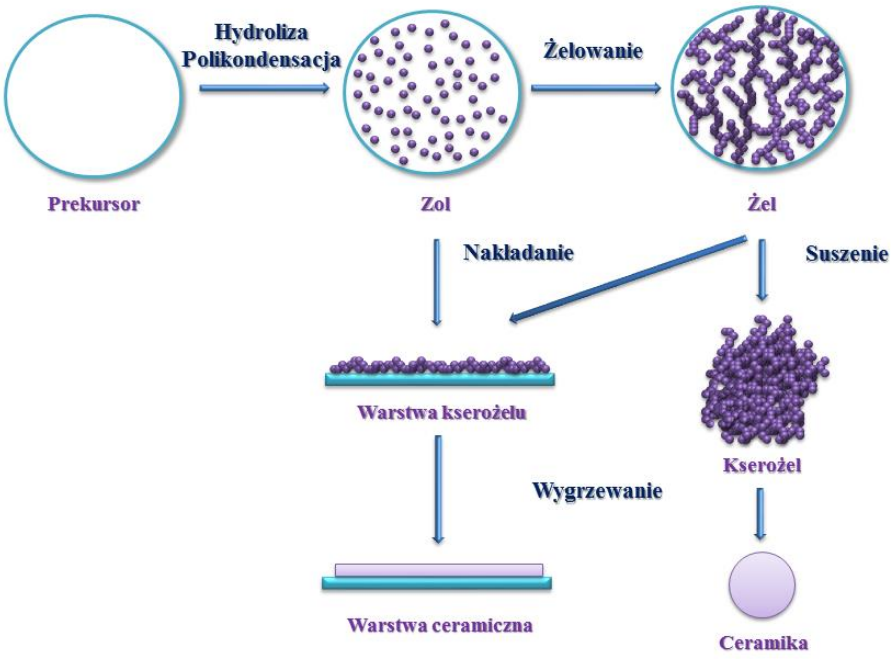
$$M–R + H_2O \rightarrow M–OH + ROH \qquad \text{(hydroliza)}$$

$$M–OH + RO–M \rightarrow M–O–M + ROH \qquad \text{(kondensacja)}$$

Reakcje te można zapisać jako:

$$M(OR)_4 + H_2O \rightarrow MO_2 + 4ROH$$

W pierwszym etapie powyższej reakcji, grupy alkoksylowe (M–OR) ulegają hydrolizie co prowadzi do powstawania grup hydroksylowych (R–OH). Następnie dochodzi do reakcji polikondensacji pomiędzy grupami hydroksylowymi i alkoksylowymi, bądź pomiędzy dwoma grupami hydroksylowymi. W wyniku tego procesu powstają mostki tlen-metal [89–91]. Metoda zol-żel składa się z kilu etapów przedstawionych schematycznie na rysunku 1.7. W pierwszym etapie syntezy tworzy się tzw. zol czyli koloidalna zawiesina cząstek stałych w roztworze, w której w wyniku hydrolizy i ciągłej polikondensacji, aż do momentu rozpoczęcia żelowania wzrasta gęstość połączeń tlen-metal. Powstały żel jest silnie rozwiniętą porowatą strukturą trójwymiarową. Kolejnym etapem jest suszenie, w wyniku którego następuje odparowanie rozpuszczalników organicznych. Jeżeli suszenie następuje przez odparowanie cieczy w warunkach normalnych, otrzymuje się kserożel, którego objętość jest mniejsza od pierwotnego żelu nawet 5–10 krotnie. Kserożel jest ciałem amorficznym, a krystalizacja następuje dopiero w procesie wygrzewania, który niszczy pory znajdujące się w strukturze. W wyniku tego procesu powstaje gęsta ceramika [92].



Rysunek 1.7 Schematyczne przedstawienie etapów w syntezie materiałów metodą zol-żel. Na podstawie [93].

Niska temperatura syntezy zol-żel pozwala na uzyskiwanie metastabilnych faz i wysoce porowatych materiałów. Ponadto, zaletą tej metody jest duża czystość i jednorodność otrzymywanych materiałów, a także możliwość wyciągania włókien bezpośrednio z zolu. Jednakże najważniejszą zaletą metody zol-żel jest to, że poprzedzający żelowanie zol można zastosować do przygotowania cienkich warstw takimi metodami jak powlekanie zanurzeniowe (ang. *dip coating*) lub też nanoszenie na wirujące podłoże (ang. *spin coating*).

1.4.1 Metody ukierunkowanego wzrostu nanostruktur na podłożach

Jak już wspomniano wcześniej, tlenki wanadu w formie cienkowarstwowej posiadają często inne, a przez to bardziej pożądane, właściwości niż ich odpowiedniki w formie objętościowej. Dla potencjalnych zastosowań cienkich warstw tlenków wanadu ważne jest, aby kontrolować nie tylko ich strukturę i stechiometrię, ale także orientację krystalograficzną powstałych kryształów [94–96]. W celu otrzymania cienkich warstw o wyróżnionym kierunku krystalograficznym wytworzonych metodą zol-żel, stosuje się często tzw. strukturyzację powierzchni nośnika. Zmiana powierzchni nośnika ma na celu utworzenie zarodków krystalizacji. W zależności od podłoża stosuje się różne metody, np. trawienie czy litografię. Proces trawienia jest bardzo często stosowany do zmiany chropowatości powierzchni krzemu. W przypadku Si możemy wyróżnić trawienie suche oraz mokre, które może przebiegać izotropowo lub anizotropowo. Izotropowe roztwarzanie krzemu zachodzi

w roztworach kwaśnych (zawierający silny utleniacz, np. kwas azotowy i jony fluorkowe). Natomiast anizotropowe trawienie przeprowadza się w roztworach alkalicznych, organicznych i nieorganicznych. Rodzaj trawienia jest uzależniony od orientacji krystalograficznej podłoża. Płaszczyzna krzemu (111) jest najbardziej stabilna chemiczne i dlatego trawi się ją izotropowo. Natomiast w przypadku pozostałych płaszczyzn (100) i (010) stosuje się trawienie anizotropowe [97]. Jednym z przykładów zwiększenia stopnia krystaliczności warstw tlenków wanadu jest praca Tiena i Chena [98], w której wykazali, że poprzez zwiększenie chropowatości powierzchni krzemu zwiększyła się gęstość nukleacji podczas wzrostu nanodrutów V_2O_5 z fazy gazowej.

Podsumowując, synteza zol-żel jest bardzo wszechstronną metodą służącą do otrzymywania różnych nanostruktur w układzie V–O. Poprzez kontrolę takich parametrów syntezy jak temperatura i atmosfera wygrzewania, rodzaj i stan powierzchni podłoża można znacząco wpływać zarówno na stopień utlenienia otrzymywanych tlenków wanadu jak i strukturę, stechiometrię oraz orientację krystalograficzną powstałych nanostruktur. Z tego też względu obecnie jest to bardzo często stosowana metoda do wytwarzania tlenków wanadu.

2 Część doświadczalna

2.1 Metody badawcze

W niniejszym rozdziale przedstawiono metody badawcze wykorzystane do określenia struktury oraz wybranych właściwości elektrycznych, elektrochemicznych i mechanicznych otrzymanych nanostruktur w układzie V–O.

2.1.1 Dyfraktometria rentgenowska (XRD)

Strukturę krystaliczną oraz skład fazowy otrzymanych materiałów określono metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD z ang. *X-Ray Diffraction*). Pomiary przeprowadzono na dyfraktometrze proszkowym X'Pert firmy Philips wyposażonym w źródło monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego (CuK_α). Próbki badano w temperaturze pokojowej w zakresie kątów 10–80° (2Θ). Analizę prowadzono w zakresie prawa Braggów zgodnie z równaniem [99]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot sin\theta \tag{2.1}$$

Gdzie:

n – rząd ugięcia przy czym n = 1, 2, 3….
λ – długość fali padającego promieniowania rentgenowskiego;
d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa, płaszczyzn oznaczonych wskaźnikami Millera;
θ – kąt dyfrakcji, zwany również kątem Bragga.

Otrzymane struktury krystaliczne określono na podstawie bazy JCPDS (JCPDS z ang. *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Średni rozmiar krystalitów obecnych w badanych próbkach obliczono na podstawie równania Scherrera:

$$D = \frac{k_s \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cdot cos\theta} \tag{2.2}$$

Gdzie:

D – średnia wielkość krystalitów;
k_S – stała Scherrera (≈ 0,9);
λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego Cu K_α (1,5406 Å);
β_{hkl} – poszerzenie linii dyfrakcyjnej w połowie wysokości (FWHM);
θ – kąt pod którym obserwowany jest przyjęty do obliczeń refleks.

Obliczenia dotyczące wielkości krystalitów, przeprowadzono w oparciu o oprogramowanie PANalytical Highscore Plus.

2.1.2 Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS)

Analizę jakościową oraz identyfikację stopni utlenienia wanadu w otrzymanych próbkach przeprowadzono metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS z ang. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*). Pomiary wykonano na spektrometrze fotoelektronów firmy Omicron NanoTechnology wyposażonym w źródło monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego (MgK_{α}). Źródło promieniowania rentgenowskiego pracowało przy napięciu przyspieszającym 15 keV i mocy 150 W. Do analizy emitowanych fotoelektronów służył półkulisty analizator elektronów (Omicron Argus) z okrągłym otworem o średnicy 4 mm. Efekty ładowania skorygowano numerycznie względem linii C1s, przyjmując, że leży ona przy energii wiązania 285,0 eV [100]. Otrzymane widma XPS były analizowane oprogramowaniem CasaXPS, które obejmowało odejmowanie tła typu liniowego lub profilu typu Shirley oraz procedurę dopasowania maksimów (krzywymi Gaussa-Lorentza) metodą najmniejszych kwadratów. Wszystkie pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej w warunkach wysokiej próżni (poniżej $1{,}1 \cdot 10^{-8}$ mBar). Relatywną koncentrację poszczególnych faz znajdujących się w próbkach wyliczono na podstawie powierzchni krzywych odpowiadających poszczególnym fazom po dekonwolucji.

2.1.3 Transmisyjna spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Do określenia obecności grup funkcyjnych znajdujących się w otrzymanych próbkach, posłużono się metodą transmisyjnej spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR z ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej na spektrometrze Perkin-Elmer (model Frontier FTIR MIR/FIR) wyposażonym w interferometr. Badany materiał przed pomiarem, rozcierano w moździerzu agatowym razem ze spektralnie czystym bromkiem potasu (KBr) utrzymując stężenie 0,5%, a następnie prasowano pod ciśnieniem 25 $kN \cdot cm^{-2}$. Widmo FTIR otrzymano dla zakresu 4000–400 cm^{-1} (zakres średniej podczerwieni).

2.1.4 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Morfologię otrzymanych próbek zobrazowano skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM z ang. *Scanning Electron Microscopy*) Quanta FEG 250 firmy FEI oraz Zeiss ULTRA plus. Przed pomiarem próbki napylano węglem lub złotem w zależności od użytego mikroskopu. Do obrazowania używano detektora elektronów wtórnych (SE z ang. *Secondary Electrons*). Wszystkie próbki były mierzone w temperaturze pokojowej. Wielkości struktur

obecnych w badanych próbkach określono na podstawie statystycznego rozkładu rozmiarów z kilku różnych obszarów badanej próbki.

2.1.5 Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

Strukturę atomową indywidualnych kryształów zbadano transmisyjnym mikroskopem elektronowym (TEM z ang. *Transmission Electron Microscope*) firmy FEI model TECNAI G2. Dodatkowo przeprowadzono pomiar dyfrakcji elektronów wybranego obszaru próbki (SEAD z ang. *Selected Area Electron Diffraction*). Przed badaniem, materiał proszkowy był dyspergowany w rozpuszczalniku w płuczce ultradźwiękowej, a następnie nakrapiany na specjalną siatkę mikroskopową. Pomiary przeprowadzano w temperaturze pokojowej.

2.1.6 Mikroskopia sił atomowych (AFM)

Chropowatość powierzchni krzemowych podłoży używanych w preparatyce próbek cienkowarstwowych o ukierunkowanym wzroście nanostruktur, określono mikroskopem sił atomowych (AFM z ang. *Atomic Force Microscope*). Pomiary przeprowadzono na mikroskopie Nanosurf Easyscan 2 AFM.

2.1.7 Metody analizy termicznej

W celu określenia fizykochemicznych właściwości zsyntezowanego materiału wyjściowego oraz procesu jego termicznej degradacji, wykorzystano metody analizy termicznej (TA z ang. *Thermal Analysis*) takie jak:

- termograwimetria (TG z ang. *Thermogravimetry*);
- różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC z ang. *Differential Scanning Calorimetry*).

Zintegrowanie powyższych metod ze spektrometrią mas (MS z ang. *Mass Spectrometry*), umożliwia kontrolę gazowych produktów rozkładu badanych próbek. Pomiary przeprowadzono na analizatorze termicznym STA 449F1 Jupiter® firmy Netzsch, który połączony jest linią transferową ze spektrometrem masowym QMS 403C Aëolos (Netzsch). Taka konfiguracja pozwala na jednoczesny pomiar sygnału DSC/TG z analizą wydzielanych gazów (EGA z ang. *Evolved Gas Analysis*) podczas rozkładu badanego materiału. System STA 449F1 Jupiter® charakteryzuje się bardzo dużą czułością wagi (25 ng) oraz wskazań temperatury (0,1°C). Pomiary przeprowadzano w atmosferze obojętnej (argon) oraz utleniającej (syntetyczne powietrze). W celu wyeliminowania tzw. efektu unoszenia (ang. *buoyancy effect*) przed każdym pomiarem wykonywano pomiar korekcyjny (dla pustego

zestawu tygli), który następnie był odejmowany od uzyskanego wyniku. Ponieważ położenie maksimum egzo/endo termicznego na krzywej DSC zależy od masy badanej próbki oraz szybkości grzania, w celu charakteryzacji poszczególnych procesów podawano:

- temperaturę Onset (T_{Onset}), która charakteryzuje początek procesu termicznego i nie jest zależna od wspomnianych wyżej parametrów;
- położenie maksimum egzo/endo termicznego;
- temperaturę Endset (T_{Endset}), która charakteryzuje koniec procesu termicznego.

2.1.8 Spektroskopia impedancyjna

Właściwości elektryczne wybranych nanostruktur w układzie V–O zbadano metodą spektroskopii impedancyjnej (IS z ang. *Impedance Spectroscopy*). Pomiary zmiennoprądowe przeprowadzono na spektrometrze impedancyjnym Novocontrol Concept 40. Podczas pomiarów rejestrowano składową urojoną i rzeczywistą impedancji w funkcji dwóch zmiennych: temperatury i częstotliwości prądu. Pomiar impedancji właściwej przeprowadzono w atmosferze azotu w zakresie częstotliwości od 10 mHz do 1 MHz z amplitudą prądu przemiennego 0,1 V_{rms}, w zakresie temperatur od -120°C do 150°C, z krokiem co 10°C.

2.1.9 Pomiary właściwości elektrochemicznych

Wydajność otrzymanych nanostruktur w układzie V–O jako materiału aktywnego określono metodą galwanostatycznego ładowania i rozładowania. Podczas pomiaru rejestrowane jest napięcie pracy w funkcji czasu między minimalną i maksymalną wartością napięcia. Stosowane wartości prądu są najczęściej ułamkiem C/10, C/5 (gdzie C jest ładunkiem zgromadzonym w czasie jednej godziny) lub wielokrotnością C, 2C oszacowaną z pojemności rozładowania elektrody. Metoda ta pozwala określić między innymi maksymalną pojemność elektrody oraz powtarzalność i stabilność pracy ogniwa. Pomiary galwanostatycznego ładowania (C) i rozładowania (D) przeprowadzono przy użyciu urządzenia Multichannel Battery Interface Atlas-Sollich 0961. Otrzymane pojemności rozładowania obliczano w oparciu o masę materiału aktywnego na katodzie. Dla materiałów katodowych, jako pojemność właściwą ogniwa podaje się pojemność rozładowania.

Metody potencjostatyczne takie jak woltamperometria (CV z ang. *Cyclic Voltammetry*) oraz elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS z ang. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) przeprowadzono przy użyciu

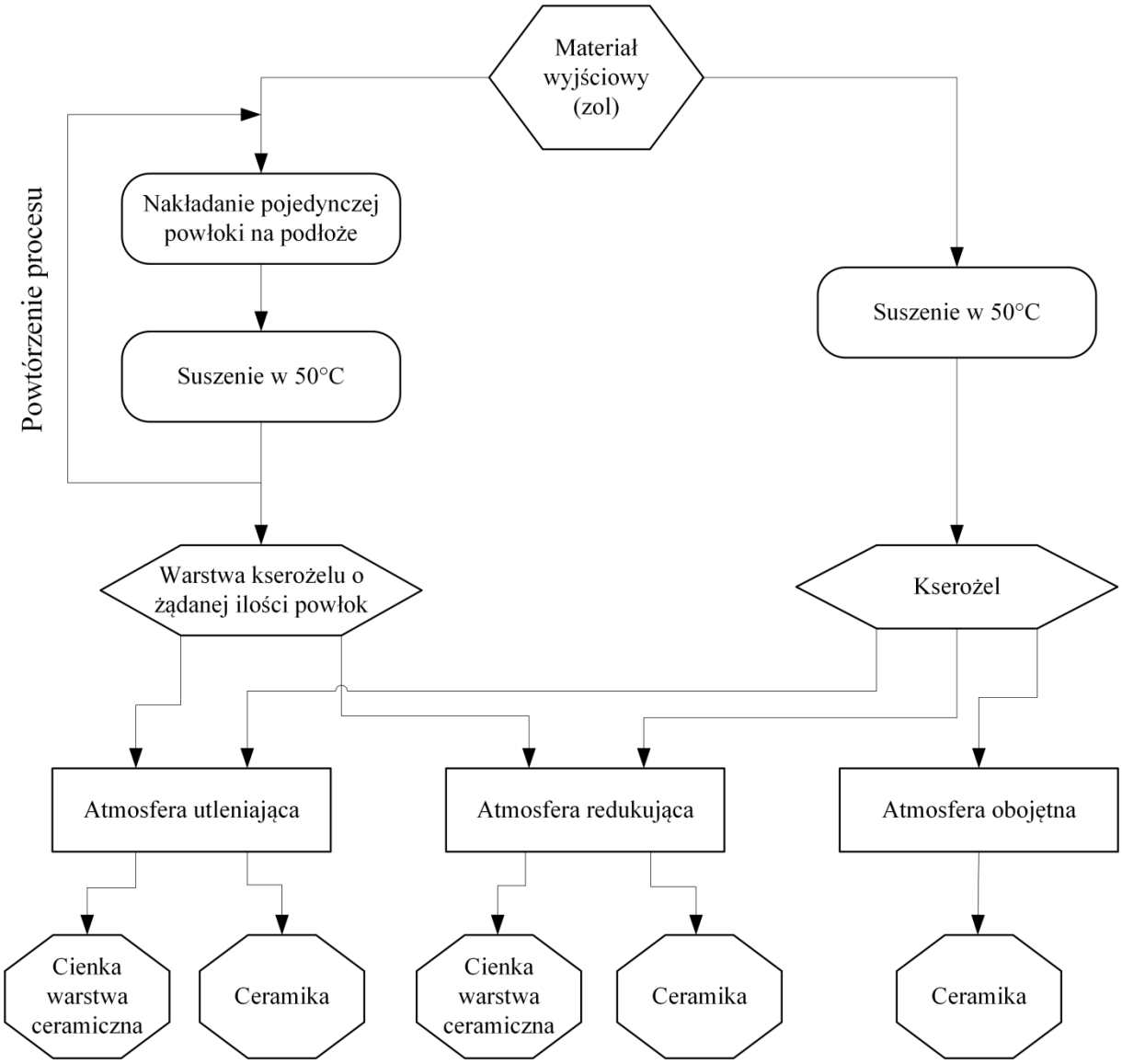
potencjostatu/galwanostatu AUTOLAB 302N. W przypadku pomiaru woltamperometrycznego rejestruje się prąd, zmieniając potencjał elektrody, a ogólny kształt krzywej CV dostarcza informacji dotyczących procesów zachodzących na elektrodach oraz ich odwracalności a także stabilności układu. Natomiast metoda EIS polega na zaburzeniu procesu elektrodowego badanej elektrody prądem zmiennym i rejestracji impedancji elektrody badanej jako jej odpowiedzi. Pozwala ona wyznaczyć między innymi takie parametry jak: przewodnictwo ziaren, przewodnictwo międzyziarnowe oraz właściwości pojemnościowe elektrycznej warstwy podwójnej.

2.1.10 Pomiary właściwości mechanicznych

Pomiar właściwości mechanicznych wybranych próbek cienkowarstwowych przeprowadzono metodą nanowgłębnikowania (nanoindentacji). Polega ona na pomiarze siły obciążającej w sposób ciągły i zagłębienia wgłębnika podczas obciążania oraz odciążania badanego materiału. Badania przeprowadzono na nanotwardościomierzu TTX-NHT2 firmy CSM. Urządzenie to pozwala na wyznaczenie twardości oraz modułu Younga cienkich powłok. Do pomiarów zastosowano diamentowy wgłębnik typu Berkovicha. W trakcie badań, maksymalny nacisk nie przekraczał 3,2 mN, a prędkość narastania i odciążania wynosiła dwukrotność siły nacisku, tak aby całkowity czas pomiaru wynosił 60 sekund. Ponadto, nie stosowano czasu utrzymywania obciążenia. Pomiary przeprowadzono w warunkach kontroli maksymalnego zagłębienia. W przypadku badania cienkich warstw istotną rolę odgrywa maksymalna głębokość penetracji, która nie powinna przekraczać 10% grubości warstwy. Zapobiega to wpływowi właściwości podłoża na wyniki pomiaru właściwości mechanicznych warstw [101,102].

2.2 Wytwarzanie materiałów

Wszystkie nanostruktury krystaliczne w układzie V–O w próbkach cienkowarstwowych oraz w formie objętościowej, wytworzono zjednego materiału wyjściowego. Skład chemiczny oraz wstępną procedurę syntezy tego materiału, opracowano na podstawie wcześniejszych badań związanych z tlenkami wanadu [89]. Na rysunku 2.1 przedstawiono schemat blokowy przedstawiający w uproszczony sposób, kolejne etapy syntezy poszczególnych próbek.



Rysunek 2.1 Schemat blokowy przedstawiający w uproszczony sposób kolejne etapy syntezy poszczególnych próbek.

2.2.1 Synteza materiału wyjściowego

Materiał wyjściowy otrzymano metodą zol-żel. W celu przygotowania zolu zmieszano ze sobą tripropanolan wanadylu $OV(OC_3H_7)_3$ z bezwodnym alkoholem etylowym oraz acetyloacetonem w stosunku objętościowym 100:30:1. Alkohol etylowy pełnił rolę rozpuszczalnika organicznego, natomiast acetyloacetonu użyto jako czynnika kompleksującego. Po 30 minutowym czasie mieszania, otrzymano ciemnopomarańczowy roztwór, który stanowił materiał wyjściowy.

Procedura otrzymywania próbek cienkowarstwowych: materiał wyjściowy nanoszono na oczyszczone wcześniej podłoża metodą nanoszenia na wirujące podłoże przy prędkości wirowania 100 obr·s^{-1}. Po nałożeniu warstwy (pojedyncza powłoka – 1W), próbki

suszono przez 10 minut w temperaturze 50°C w suszarce komorowej. W celu otrzymania grubszych warstw, nakładano kolejną powłokę w tych samych warunkach. Grubość pojedynczej powłoki kserożelowej po suszeniu zmierzono mechanicznym profilometrem KLA-Tencor Instruments Alpha-Step 500. Wynosiła ona około 200 nm.

Procedura otrzymywania próbek objętościowych: materiał wyjściowy suszono w temperaturze 50°C w suszarce komorowej przez 48h. W wyniku suszenia zol przechodził w żel, a następnie w ciemnozielony kserożel (materiał proszkowy).

Dane dotyczące odczynników chemicznych użytych podczas syntezy materiału wyjściowego zestawiono w tabeli 2.1.

Tabela 2.1 Zestawienie odczynników chemicznych użytych do syntezy materiału wyjściowego.

Związek chemiczny	Wzór chemiczny	Numer CAS	Czystość	Producent
Tripropanolan wanadylu	$OV(OC_3H_7)_3$	1686–23–3	98%	Aldrich
Alkohol etylowy	C_2H_5OH	64–17–5	98%	POCH
Acetyloaceton	$CH_3COCH_2COCH_3$	123–54–6	99,7%	POCH

2.2.2 Przygotowanie podłoży do cienkich warstw

Cienkie warstwy w zależności od atmosfery wygrzewania nanoszono na podłoża krzemowe, szklane bądź też trawione podłoża krzemowe. Procedury przygotowania nośników można podzielić ze względu na:

Podłoża szklane (szkło kwarcowe) moczono przez 48h w roztworze dichromianu potasu w kwasie siarkowym. Następnie były one trzykrotnie płukane w wodzie destylowanej i jednokrotnie w etanolu. Na koniec, poddawano je suszeniu w atmosferze powietrza w temperaturze 100°C. Po procedurze czyszczenia, powierzchnia ma charakter hydrofilowy.

Podłoża krzemowe (111) moczono przez 10 minut w acetyloacetonie podgrzanym do temperatury 50°C, następnie moczono je w bezwodnym etanolu przez około 2–3 minuty. W kolejnym kroku podłoża były płukane w mieszaninie wody dejonizowanej i etanolu w stosunku 1:1, po czym suszono je w atmosferze powietrza w temperaturze 100°C. W celu usunięcia możliwej warstwy SiO_2 na powierzchni krzemu, podłoża moczono w roztworze kwasu fluorowodorowego (HF) przez 2 minuty. Następnie płukano je wielokrotnie w wodzie dejonizowanej i suszono w atmosferze powietrza w temperaturze 100°C. Po procedurze czyszczenia, powierzchnia ma charakter hydrofobowy.

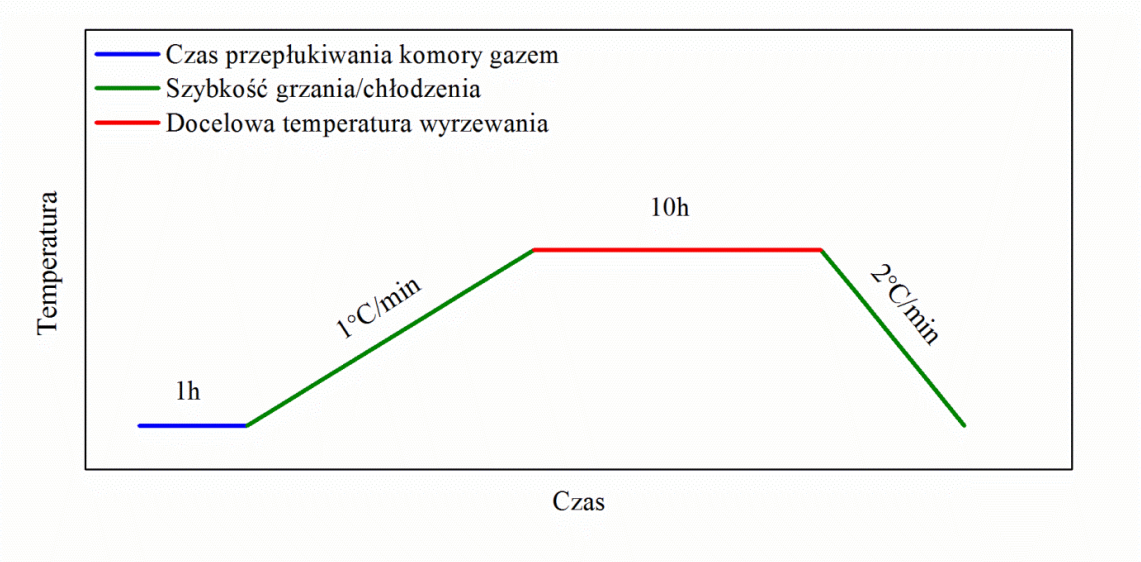
Trawione podłoża krzemowe (111), w celu strukturyzacji powierzchni nośnika, zastosowano trawienie izotropowe. Płytki krzemowe po procedurze czyszczenia, były trawione w mieszaninie kwasu azotowego, kwasu fluorowodorowego i kwasu octowego w stosunku 40:1:15 [103]. Czas moczenia podłoży wynosił od 20 do 90 sekund, po czym były one wielokrotnie płukane wodą dejonizowaną i suszone w atmosferze powietrza w temperaturze 100°C.

2.2.3 Preparatyka próbek

W celu otrzymania różnych tlenków wanadu w formie cienkowarstwowej oraz objętościowej, zastosowano różne temperatury i atmosfery wygrzewania:

- atmosfera utleniająca (N_2O_2)
- atmosfera obojętna (Ar, czystość 5,0)
- atmosfera redukująca (94% Ar, 6% H_2, czystość 5,0)

Dla wszystkich atmosfer i temperatur wygrzewania zastosowano ten sam program temperaturowy przedstawiony na rysunku 2.2. Proszek kserożelowy umieszczano w komorze pieca w łódkach wykonanych z Al_2O_3. W przypadku atmosfery obojętnej/redukującej gaz do komory, w której znajdowała się próbka był dostarczany cienką kapilarą przy przepływie 5 $ml \cdot min^{-1}$. W kolejnym kroku, próbki były grzane z temperatury pokojowej do docelowej temperatury wygrzewania z szybkością 1°C·min^{-1} i utrzymywane w tej temperaturze przez 10 godzin. Chłodzenie do temperatury pokojowej odbywało się z szybkością 2°C·min^{-1}.



Rysunek 2.2 Program temperaturowy wykorzystany w procedurze otrzymywania próbek cienkowarstwowych oraz objętościowych.

Zakres temperatur wygrzewania dla poszczególnych atmosfer dobierano eksperymentalnie. Dodatkowo w przypadku atmosfery redukującej, ze względów bezpieczeństwa nie stosowano temperatury wyższej niż 750°C.

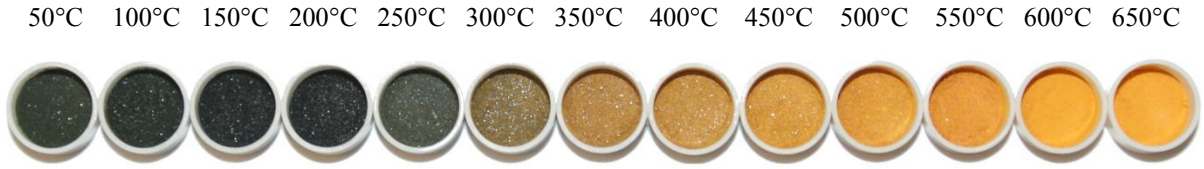
2.2.3.1 Próbki objętościowe

W tabeli 2.2 zestawiono zakresy temperatur wygrzewania proszków kserożelowych w zależności od użytej atmosfery.

Tabela 2.2 Zestawienie temperatur wygrzewania próbek objętościowych w zależności od użytej atmosfery.

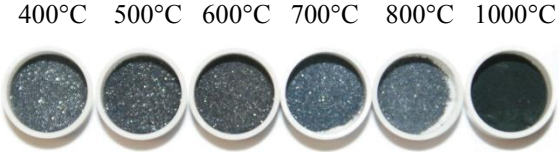
Atmosfera	Zakres temp. wygrzewania [°C]	Krok temp. [°C]	Ilość otrzymanych próbek
Utleniająca	100–650	50	12
Obojętna	300–1000	100	8
Redukująca	350–750	50	9

Na rysunku 2.3 przedstawiono zdjęcia próbek otrzymanych w wyniku wygrzewania w atmosferze utleniającej. Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania materiał objętościowy zmienił kolor z ciemnozielonego (proszek nie poddawany wygrzewaniu, otrzymany w wyniku suszenia zolu/żelu w temp. 50°C) do pomarańczowego (proszek wygrzewany w temperaturze 650°C).



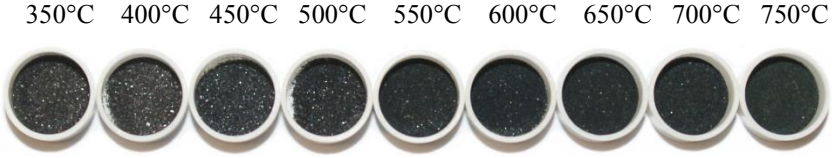
Rysunek 2.3 Próbki proszkowe otrzymane w wyniku wygrzewania w atmosferze utleniającej.

W przypadku próbek wygrzewanych w atmosferze obojętnej (rysunek 2.4), kolor proszków w zależności od temperatury wygrzewania zmienił się z szarego (400°C) poprzez ciemnoszary (500–600°C) i szaroniebieski (700–800°C) w czarny (1000°C).



Rysunek 2.4 Wybrane próbki proszkowe otrzymane w wyniku wygrzewania w atmosferze obojętnej.

Ostatnią serię próbek, stanowiły proszki wygrzewane w atmosferze redukującej (rysunek 2.5). W tym przypadku nie widać znaczącej zmiany koloru proszków wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Zmienia się on z ciemnoszarego (350°C) do czarnego (750°C).



Rysunek 2.5 Wybrane próbki proszkowe otrzymane w wyniku wygrzewania w atmosferze redukującej.

Na podstawie koloru można wywnioskować na jakim stopniu utlenienia znajduje się dany tlenek wanadu (rozdział 1.2).

2.2.3.2 Próbki cienkowarstwowe

Próbki cienkowarstwowe poddawano obróbce termicznej analogicznie jak materiał objętościowy. W tabeli 2.3 zestawiono temperatury wygrzewania, ilość naniesionych powłok oraz rodzaj użytego nośnika w zależności od użytej atmosfery.

Tabela 2.3 Zestawienie temperatur wygrzewania i ilości naniesionych powłok w zależności od użytej atmosfery.

Atmosfera	Temp. wygrzewania [°C]	Rodzaj podłoża	Ilość warstw
Utleniająca	100, 150, 200, 250, 300, 400, 450, 480, 500, 600	krzem, szkło kwarcowe	3
	600	trawiony krzem	3
Redukująca	I 500, 600, 700	krzem	6
	II[a] 500, 600, 700		3

[a)]Warstwy wcześniej krystalizowane, w temp. 300°C w atmosferze utleniającej.

2.2.4 Przygotowanie próbek objętościowych do badań właściwości elektrycznych i elektrochemicznych

W celu przygotowania próbki do badań właściwości elektrycznych, materiał kserożelowy został sprasowany w okrągłą pastylkę o średnicy 12 mm i grubości 1 mm pod ciśnieniem 25 $kN \cdot cm^{-2}$. Następnie materiał poddano wygrzewaniu w temperaturze 650°C przez 10 godzin z szybkością grzania 0,1°C·min^{-1} i szybkością chłodzenia 0,5°C·min^{-1}, tak aby w całej objętości pastylki otrzymać nanostruktury V_2O_5.

Do badań właściwości elektrochemicznych, nanostruktury pentatlenku diwanadu użyto jako materiału aktywnego (katodowego) w konstrukcji ogniw litowych typu $Li/Li^+/Li_xV_2O_5$. W tym celu zmieszano ze sobą 70 wt% V_2O_5 w formie proszkowej, 20 wt% sadzy oraz

10 wt% poli(fluorku winylidenu) (PVDF) jako spoiwa. Następnie wszystkie składniki mieszano w N-metlopirolidonie, po czym otrzymaną zawiesinę nanoszono na cienką folię aluminiową (grubość naniesionej warstwy wynosiła 100 μm) i wstępnie suszono w temperaturze 80°C w suszarce komorowej. W kolejnym kroku wycięto krążki o średnicy 0,5 cm, które następnie były suszone w próżni. Z uwagi na reaktywność litu, montaż ogniw odbywał się w komorze rękawicowej (glovebox – MBraun) w atmosferze argonu o wysokiej czystości. Jako separatora użyto bibuły filtracyjnej z mikrowłókien kwarcowych (typ GF-2). Elektrolit stanowił 1M LiPF6, rozpuszczony w węglanie etylenu i węglanie dimetylenu (zmieszanych w stosunku 1:1). Wszystkie pomiary elektrochemiczne były robione w dwuelektrodowym ogniwie typu Swagelok&#174 z materiałem aktywnym jako pracującą elektrodą i folią litową (czystość 99,9%, grubość 0,75 mm) która stanowiła elektrodę odniesienia.

3 Wyniki badań i dyskusja właściwości V_xO_y uzyskanych na drodze krystalizacji w atmosferze utleniającej

W wyniku wygrzewania w atmosferze utleniającej kserożelu zarówno w formie objętościowej jak i w formie cienkich warstw, uzyskano nanostruktury pentatlenku diwanadu.

3.1 Wyniki badań i dyskusja właściwości nanostruktur V_2O_5 w formie objętościowej

W niniejszym rozdziale zawarto wyniki badań strukturalnych powstałego podczas procesu krystalizacji i rekrystalizacji V_2O_5 w formie objętościowej. W dalszej części przedstawiono wyniki badań metodami analizy termicznej dotyczące procesu krystalizacji V_2O_5 z materiału wyjściowego. W rozdziale tym omówiono także rezultaty badań dotyczące właściwości elektrycznych układu nanostruktur V_2O_5. Ponadto zawarto w nim wyniki badań aplikacyjnych otrzymanych nanostruktur w bateriach Li-ion. Wszystkie omawiane w niniejszym rozdziale rezultaty badań, zostały opublikowane w trzech publikacjach z listy JCR [17,104,105].

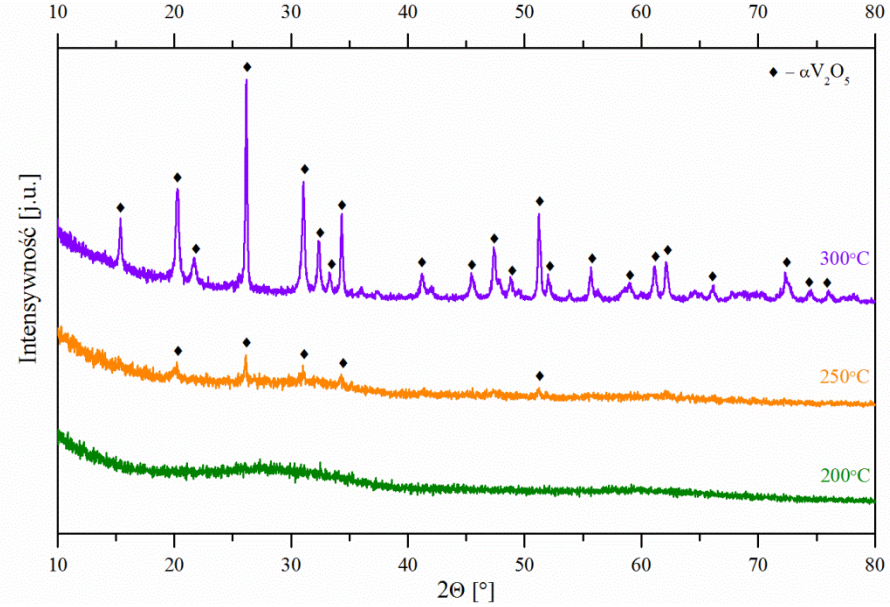
3.1.1 Badania strukturalne

Celem badań strukturalnych było określenie otrzymanych faz krystalicznych w próbkach w zależności od temperatury wygrzewania (XRD), a także stwierdzenie obecności w materiale grup funkcyjnych (FTIR). Ponadto przeprowadzono analizę walencyjności jonów wanadu w wybranych próbkach (XPS) oraz zbadano zmianę morfologii otrzymanych nanostruktur w zależności od zastosowanej temperatury wygrzewania (SEM, TEM).

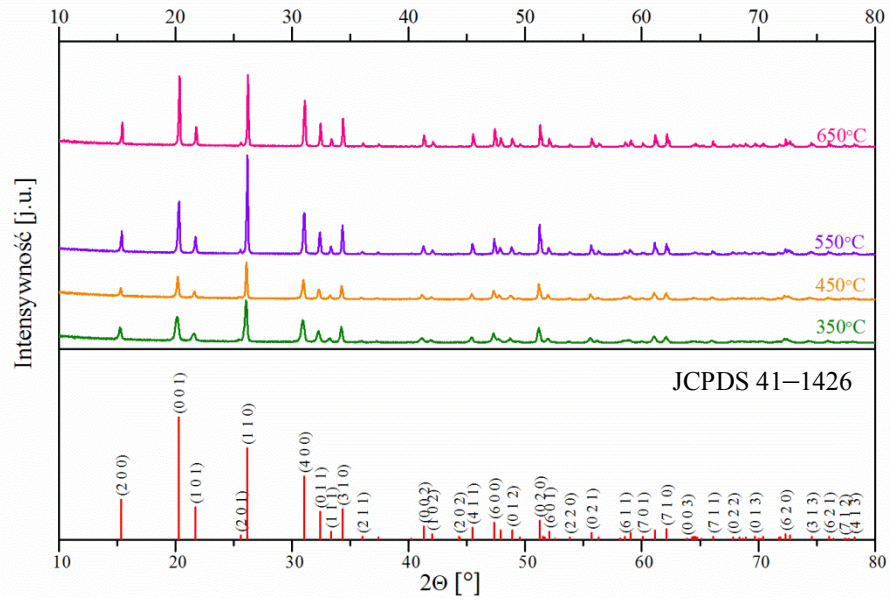
3.1.1.1 Dyfraktometria rentgenowska

Fazy krystaliczne obecne w otrzymanych próbkach, zidentyfikowano metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Badania wykazały, że zarówno kserożel jak i próbki powstałe w wyniku wygrzewania w zakresie temperatur od 100°C do 200°C są amorficzne. Świadczy o tym szerokie maksimum dyfrakcyjne na widmie w zakresie kątów 20–40° (2Θ). Przykładowy dyfraktogram próbek z tego zakresu temperatur, przedstawiono na rysunku 3.1. Dla próbki wygrzewanej w temperaturze 250°C, na widmie dyfrakcyjnym widoczne są charakterystyczne refleksy odpowiadające krystalicznej fazie α-V_2O_5, które wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania do 300°C są wyraźniejsze. Na rysunku 3.2 zestawiono wybrane dyfraktogramy próbek otrzymanych w zakresie temperatur od 350°C do 650°C. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania, refleksy dyfrakcyjne są coraz bardziej wyraźne

i intensywniejsze. Świadczy to o zwiększaniu się udziału fazy krystalicznej w badanych próbkach.



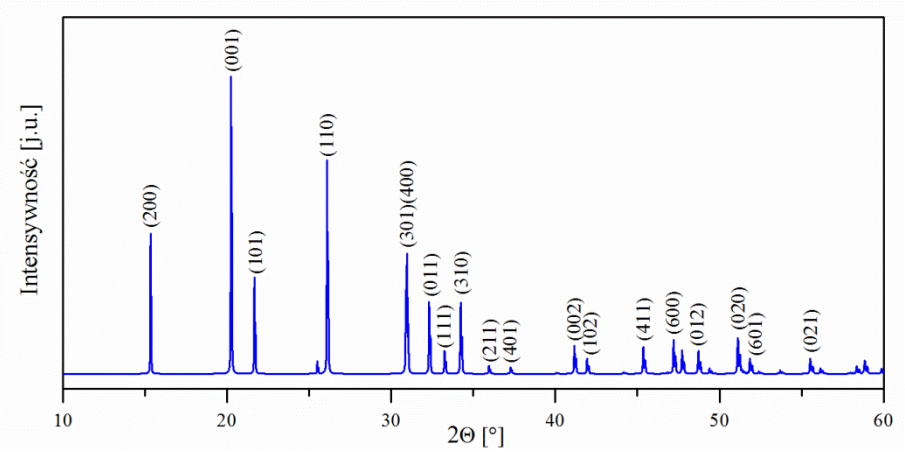
Rysunek 3.1 Widma dyfrakcyjne próbek objętościowych otrzymanych w atmosferze N_2O_2 w zakresie temperatur 200–300°C.



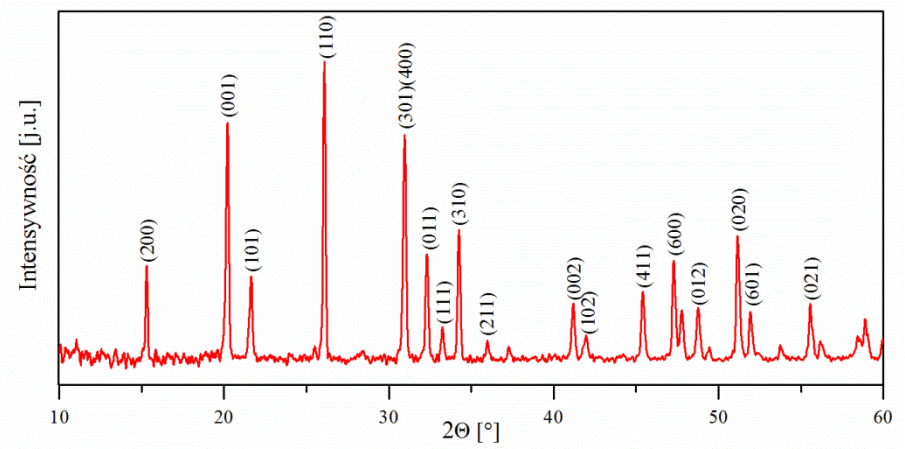
Rysunek 3.2 Wybrane widma dyfrakcyjne próbek objętościowych otrzymanych w atmosferze N_2O_2 w zakresie temperatur 350–650°C. Wstawka przedstawia widmo referencyjne karty JCPDS nr 41–1426, która odpowiada α-V_2O_5 o strukturze rombowej z grupą przestrzenną Pmmn (Nr 59).

W oparciu o bazę danych JCPDS, refleksy widoczne we wszystkich krystalicznych próbkach pasują do karty JCPDS nr 41–1426, która odpowiada α-V_2O_5 o strukturze rombowej

z grupą przestrzenną Pmmn (Nr 59). Widmo referencyjne tej karty przedstawiono na rysunku 3.2.



Rysunek 3.3 Obliczone widmo dyfrakcyjne α-V_2O_5 o strukturze rombowej i grupie przestrzennej Pmmn (Nr 59) [22].



Rysunek 3.4 Widmo dyfrakcyjne kserożelu otrzymanego z $OV(OC_3H_7)_3$ wygrzewanego w temperaturze 600°C w atmosferze N_2O_2.

Faza α-V_2O_5 jest jedyną widoczną fazą na dyfraktogramach co wskazuje, że otrzymano produkt jednofazowy, bez zanieczyszczeń. Porównując ze sobą dyfraktogramy kolejnych próbek, można zauważyć, że najsilniejszy refleks odpowiada płaszczyźnie (110), drugi z kolei refleks pochodzi od płaszczyzny (001). Jednakże wraz ze wzrostem temperatury zmniejsza się stosunek intensywności refleksów pochodzących od płaszczyzn (001) i (110). W temperaturze 650°C intensywność obydwu refleksów jest porównywalna. Dla pentatlenku diwanadu o symetrii Pmmn (Nr 59) i parametrach komórki elementarnej a = 11,54 Å, b = 3,57 Å i c = 4,38 Å, najbardziej intensywny powinien być refleks od płaszczyzny (001) jak to przedstawiono na rysunku 3.3. Rysunek ten przedstawia widmo dyfrakcyjne V_2O_5

o strukturze rombowej i grupie przestrzennej Pmmn (Nr 59). Symulację przeprowadzono w programie VESTA [23] na podstawie parametrów komórki elementarnej otrzymanej przez zespół Shklovera [22]. Dla porównania, rysunek 3.4 przedstawia widmo dyfrakcyjne kserożelu otrzymanego z wysuszonego w temperaturze 50°C prekursora ($VO(OC_3H_7)_3$), który następnie był wygrzewany w temperaturze 600°C w atmosferze utleniającej. Jak można zauważyć, także i w tym przypadku najsilniejszy refleks pochodzi od płaszczyzny (110). Sugeruje to, że użyty prekursor ma wpływ na strukturę krystalograficzną otrzymanych próbek. Do podobnych wniosków doszła grupa badawcza pod kierownictwem Su [106], która w swojej pracy zajmowała się badaniem struktury i właściwości wydrążonych nanosfer wytworzonych metodą hydrotermalną przy użyciu organicznego prekursora ($VO(acac)_2$).

Analizując dane uzyskane metodą dyfrakcji rentgenowskiej można stwierdzić, że proces krystalizacji α-V_2O_5 w materiale objętościowym rozpoczyna się w zakresie temperatur 200–250°C, a wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się udział tej fazy. Na podstawienie równania Scherrera wyznaczono rozmiar krystalitów w próbkach otrzymanych w zakresie temperatur 250–650°C. Do obliczeń wybrano najbardziej intensywne maksima dyfrakcyjne położone przy kątach 15,43°, 20,35°, 26,21°, 31,09°, 34,39° oraz 51,29° (2Θ), które odpowiadają płaszczyznom krystalograficznym (200), (001), (110), (401), (310) oraz (020). W tabeli 3.1. zestawiono uśrednioną wartość wielkości krystalitów uzyskanych z wymienionych refleksów.

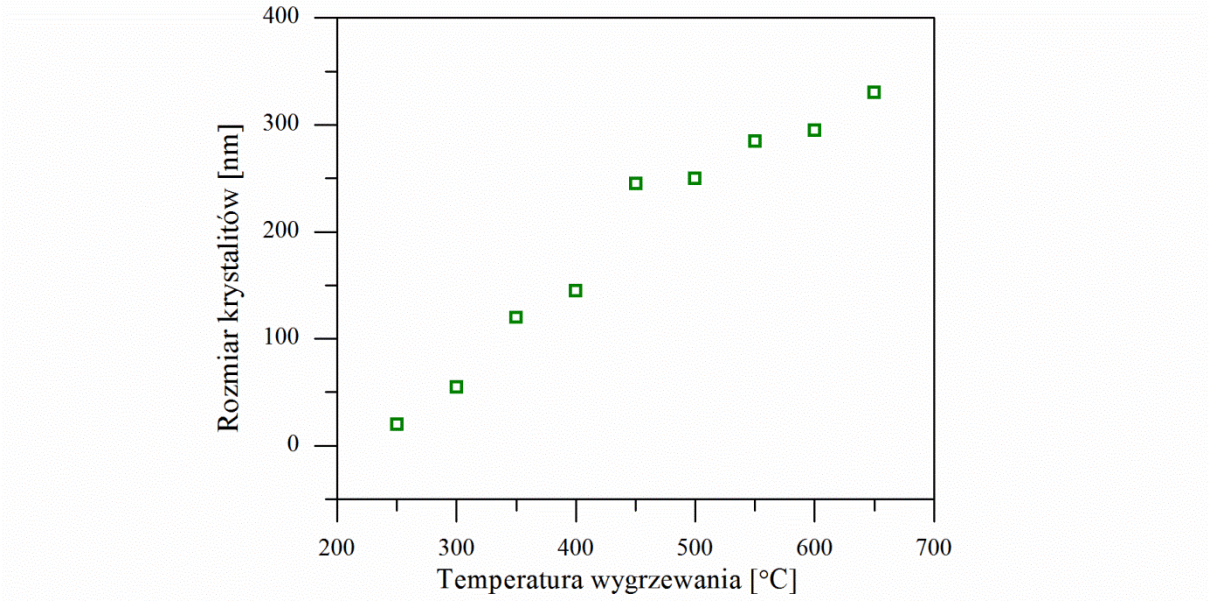
Tabela 3.1 Zestawienie wielkości krystalitów w próbkach objętościowych w zależności od temperatury wygrzewania w atmosferze N_2O_2.

Temperatura wygrzewania [°C]								
250	300	350	400	450	500	550	600	650
Średni rozmiar krystalitów ± 10% [nm]								
20	55	120	145	245	250	285	295	330

Dla próbek otrzymanych w zakresie temperatur 250–650°C, wielkość krystalitów stopniowo wzrasta, odpowiednio z 20 nm do 330 nm. Graficzne przedstawienie wielkości krystalitów w zależności od temperatury wygrzewania przedstawiono na rysunku 3.5.

Na podstawie rezultatów otrzymanych metodą dyfrakcji rentgenowskiej uznano, że temperatura 650°C w przypadku materiału objętościowego, jest najbardziej optymalna do uzyskania w pełni krystalicznej fazy α-V_2O_5. W tej temperaturze wszystkie refleksy dyfrakcyjne odpowiadające fazie α-V_2O_5 są wyraźnie widoczne, a wielkość krystalitów

osiąga maksymalne rozmiary. Z tego też względu parametry komórki elementarnej wyznaczono dla próbki otrzymanej w temperaturze 650°C. Obliczenia przeprowadzono metodą Le Baila. Parametry komórki elementarnej wynosiły odpowiednio a = 3,5632(1) Å, b = 11,5096(1) Å oraz c = 4,3715(1) Å.



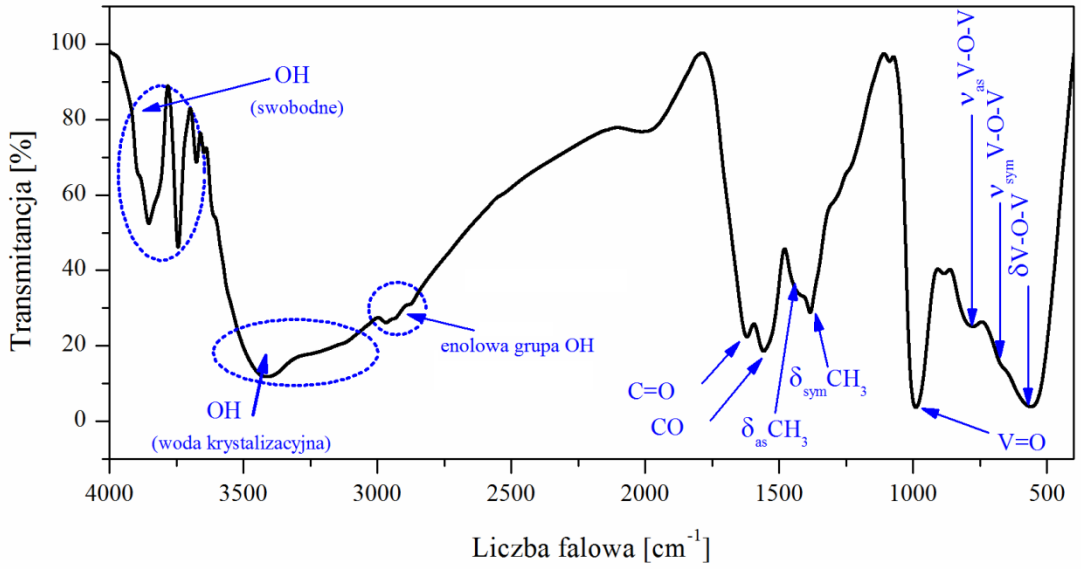
Rysunek 3.5 Rozmiar krystalitów fazy α-V_2O_5 w zależność od temperatury wygrzewania próbek.

3.1.1.2 Transmisyjna spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

W celu określenia obecności grup funkcyjnych znajdujących się w próbkach otrzymanych w atmosferze utleniającej, przeprowadzono badania metodą transmisyjnej spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Przed badaniem, każda z próbek została rozprowadzona w nieabsorbującej matrycy (KBr), a następnie sprasowana. Pomiar przeprowadzono w regionie średniej podczerwieni w zakresie 4000–400 cm^{-1}.

Na widmie FTIR kserożelu nie poddawanego wygrzewaniu (rysunek 3.6), można zauważyć 11 charakterystycznych pasm. Zaczynając od największych liczb falowych, pasmo położone w zakresie 3800–3650 cm^{-1} można przypisać swobodnym grupom OH, nie tworzącym wiązań wodorowych. Mogą one pochodzić zarówno od alkoholu etylowego użytego podczas syntezy jak i wilgoci panującej w pomieszczeniu podczas przygotowywania próbek do badania. Szerokie pasmo widoczne w zakresie 3600–3100 cm^{-1} odpowiada wodzie krystalizacyjnej znajdującej się w badanych próbkach. Kolejnych pięć pasm, leżących w zakresie 3000–1300 cm^{-1}, można przypisać grupom pochodzącym od substratów użytych podczas syntezy. W procedurze wytwarzania zolu, jednym z substratów był acetyloaceton, który w formie ciekłej w temperaturze 40°C (a więc temperaturze zbliżonej do temperatury suszenia zolu) występuje w 64% w formie enolowej i w 36% w formie ketonowej. W takim

przypadku grupa ketonowa (C=O) absorbuje przy 1613 cm^{-1} natomiast drgania rozciągające enolowej grupy OH są widoczne jako szerokie mało intensywne pasmo przy 3000–2700 cm^{-1} [107]. Dodatkowe pasmo położone przy 1524–1534 cm^{-1} pochodzi od sprzężenia grupy ketonowej (C=O) z grupą acylową (C–O) [108]. Pasma leżące na 1422 cm^{-1} i 1360 cm^{-1} można przypisać odpowiednio do asymetrycznych i symetrycznych drgań deformacyjnych grup CH_3 pochodzących od alkanów.



Rysunek 3.6 Widmo FTIR kserożelu nie poddawanego wygrzewaniu.

Ostatnie pasma leżące w zakresie 1100–400 cm^{-1} odpowiadają charakterystycznym pasmom grupy pochodzącej od V_2O_5. Powszechnie przyjmuje się, że dowodem na istnienie w próbce kryształów V_2O_5 o układzie rombowym, jest pasmo wanadylu (ν_s V=O) położone przy 1020 cm^{-1}. Przeważnie, na widmach IR dla krystalicznej formy V_2O_5, pasmo pochodzące od symetrycznego rozciągania wiązania V=O leży w zakresie 1017–1021 cm^{-1} [109,110]. Pasma leżące w okolicy 622 cm^{-1} i 832 cm^{-1} są przypisane odpowiednio do symetrycznego (ν_s V–O–V) i asymetrycznego (ν_{as} V–O–V) rozciągania wiązania V–O–V. Natomiast pasmo w okolicy 488 cm^{-1} odpowiada zginającym drganiom V–O–V. Położenia i typy poszczególnych pasm widocznych na widmach FTIR w badanych próbkach zestawiono w tabeli 3.2. Rysunek 3.7 przedstawia wybrane widma FTIR próbek wygrzewanych w zakresie temperatur od 100°C do 650°C. Dla próbek wygrzewanych do temperatury 200°C pasma pochodzące od grupy związanej z V_2O_5 są poszerzone i mało wyraźne. Dodatkowo widoczne są intensywne i szerokie pasma grup organicznych znajdujących się w próbce oraz grup OH, odpowiadających wodzie krystalizacyjnej i swobodnej. Porównując te dane

z wynikami otrzymanymi z dyfrakcji rentgenowskiej można stwierdzić, że pomimo iż próbka jest amorficzna, to występują w niej uwodniona forma V_2O_5. Próbki te zawierają także bardzo dużo węgla w swojej strukturze. Wraz ze wzrostem temperatury do 250°C, pasma odpowiadające grupom pochodzącym od V_2O_5 stają się bardziej wyraźne, co można powiązać z początkiem krystalizacji α-V_2O_5.

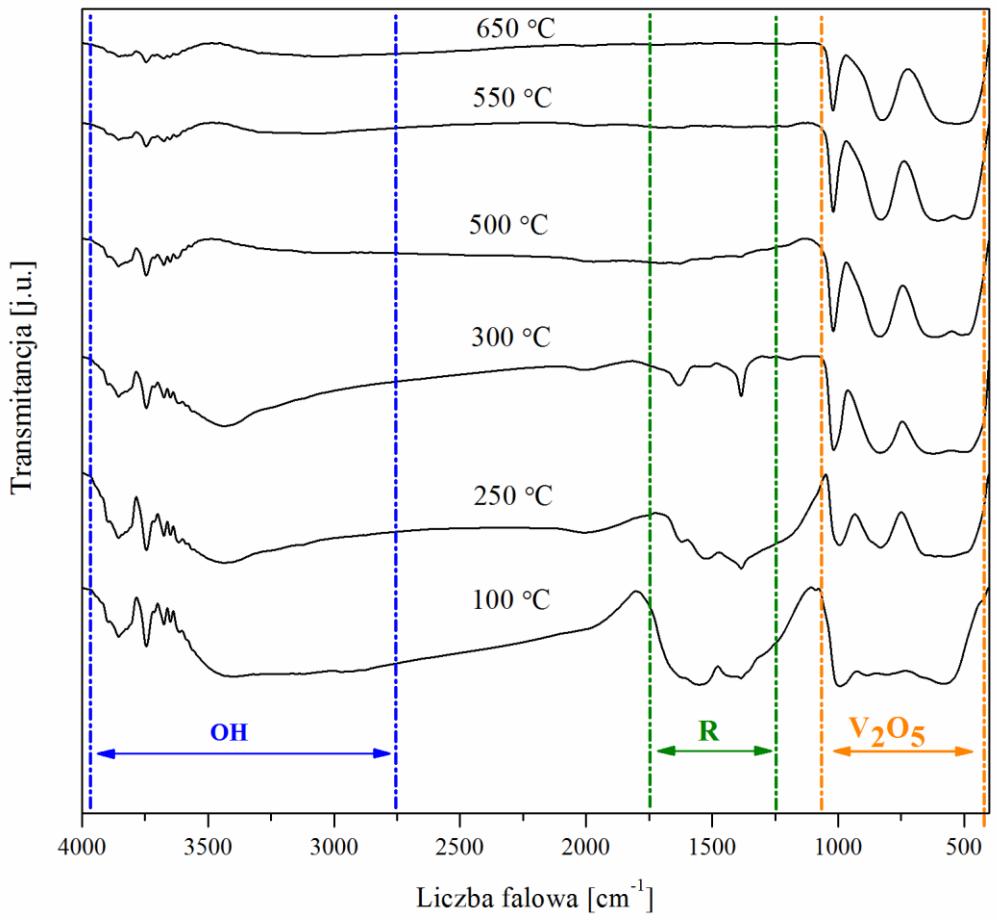
Tabela 3.2 Częstości grupowe drgań czynnych w średniej podczerwieni dla pasm występujących w badanych próbkach (na podstawie [107–109,111])

Zakres [cm^{-1}]	Pasmo	Natężenie	Związki lub grupy funkcyjne
3800–3650	$\nu_{O–H,\ swobodne}$	var	alkohole
3600–3100	$\nu_{O–H}$	m	woda krystalizacyjna
3000–2700	$\nu_{O–H}$	vb	grupa enolowa
1613	$\nu_{C=O}$	s	ketony
1524–1534	$\nu_{C–O}$	s	grupa acylowa
1422	$\delta_{CH_3,\ as}$	m	alkany
1360	$\delta_{CH_3,\ sym}$	s	alkany
1020	$\nu_{V=O,\ sym}$	vs	pentatlenek diwanadu
822	$\nu_{V–O–V,\ as}$	vs	pentatlenek diwanadu
591	$\nu_{V–O–V,\ sym}$	vs	pentatlenek diwanadu
476	$\delta_{V–O–V}$	vs	pentatlenek diwanadu

Skróty stosowane w tabeli: υ – drgania rozciągające, δ – drgania deformacyjne, sym – symetryczne, as – asymetryczne; natężenia pasm: vs – bardzo silne, s – silne, m – średnie, var – zmienne, vb – bardzo szerokie.

Intensywność pozostałych pasm nie zmienia się. W temperaturze 300°C w przypadku pasm odpowiadających grupom pentatlenku diwanadu nie zachodzi znacząca zmiana, zmienia się natomiast intensywność pasm pochodzących od grup reszt organicznych. Na widmach XRD dla tej temperatury można było zaobserwować w pełni wykrystalizowaną formę α-V_2O_5.

Otrzymane wyniki sugerują, że procesowi krystalizacji pentatlenku diwanadu towarzyszy proces spalania się reszt organicznych znajdujących się w strukturze (fragmenty pochodzące z mieszaniny reakcyjnej). Niemniej także i w tej temperaturze pentatlenek diwanadu występuje w niewielkiej ilości w formie uwodnionej. Pasmo wody krystalizacyjnej zanika w temperaturze 400°C. Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania, udział pasm odpowiadających grupom reszt organicznych znacząco się zmniejsza i w temperaturze 550°C pasma te zanikają.



Rysunek 3.7 Widma FTIR wybranych próbek objętościowych otrzymanych w atmosferze N_2O_2. Gdzie: OH, R, V_2O_5 – zakresy występowania grup funkcyjnych pochodzących odpowiednio od: wody, reszt organicznych oraz pentatlenku diwanadu.

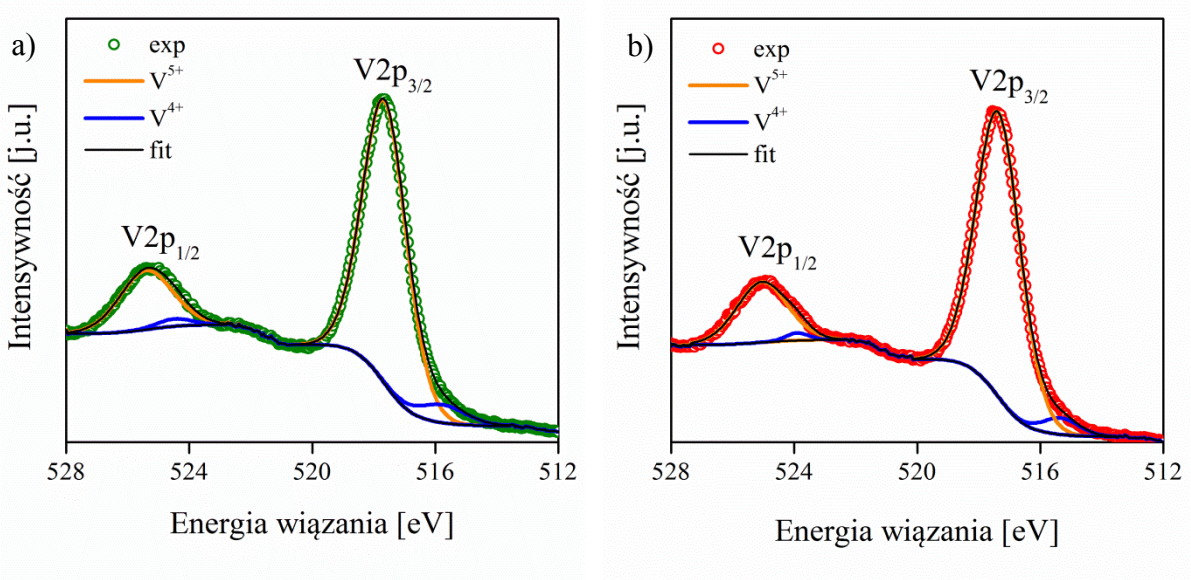
Pasmo odpowiadające swobodnym grupom OH znajdującym się w próbce wraz ze wzrostem temperatury zmniejsza się, ale nie zanika całkowicie. Może to być spowodowane tym, że w niższych temperaturach w próbkach znajduje się duża część wody w postaci swobodnej. Natomiast w wyższych temperaturach tj. 550–650°C woda ta mogła zaadsorbować się na powierzchni podczas przygotowywania próbek.

Na podstawie powyższych badań jak i badań dyfrakcyjnych można wywnioskować, że w zakresie temperatur 550–650°C otrzymano czystą, bezwodną formę α-V_2O_5 pozbawioną zanieczyszczeń w tym pozostałości organicznych.

3.1.1.3 Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów

Analizę walencyjności jonów wanadu w wybranych próbkach przeprowadzono metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Na podstawie badań XRD i FTIR wybrano dwie próbki, jedną wygrzewaną w temperaturze 550°C drugą w 650°C. Stanowią one reprezentatywną grupę, obie są w pełni skrystalizowane, nie zawierają żadnych zanieczyszczeń w tym reszt organicznych ani wody krystalizacyjnej. Różnią się natomiast stosunkiem intensywności refleksów pochodzących od płaszczyzn (001) i (110) oraz rozmiarem krystalitów.

Na rysunku 3.8a i b przedstawiono widma dla zakresu V2p próbek wygrzewanych odpowiednio w temperaturze 550°C i 650°C. Na obydwu widmach, najbardziej intensywne maksimum w okolicy 517 eV jest przypisane linii $V2p_{3/2}$ natomiast mniej intensywne maksimum położone przy 524,94 eV odpowiada linii $V2p_{1/2}$.



Rysunek 3.8 Widma XPS próbek wygrzewanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze a) 550°C i b) 650°C.

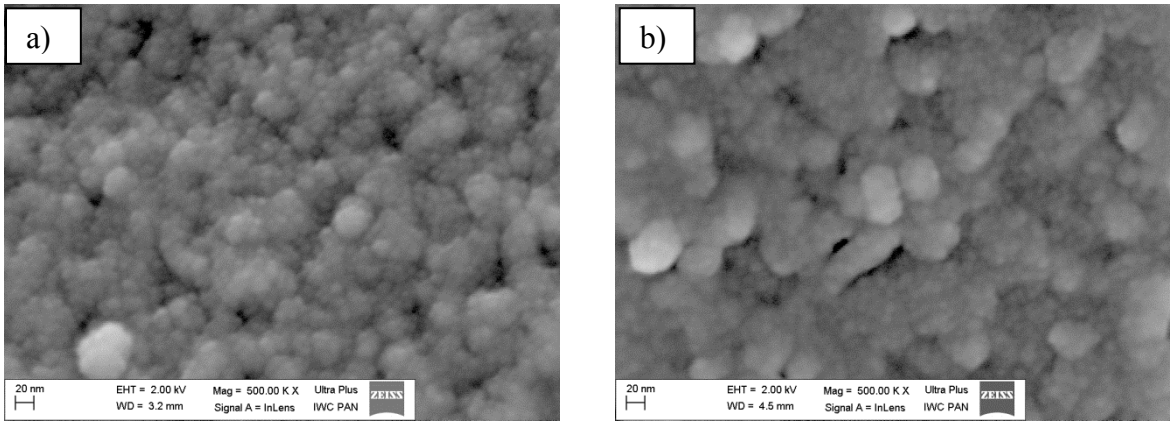
Dla obu maksimów, można zauważyć pewną asymetrię z bardzo słabym garbem położonym od strony niższych wartości energii wiązania. W celu określenia natury oraz stopnia utlenienia, linie $V2p_{3/2}$ i $V2p_{1/2}$ zostały dekonwolutowane (rozłożone) i dopasowane krzywymi Gaussa-Lorentza. Krzywa dopasowania składa się z dwóch różnych komponentów. Maksimum w zakresie $V2p_{3/2}$ w pobliżu 517 eV jest przypisywane jonom V^{5+}, podczas gdy

słabsze maksimum w pobliżu 516 eV odpowiada jonom V^{4+}. Analogicznie w przypadku linii $V2p_{1/2}$, maksimum położone przy około 525 eV odpowiada jonom V^{5+}, a w pobliżu 523 eV jonom V^{4+}. Relatywna koncentracja V_2O_5 i VO_2 w obydwu próbkach (wyrażona w procentach) wyliczona na podstawie powierzchni pod krzywą wynosiła odpowiednio 94% i 6%. Dane literaturowe potwierdzają, że w zależności od zastosowanej metody syntezy, zawartość jonów V^{4+} może sięgać nawet 10% całkowitej liczby jonów wanadu, zwłaszcza gdy synteza jest przeprowadzana w rozpuszczalniku organicznym [29,33]

Podsumowując, badania strukturalne wykazały, że w atmosferze utleniającej w zakresie temperatur 200–250°C rozpoczyna się proces krystalizacji α-V_2O_5. Wiąże się on z usuwaniem reszt organicznych znajdujących się w materiale, co potwierdziły badania FTIR. W temperaturze 550°C otrzymujemy czystą i bezwodną formę pentatlenku diwanadu o małej koncentracji jonów V^{4+} rzędu 6%. Zwiększenie temperatury wygrzewania skutkuje wzrostem wielkości krystalitów (swoje maksimum osiągają w 650°C) i zmianą stosunku intensywności refleksów pochodzących od płaszczyzn (001) i (110). Natomiast koncentracja jonów V^{4+} nie zmienia się i jest na takim samym poziomie jak w przypadku próbki wygrzewanej w temperaturze 550°C.

3.1.1.4 Skaningowa mikroskopia elektronowa

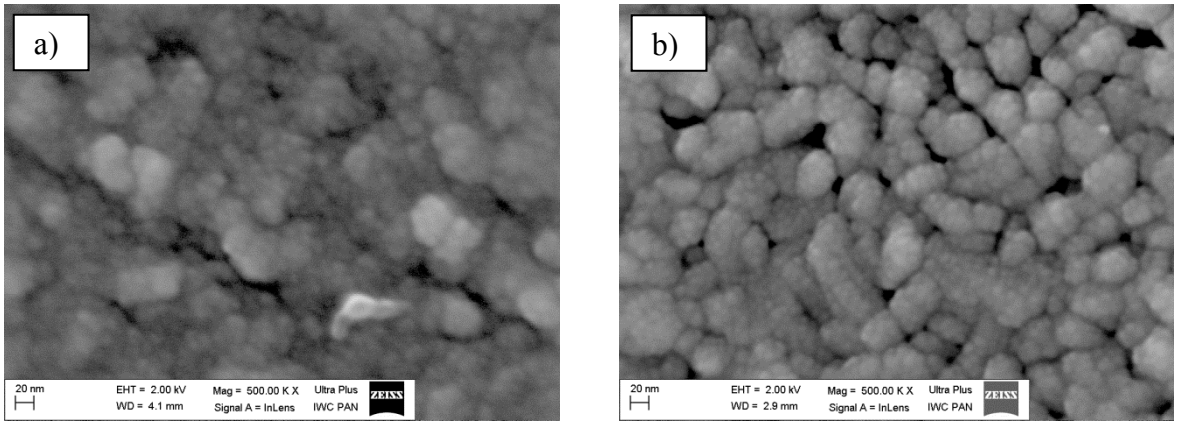
Morfologię otrzymanych struktur w próbkach objętościowych, zobrazowano skaningowym mikroskopem elektronowym. Część krystalitów czy też nanokryształów, które znacznie przekraczały wielkości pozostałych, a stanowiły mniej niż 5% wszystkich struktur, nie były brane pod uwagę.



Rysunek 3.9 Obrazy SEM próbek objętościowych wygrzewanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze a) 100°C i b) 200°C.

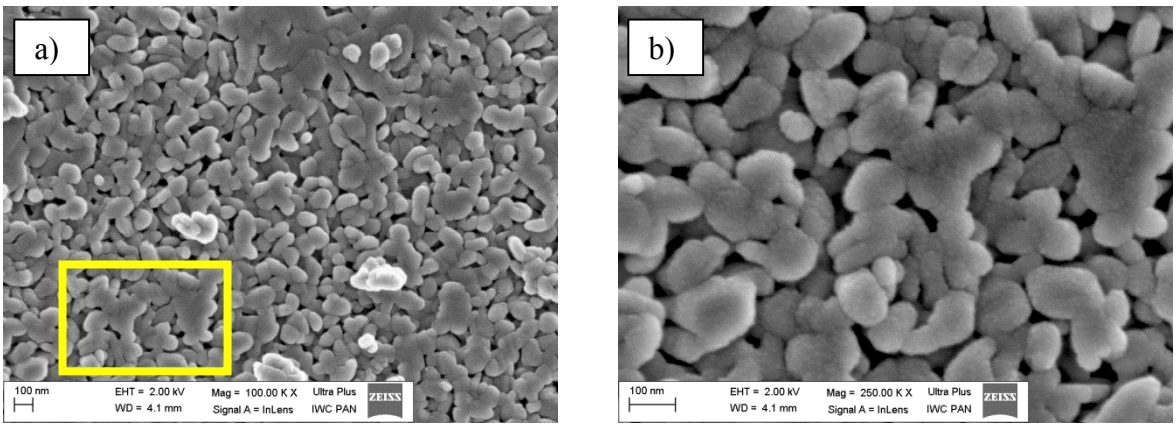
Na obrazach SEM zarówno próbki nie poddawanej wygrzewaniu (kserożel) jak i próbek wygrzewanych w zakresie temperatur 100–200°C można zaobserwować porowatą strukturę,

która jest typowa dla materiałów kserożelowych. Przykładowe obrazy SEM próbek z tego zakresu temperatur przedstawiono na rysunku 3.9. Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania zachodzi pierwsza zmiana morfologii w próbce. Wiąże się ona z procesem krystalizacji, który jak wskazują badania XRD (rozdział 3.1.1.1) rozpoczyna się w zakresie temperatur 200–250°C. Na podstawie obrazów SEM próbek z tego zakresu oszacowano, że wielkość krystalitów dla temperatury 250°C wynosi około 20–80 nm, natomiast dla temperatury 300°C mieści się w granicach 60–80 nm (odpowiednio rysunek 3.10a i b).



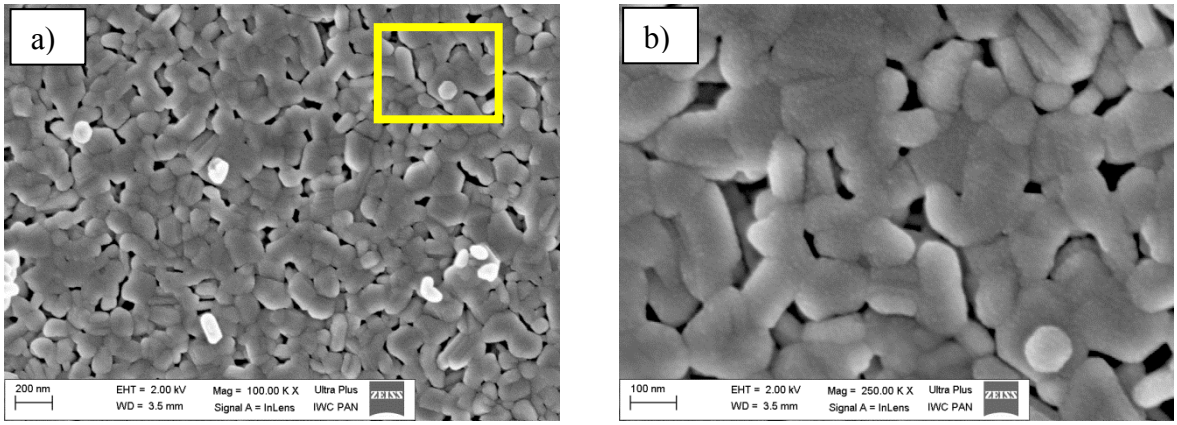
Rysunek 3.10 Obrazy SEM próbek objętościowych wygrzewanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze a) 250°C i b) 300°C.

Zwiększenie temperatury wygrzewania do 350°C prowadzi do wzrostu wielkości krystalitów, ich rozmiar waha się między 100 a 150 nm (rysunek 3.11a). Ponadto, w niektórych obszarach próbki, część krystalitów jest ze sobą połączona (rysunek 3.11b). W próbce wygrzewanej w temperaturze 400°C, krystality tworzą skupiska połączonych ze sobą w chaotyczny sposób ziaren (rysunek 3.12).



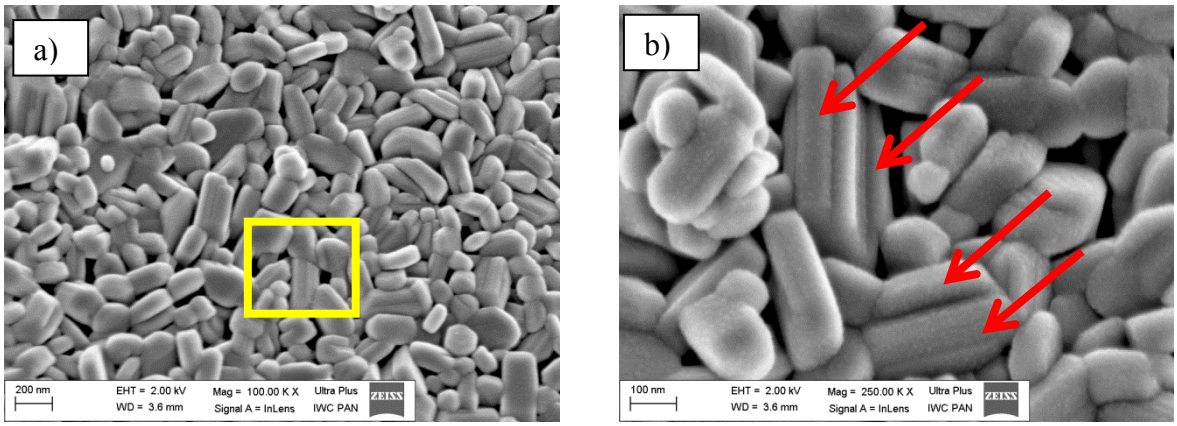
Rysunek 3.11 Obrazy SEM próbki objętościowej wygrzewanej w atmosferze N_2O_2 w temperaturze 350°C (a,b). Kolorem żółtym zaznaczono obszar, dla którego uzyskano obraz o większym powiększeniu (b).

Rozmiar takich skupisk wynosi około 200 nm. Na podstawie otrzymanych wyników można przypuszczać, że między temperaturą 350°C a 400°C następuje proces rekrystalizacji α-V_2O_5. Jest on związany z rozrostem dużych ziaren kosztem zaniku mniejszych „pochłanianych" przez ziarna rosnące. Proces ten nazywany jest „dojrzewaniem Ostwalda" (ang. *Ostwald ripening*), który jest konsekwencją dążenia spiekanego materiału do obniżenia potencjału termodynamicznego układu poprzez zmniejszenie stopnia rozwinięcia powierzchni granic międzyziarnowych [112,113].



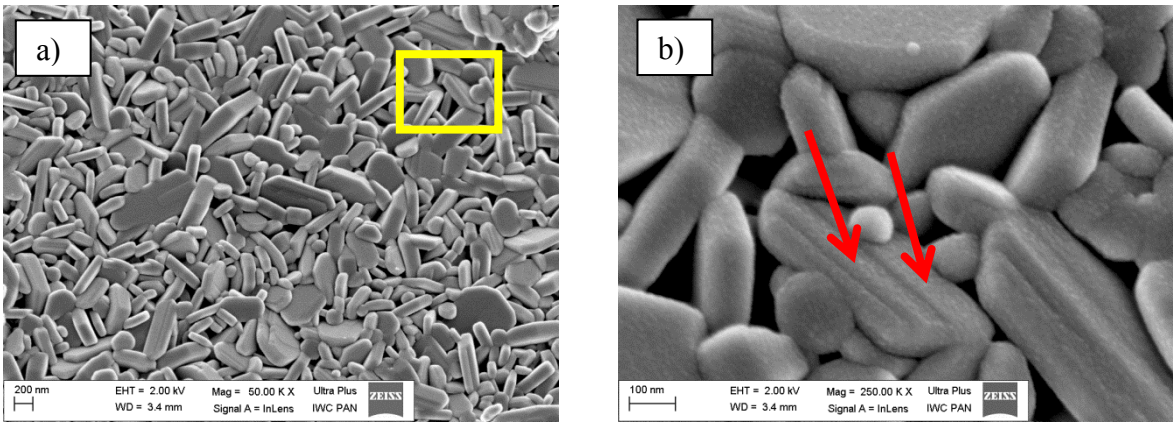
Rysunek 3.12 Obrazy SEM próbki objętościowej wygrzewanej w atmosferze N_2O_2 w temperaturze 400°C (a,b). Kolorem żółtym zaznaczono obszar, dla którego uzyskano obraz o większym powiększeniu (b).

Dalszy wzrost temperatury wygrzewania do 450°C prowadzi do wzrostu kryształów. (rysunek 3.13a). W tym przypadku można już wyróżnić długość (l), szerokość (w) oraz grubość (t) kryształów, które wynoszą odpowiednio l = 300–350 nm, w = 200–250 nm oraz t = 60–120nm.



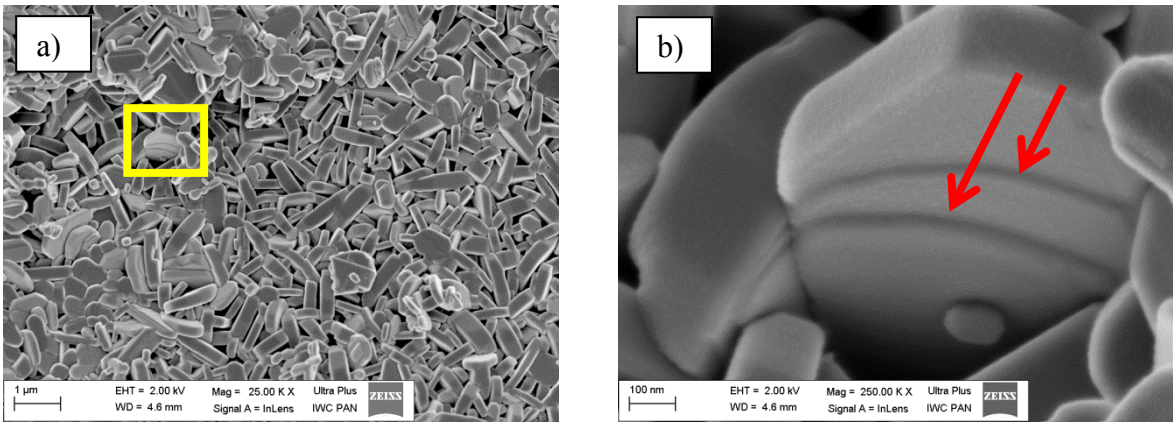
Rysunek 3.13 Obrazy SEM kryształów otrzymanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze 450°C (a,b). Kolorem żółtym zaznaczono obszar, dla którego uzyskano obraz o większym powiększeniu (b). Czerwone strzałki wskazują kolejne stopnie wzrostowe kryształu.

Ponadto na całej długości kryształu widoczne są stopnie wzrostowe (rysunek 3.13b). Grubość takiego stopnia waha się między 25 a 75 nm. Wzrost temperatury wygrzewania do 500°C, powoduje wydłużanie się kryształów do 500–1000 nm, zwiększa się także ich szerokość do 200–500 nm oraz grubość, która wzrasta do 100–200 nm (rysunek 3.14a). Powierzchnia tworzącego się kryształu ma strukturę kanapkową, na całej długości widoczne są kolejne stopnie wzrostowe o grubości 25–50 nm (rysunek 3.14b).



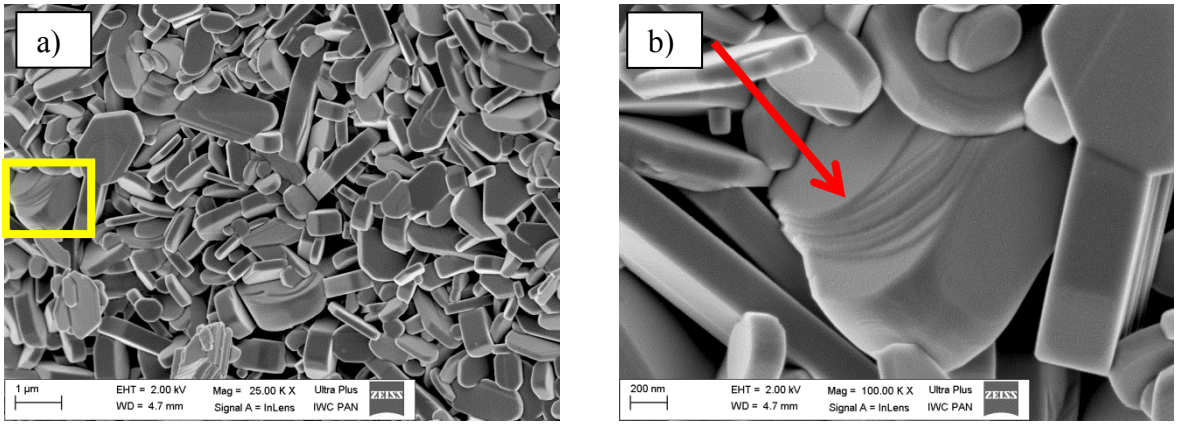
Rysunek 3.14 Obrazy SEM kryształów otrzymanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze 500°C (a,b). Kolorem żółtym zaznaczono obszar, dla którego uzyskano obraz o większym powiększeniu (b). Czerwone strzałki wskazują kolejne stopnie wzrostowe kryształu.

W temperaturze 550°C, zmianie ulega długość kryształów do 500–1500 nm oraz grubość stopni wzrostowych kryształu, która zmniejsza się do 20–30 nm. Przykładowe obrazy SEM próbki dla tej temperatury przedstawiono na rysunku 3.15a. Przyrost kolejnych stopni wzrostowych przedstawia rysunek 3.15b.



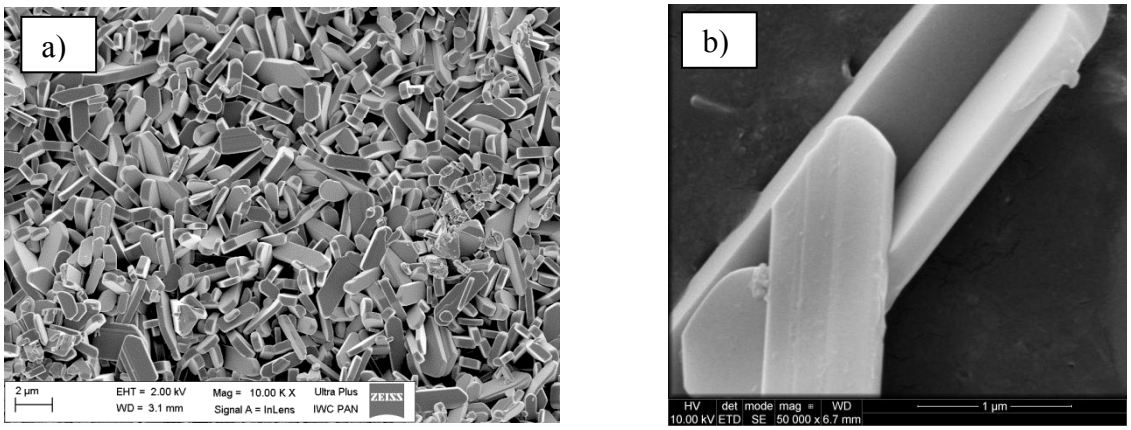
Rysunek 3.15 Obrazy SEM kryształów otrzymanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze 550°C (a, b). Kolorem żółtym zaznaczono obszar, dla którego uzyskano obraz o większym powiększeniu (b). Czerwone strzałki wskazują kolejne stopnie wzrostowe kryształu.

Na rysunku 3.16a przedstawiono kryształy otrzymane w wyniku wygrzewania w temperaturze 600°C. Długość kryształów otrzymanych w tej temperaturze wynosi 1,5–3 µm, szerokość 500–1000 nm, a grubość waha się między 150 a 300 nm. Kryształy mają wydłużony kształt o zaokrąglonych końcówkach i przekrój prostokątny.



Rysunek 3.16 Obrazy SEM nanoprętów otrzymanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze 600°C (a, b). Kolorem żółtym zaznaczono obszar, dla którego uzyskano obraz o większym powiększeniu (b). Czerwone strzałki wskazują kolejne stopnie wzrostowe kryształu.

Porównując otrzymaną morfologię z terminologią stosowaną w literaturze, otrzymane nanostruktury można nazwać nanopręta mi. Są to nanostruktury, o znacznie wydłużonym kształcie, których rozmiar w jednym wymiarze jest liczony w nanometrach. Jak można zauważyć na rysunku 3.16b, także i w temperaturze 600°C, wzdłuż nanopręta w pobliżu zaokrąglonych końcówek widoczne są stopnie wzrostowe. Grubość takich stopni wzrostowych waha się w granicach 20–30 nm, a więc tak samo jak w przypadku kryształów otrzymanych w temperaturze 550°C.



Rysunek 3.17 Obrazy SEM nanoprętów otrzymanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze 650°C, a) widok ogólny, b) obraz pojedynczych nanoprętów.

Wzrost temperatury wygrzewania do 650°C, prowadzi do dalszego wydłużenia nanoprętów. Ich długość waha się w granicach 2–4 μm, grubość wynosi około 300 nm, natomiast szerokość nanoprętów pozostaje bez zmian. Rysunek 3.17 przedstawia przykładowe obrazy SEM nanoprętów otrzymanych w temperaturze 650°C. Powierzchnie nanoprętów są gładkie, jednakże na niektórych kryształach są widoczne stopnie wzrostowe na całej długości nanopręta o grubości około 10 nm (rysunek 3.17b). Przyrost tych stopni tłumaczy wzrost grubości kryształu do 300 nm. W tabeli 3.3 podsumowano rozmiary i kształty nanostruktur V_2O_5 otrzymanych w zależności od temperatury wygrzewania.

Tabela 3.3 Zestawienie rozmiarów i kształtów kryształów V_2O_5 otrzymanych w atmosferze N_2O_2 w zakresie temperatur wygrzewania 250–650°C.

Temp. [°C]	Kształt struktur	Rozmiar struktur			Grubość stopni wzrostowych [nm]
		l [nm]	*w* [nm]	*t* [nm]	
250	obły	20–80			
300	obły	60–80			
350	obły	100–150			
400	nieregularny	200			
450	wydłużony, struktura warstwowa, przekrój prostokątny	300–350	200–250	60–100	25–75
500	wydłużony, struktura warstwowa, przekrój prostokątny	300–1000	250–500	100–200	20–50
550	wydłużony, struktura warstwowa, przekrój prostokątny	500–1500	200–500	100–200	20–30
600	nanopręty, struktura warstwowa, przekrój prostokątny, z zaokrąglonymi końcówkami	1500–3000	500–1000	150–300	20–30
650	nanopręty, przekrój prostokątny z zaokrąglonymi końcówkami	2000–4000	500–1000	300	~ 10

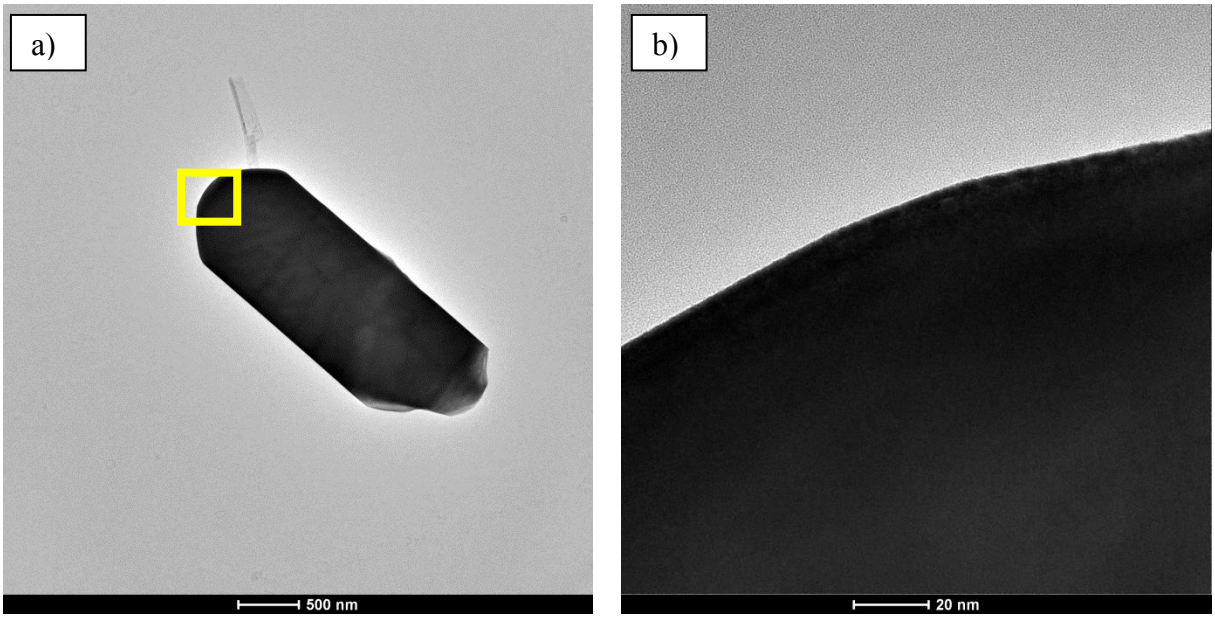
Skróty stosowane w tabeli: *l* – długość/średnica; w – szerokość; *t* – grubość.

Porównując rozmiar krystalitów wyznaczony na podstawie równania Scherrera (XRD) i obrazów mikroskopowych można zauważyć, że w próbkach wygrzewanych w zakresie temperatur 250–350°C, w których otrzymano krystality o obłych kształtach otrzymano dużą zgodność wyników. Także dla nieregularnych struktur i kryształów o wydłużonym kształcie (400–550°C) po uśrednieniu wszystkich wymiarów otrzymano porównywalne wartości. Jednakże w przypadku nanoprętów otrzymanych w zakresie temperatur 600–650°C nawet po uśrednieniu wymiarów, widoczne są rozbieżności dotyczące rozmiaru krystalitów. Różnice te wynikają wprost ze sposobu analizy wielkości krystalitów stosowanej w obu metodach. W równaniu Scherrera wykorzystuje się względne poszerzenie refleksów rentgenowskich. Dla materiałów polikrystalicznych otrzymujemy uśredniony wynik, który uwzględnia rozmiary krystalitów otrzymywane na podstawie poszczególnych refleksów. W przypadku metody SEM, dokonujemy analizy wybranych obszarów próbki, w których mierzy się widoczne na obrazie krystality/kryształy. Zdarza się również, że badane struktury (ziarna) składają się z mniejszych krystalitów, które nie są widoczne ze względu na zbyt niską rozdzielczość mikroskopu. To może prowadzić do rozbieżności między wynikami otrzymywanymi metodami dyfrakcyjnymi i mikroskopowymi.

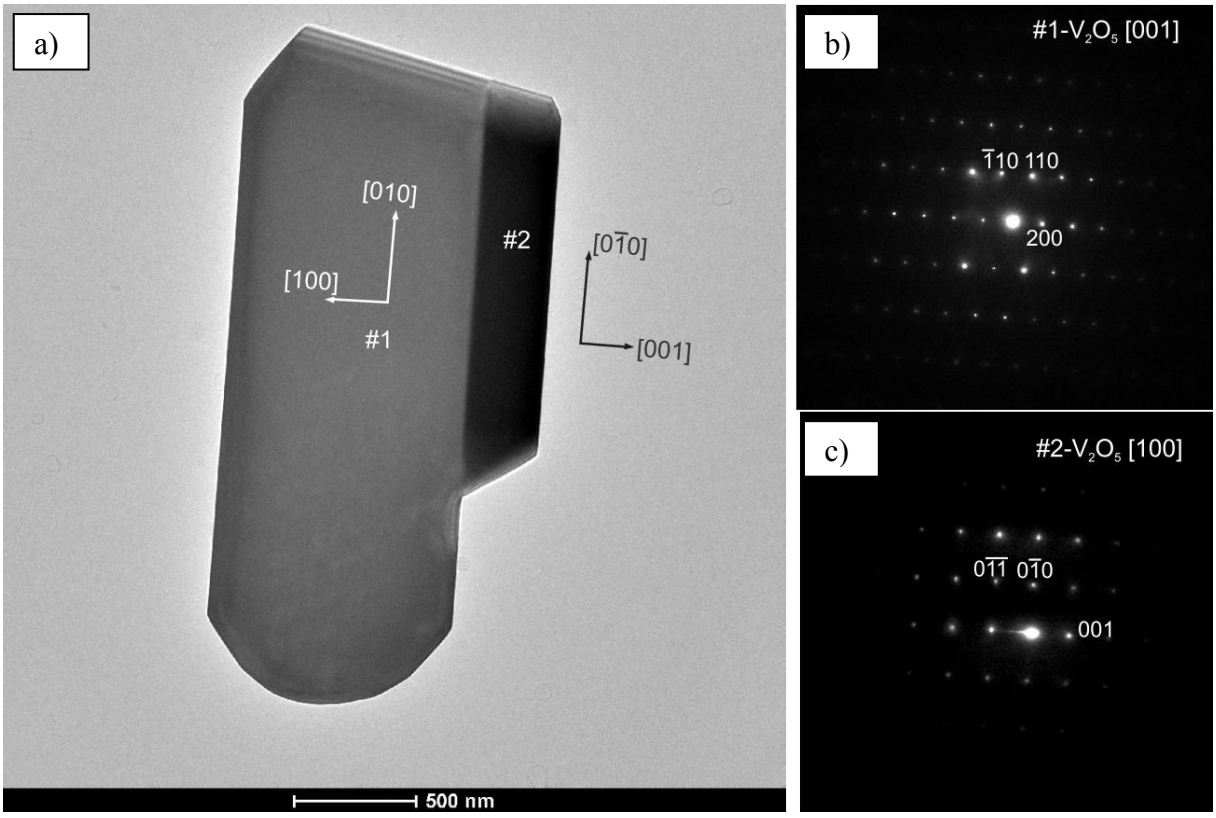
3.1.1.5 Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Strukturę atomową indywidualnego kryształu α-V_2O_5 przebadano przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) oraz dyfrakcji elektronów wybranego obszaru próbki (SEAD). Do badania wybrano nanopręty otrzymane w 650°C, ponieważ jak wykazały poprzednie badania, w tej temperaturze otrzymano najbardziej krystaliczny produkt o najmniejszej liczbie defektów. Badania przeprowadzono na możliwie jak najmniejszych kryształach α-V_2O_5 w celu otrzymania jak największej rozdzielczości i dokładności pomiaru. Rysunek 3.18a przedstawia przykładowy obraz TEM pojedynczego nanopręta α-V_2O_5 uzyskanego w temperaturze 650°C. W przypadku najmniejszych kryształów, powierzchnie są gładkie bez widocznych stopni wzrostowych kryształu. Natomiast rysunek 3.18b potwierdza fakt, że w tej temperaturze kryształy α-V_2O_5 mają zaokrąglone końcówki jak wskazywały na to badania SEM. Rysunek 3.19a przedstawia obraz TEM dwóch połączonych ze sobą nanoprętów obróconych względem siebie, które eksponują dwie różne płaszczyzny. Obszar zaznaczony jako #1, odpowiada płaszczyznom tworzącym powierzchnię grubości nanopręta (*t*). Natomiast obszar oznaczony symbolem #2, przedstawia płaszczyzny tworzące szerokość nanopręta (*w*). Rysunki 3.19b i c przedstawiają dyfraktogramy uzyskane odpowiednio

z obszaru #1 i obszaru #2. Dyfraktogram uzyskany z obszaru #1 wskazuje na oś pasa [001], natomiast z obszaru #2 na oś pasa [100] α-V_2O_5 o strukturze rombowej.

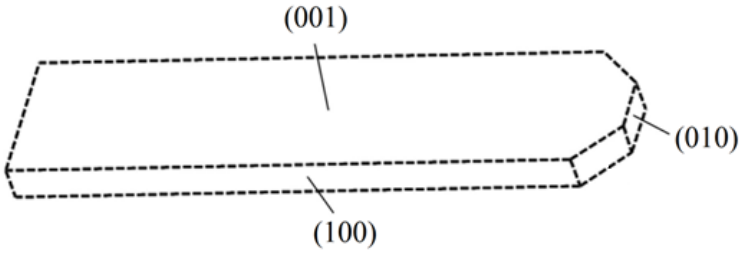


Rysunek 3.18 Obrazy TEM pojedynczego nanopręta V_2O_5 (a,b). Kolorem żółtym zaznaczono obszar, dla którego uzyskano obraz o większym powiększeniu (b).



Rysunek 3.19 Obraz TEM dwóch złączonych ze sobą nanoprętów V_2O_5 (a). SEAD otrzymane z zaznaczonych obszarów poszczególnych nanoprętów (b,c).

Na podstawie wyników otrzymanych skaningową i transmisyjną mikroskopią elektronową, można stwierdzić, że typowy kształt nanoprętów α-V_2O_5 otrzymanych w niniejszej pracy, ma zaokrąglone końcówki i przekrój prostokątny. Wydłuża się on wzdłuż kierunku krystalograficznego [010], szerokość wzrasta wzdłuż kierunku krystalograficznego [100], natomiast powierzchnia nanokryształów (grubość) przyrasta wzdłuż kierunku krystalograficznego [001]. Na rysunku 3.20 przedstawiono schemat przedstawiający typowy nanopręt α-V_2O_5 otrzymany w temperaturze 650°C.



Rysunek 3.20 Schemat przedstawiający typowy nanopręt α-V_2O_5 otrzymany w temperaturze 650°C.

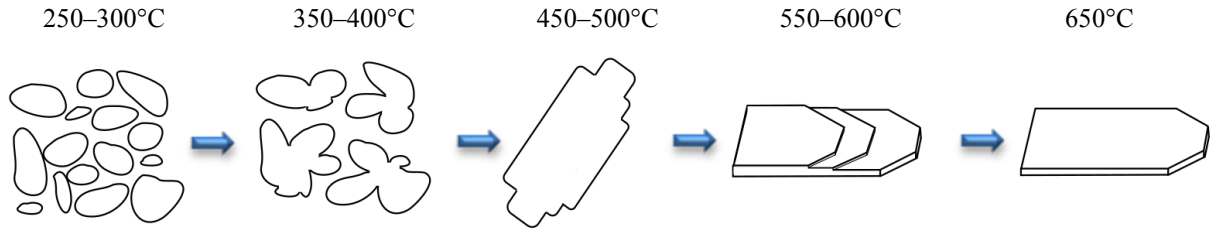
Na podstawie przeprowadzonych badań strukturalnych, zmianę struktury oraz morfologii pentatlenku diwanadu w zależności od temperatury wygrzewania, można przedstawić w następujący sposób:

1. Proces krystalizacji α-V_2O_5 rozpoczyna się w zakresie temperatur 200–250°C. Początkowo pentatlenek diwanadu występuje w formie uwodnionej, a w strukturze znajduje się duża część reszt organicznych pochodzących od substratów. Wraz ze wzrostem temperatury do 300°C, otrzymano krystaliczną formę pentatlenku diwanadu. Krystality mają obły kształt, a ich rozmiar waha się między 20 a 80 nm.
2. Między temperaturą 350°C a 400°C zachodzi proces rekrystalizacji – rozpoczyna się rozrost dużych ziaren, kosztem zaniku mniejszych „pochłanianych" przez ziarna rosnące, przez co kształt struktur jest nieregularny a ich rozmiar wynosi około 200 nm. Proces ten jest nazywany „dojrzewaniem Ostwalda". W temperaturze 400°C otrzymano bezwodną formę α-V_2O_5 ze śladowymi ilościami reszt organicznych w strukturze.
3. W zakresie 450–500°C, otrzymano kryształy α-V_2O_5 o wydłużonym kształcie. W temperaturze 450°C na całej długości kryształów można wyróżnić poszczególne stopnie wzrostowe świadczące o tym, że w dalszym ciągu ma miejsce dojrzewanie

Ostwalda. Znacząco zwiększa się rozmiar kryształów, ich długość wynosi 1000 nm, a szerokość waha się między 200 a 500 nm. Wzrost temperatury prowadzi do wyrównywania się poszczególnych warstw względem siebie.

4. Wzrost temperatury do 550°C i 600°C prowadzi do kolejnego wydłużenia się kryształów. Mają one zaokrąglone końcówki i przekrój prostokątny. Kryształy otrzymane w temperaturze 550°C są wolne od reszt organicznych, a badania XPS wykazały, że w swojej strukturze zawierają około 6% jonów V^{4+}. Wzdłuż całej długości kryształu widoczne są stopnie wzrostowe. W temperaturze 600°C kryształy mają długość 1,5–3,0 μm, szerokość 500–1000 nm i grubość 150–300 nm. Takie kryształy można nazwać nanopręta mi.
5. W temperaturze 650°C nanopręty ulegają ponownemu wydłużeniu do 2–4 μm. Na widmie XRD stosunek intensywności refleksów odpowiadający płaszczyznom (110) i (001) równa się niemal jeden. Badania TEM potwierdziły, że powierzchnia nanokryształów (grubość) przyrasta wzdłuż kierunku krystalograficznego [001].

Rysunek 3.21 przedstawia poglądowy schemat zmian morfologii struktur α-V_2O_5 w zależności od temperatury wygrzewania. Dla lepszego odwzorowania zmian morfologii nie zachowano skali względem rozmiarów struktur na poszczególnych etapach.



Rysunek 3.21 Schemat poglądowy zmian morfologii struktur α-V_2O_5 w zależności od temperatury wygrzewania.

Podsumowując, można przyjąć, że w procesie wzrostu nanoprętów α-V_2O_5 z nanokryształów, istotną rolę odgrywa dyfuzja powierzchniowa. Jest to zjawisko powszechne w procesach wzrostu w stanie stałym nanomateriałów z nanocząstek bądź proszków [74,114]. Transformacja mniejszych kryształów w większe, a w konsekwencji w nanopręty, zachodzi podczas zwiększania temperatury wygrzewania. Proces dojrzewania Ostwalda wymaga zarówno aktywnej migracji powierzchniowej jak i ruchu oraz późniejszego unicestwienia granicy międzyziarnowej pomiędzy sąsiednimi kryształami. Do podobnych wniosków w swojej pracy doszedł Glushenkov [115], który uzyskał nanopręty α-V_2O_5 podczas wygrzewania w temperaturze 630°C struktur o nieregularnych kształtach, uzyskanych na

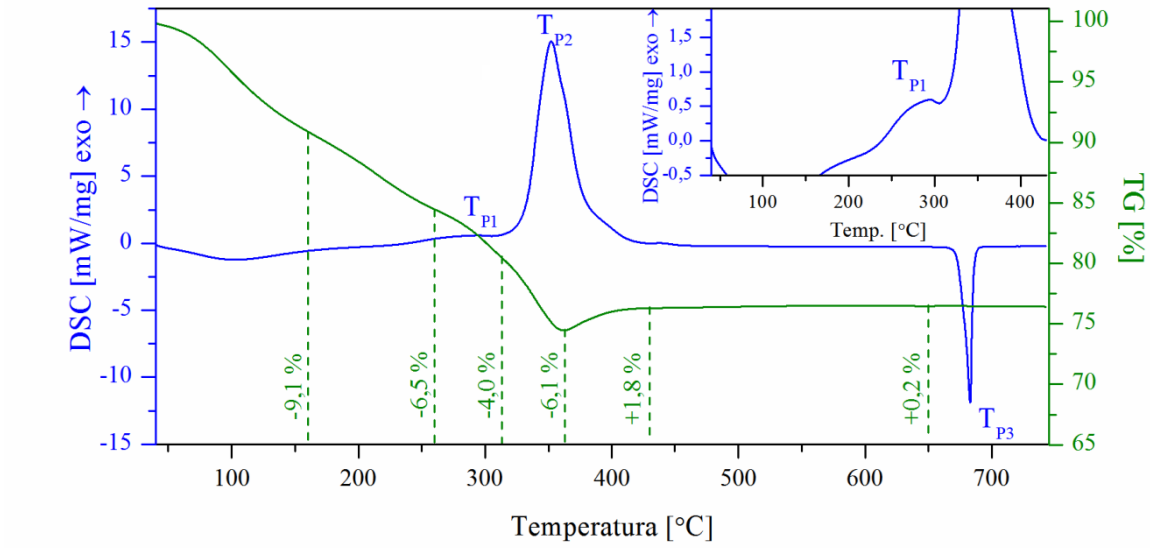
drodze mielenia komercyjnie dostępnego pentatlenku diwanadu. W swojej pracy zaproponował, że mechanizm wzrostu nanoprętów można zinterpretować jako proces rekrystalizacji napędzany energią powierzchniową. Natomiast kluczem do uzyskania małych nanoprętów są jak najmniejsze kryształy prekursora.

Na podstawie przedstawionych w niniejszej pracy wyników, można dodać, że w przypadku wzrostu nanoprętów oprócz rozmiaru wyjściowych struktur V_2O_5, kluczową rolę odgrywa także temperatura wygrzewania, która znacząco wpływa na rozmiar otrzymanych nanoprętów.

3.1.2 Wyniki badań uzyskane metodami analizy termicznej

W celu określenia optymalnych warunków syntezy nanostruktur α-V_2O_5 oraz dekompozycji materiału wyjściowego w atmosferze utleniającej, przeprowadzono jednoczesny pomiar DSC/TG. Ponadto metodą spektrometrii mas, przeprowadzono analizę gazowych produktów rozkładu (EGA) wydzielanych podczas dekompozycji materiału. Badaniu poddano kserożelowy proszek. Pomiary przeprowadzono w atmosferze syntetycznego powietrza, w zakresie temperatur 40–730°C z szybkością grzania 10°C·min^{-1}. Masa badanej próbki wynosiła około 10 mg.

Na krzywej DSC (rysunek 3.22) można wyróżnić dwa szerokie maksima egzotermiczne oraz jedno minimum endotermiczne, które świadczą o przemianach zachodzących w próbce podczas wzrostu temperatury.



Rysunek 3.22 Krzywe DSC/TG kserożelu uzyskane w atmosferze utleniającej.

Położenia poszczególnych maksimów i minimów zestawiono w tabeli 3.4. W identyfikacji poszczególnych procesów widocznych na krzywej DSC posłużono się danymi uzyskanymi na podstawie badań XRD i SEM. Można stwierdzić, że pierwsze maksimum egzotermiczne (T_{P1}) położone w 295°C odpowiada procesowi krystalizacji α-V_2O_5. Kolejne maksimum egzotermiczne (T_{P2}) przy około 352°C można przypisać procesowi rekrystalizacji. Wyraźne maksimum endotermiczne, z temperaturą T_{Onset} 675°C odpowiada temperaturze topnienia α-V_2O_5 [61,116].

Tabela 3.4 Położenia poszczególnych procesów termicznych, widocznych na rysunku 3.22.

T_P	Typ procesu	Temp. Maks/Min [°C]	T_{Onset} [°C]	T_{Endset} [°C]
T_{P1}	egzotermiczny	295,2	269,2	304,1
T_{P2}	egzotermiczny	352,2	331,5	377,6
T_{P3}	endotermiczny	682,9	675,3	685,4

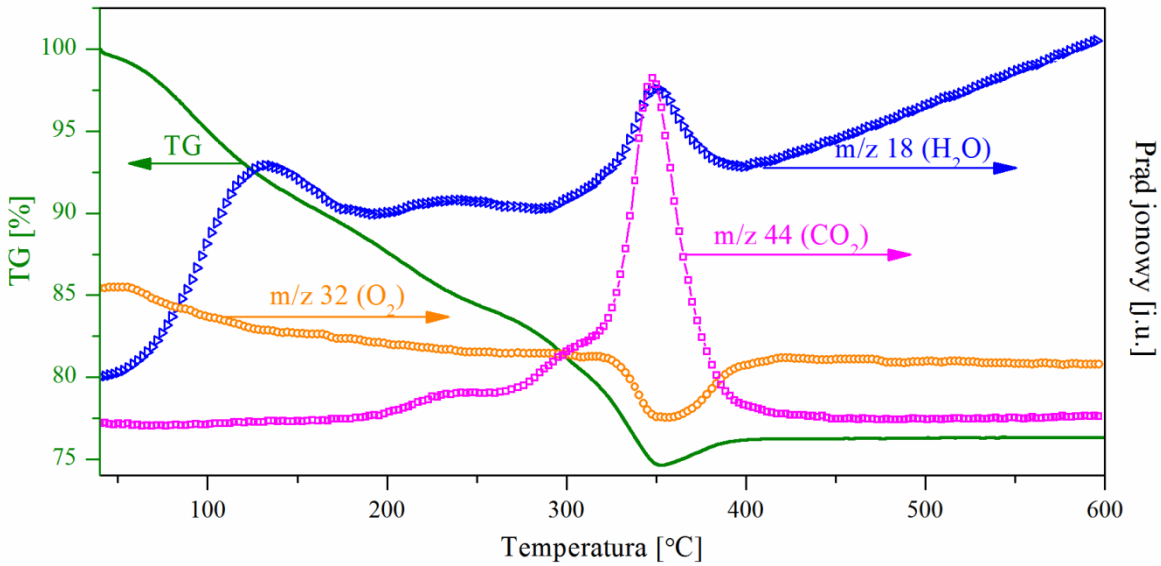
Poszczególnym procesom widocznym na krzywej DSC, towarzyszą zmiany masy badanej próbki, które zestawiono w tabeli 3.5. Na rysunku 3.23 zestawiono krzywą TG wraz z krzywymi prądu jonowego, które odpowiadają sygnałom pochodzącym od ditlenku węgla (CO_2) – m/z 44, wody (H_2O) – m/z 18 oraz tlenu (O_2) – m/z 32.

Tabela 3.5 Zestawienie zmian masy próbki widocznych na krzywej TG (rysunek 3.22).

Zakres temperatur zmian masy [°C]	Zmiana masy – TG [%]
40–160	-9,1
160–260	-6,5
260–313	-4,0
313–363	-6,1
363–430	+1,8
430–650	+0,2

Ubytek masy rzędu 10% w zakresie temperatur 40–160°C odpowiada procesowi odparowywania wody z powierzchni próbki o czym świadczy maksimum na krzywej prądu jonowego m/z 18 (H_2O) położone w tym zakresie. Powyżej temperatury 160°C, zmiany masy są związane z procesem spalania się reszt organicznych znajdujących się w próbce. Potwierdzają to trzy kolejne maksima na krzywej m/z 44 i nakładające się na nie maksima na krzywej m/z 18. Najbardziej gwałtowny proces spalania reszt organicznych następuje

w zakresie 313–363°C. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że procesowi krystalizacji i rekrystalizacji α-V_2O_5 towarzyszy spalanie się reszt organicznych znajdujących się w próbce, co dodatkowo potwierdzają badania metodą FTIR.



Rysunek 3.23 Krzywa TG wraz z krzywymi prądu jonowego: wody m/z 18, tlenu m/z 32 oraz ditlenku węgla m/z 44.

W zakresie temperatur 363–430°C następuje wzrost masy próbki o około 1,8%. Minimum na krzywej m/z 32 położone w zakresie 320–420°C świadczy o tym, że tlen znajdujący się w atmosferze jest wykorzystywany zarówno w procesie gwałtownego spalania się reszt organicznych w tym zakresie temperatur jak i jest wbudowywany w strukturę materiału. Powyżej temperatury 430°C aż do temperatury topnienia (675 °C), widoczny jest dalszy powolny i jednostajny wzrost masy próbki o 0,2%. Może być on spowodowany przyłączaniem się tlenu do niestechiometrycznych defektów obecnych w materiale [117].

Skaningową kalorymetrię różnicową można również zastosować do badania kinetyki krystalizacji zarówno pierwotnej jak i wtórnej. W procesie krystalizacji, bardzo ważnym parametrem jest energia aktywacji tworzenia się ziaren fazy krystalicznej, którą w procesach nieizotermicznych można określić zależnością podaną przez Kissingera [118]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_P^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_P} + const \tag{3.1}$$

Gdzie:

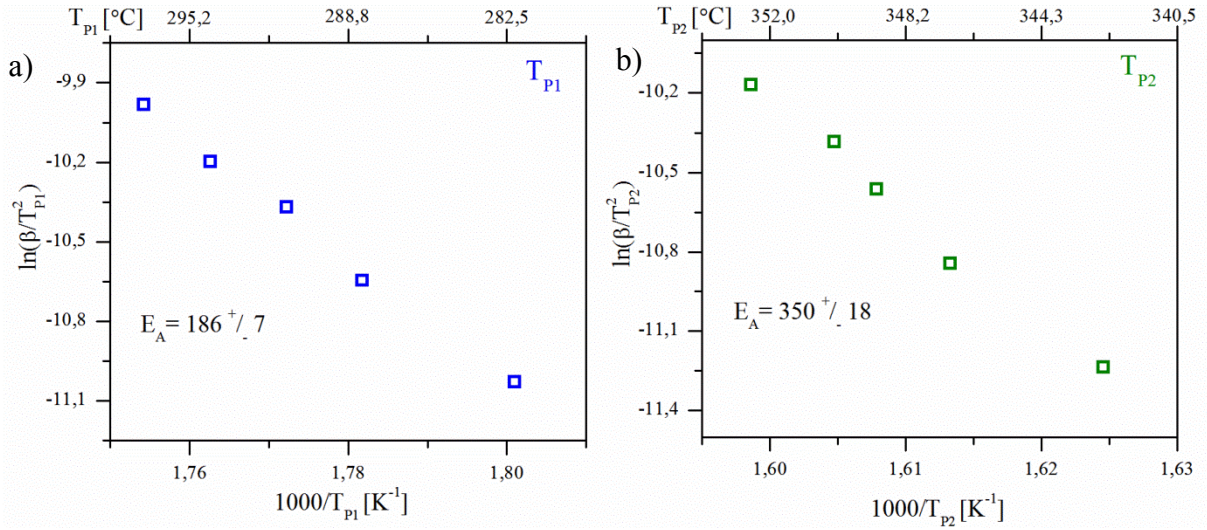
E_a – energia aktywacji analizowanej reakcji;

β – szybkość wzrostu temperatury;

T_p – temperatura odpowiadająca położeniu maksimum na krzywej DSC wyrażona w kelwinach;

R – stała gazowa.

Na podstawie otrzymanych wyników sporządzono wykres zależności $\ln(\beta/T_P^2)$ od $1/RT_P$ dla krystalizacji pierwotnej – T_{P1} oraz wtórnej – T_{P2} (odpowiednio rysunki 3.24a i b). Temperatury położenia maksimów odpowiadających odpowiednio krystalizacji pierwotnej jak i wtórnej w zależności od szybkości wzrostu temperatury oraz obliczone energie aktywacji zostały zebrane w tabeli 3.6.



Rysunek 3.24 Zależność $\ln(\beta/T_P^2)$ od $1000/T_P$ dla krystalizacji a) pierwotnej i b) wtórnej.

Tabela 3.6 Położenie maksimów krystalizacji pierwotnej T_{P1} i wtórnej T_{P2} w zależności od szybkości wzrostu temperatury oraz energie aktywacji odpowiadające poszczególnym procesom.

T_P	β [°K·min^{-1}]	Temp. max [°C]	Temp. max [K]	Energia aktywacji [kJ·mol]
T_{P1}	5	283,10	555,25	186 ± 7
	7,5	289,10	561,25	
	10	292,10	564,25	
	12	297,90	570,05	
	15	295,20	567,35	
T_{P2}	5	343,40	615,55	350 ± 18
	7,5	347,70	619,85	
	10	349,80	621,95	
	12	351,00	623,15	
	15	353,40	625,55	

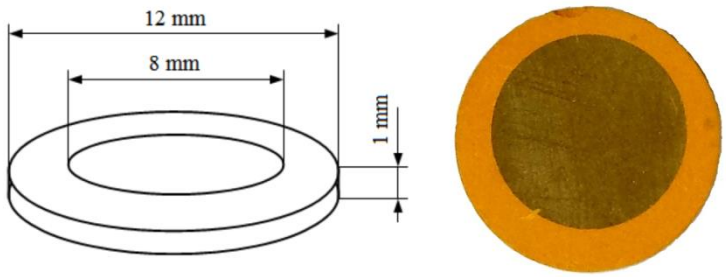
Energia aktywacji procesu krystalizacji pierwotnej jest niemal dwukrotnie mniejsza niż w przypadku krystalizacji wtórnej. Można to wytłumaczyć tym, że w procesie krystalizacji pierwotnej, pojawia się jedna faza krystaliczna α-V_2O_5, która powstaje w wyniku łączenia się

ze sobą łańcuchów V–O–R (gdzie R oznacza resztę organiczną). Powstałe ziarna tej fazy krystalicznej, otoczone są matrycą amorficzną i stanowią zarodki podczas krystalizacji wtórnej. Proces łączenia się zarodków, wymaga o wiele większej energii niż w przypadku ich tworzenia.

Podsumowując, krystalizacja α-V_2O_5 w atmosferze utleniającej rozpoczyna się w temperaturze około 269°C, co potwierdzają wyniki XRD. Krystalizacja wtórna przebiegająca w zakresie temperatur 331–380°C, jest związana z dojrzewaniem Ostwalda w wyniku którego krystality łączą się w większe aglomeraty. Obydwu procesom towarzyszy proces spalania się reszt organicznych znajdujących się w materiale.

3.1.3 Właściwości elektryczne

W literaturze można znaleźć odniesienia dotyczące badań właściwości elektrycznych, a także mechanizmu przewodnictwa w α-V_2O_5, jednakże większość z tych badań dotyczy monokryształu pentatlenku diwanadu bądź też pojedynczych nanostruktur. Brakuje natomiast badań dotyczących całego układu nanostruktur tworzących formę objętościową. Dlatego też w niniejszej pracy skupiono się na właściwościach elektrycznych nanoprętów α-V_2O_5 uformowanych w objętościową pastylkę. Badania przeprowadzono metodą spektroskopii impedancyjnej. Metodę preparatyki próbki opisano w rozdziale 2.2.4. Bezpośrednio przed badaniem pastylkę przeszlifowano, a następnie napylono obustronnie złote elektrody. Schemat poglądowy oraz zdjęcia przygotowanej próbki zestawiono na rysunku 3.25.



Rysunek 3.25 Schemat poglądowy oraz zdjęcie próbki, przygotowanej do badań właściwości elektrycznych metodą spektroskopii impedancyjnej.

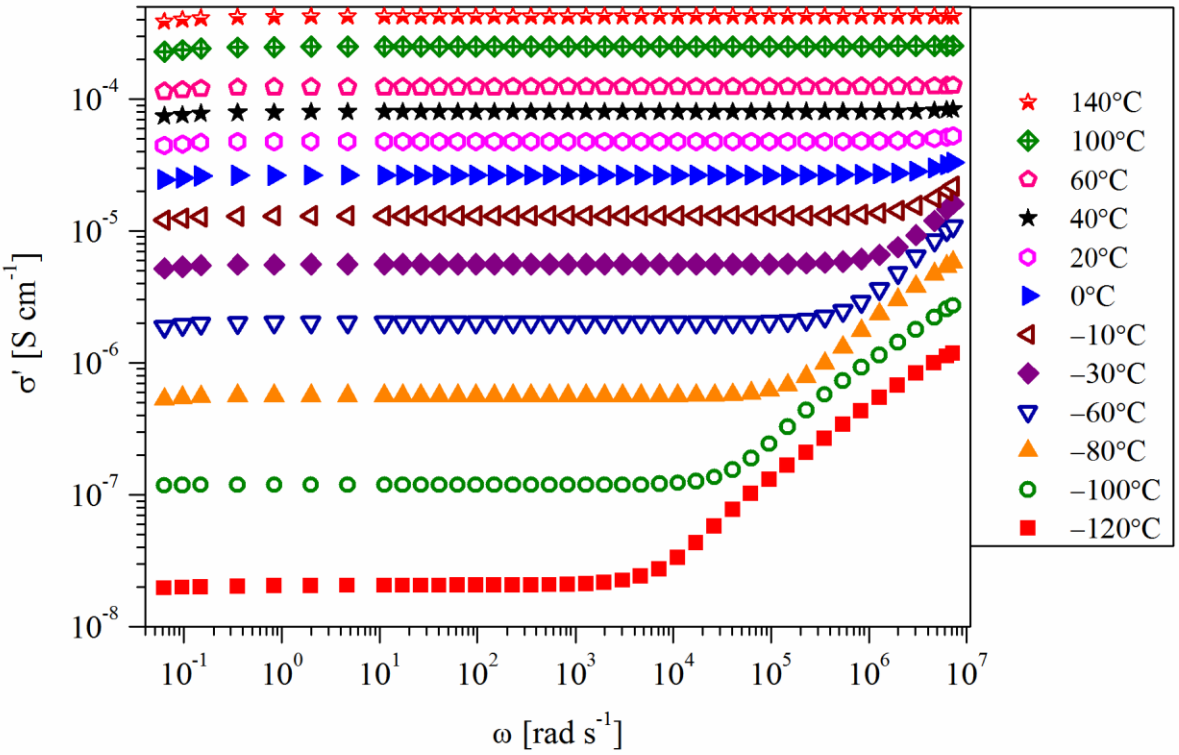
Pomiar impedancji właściwej przeprowadzono w atmosferze azotu, w zakresie częstotliwości od 10 mHz do 1 MHz z amplitudą prądu przemiennego 0,1 V_{rms}. Ponieważ pentatlenek diwanadu w atmosferze azotu powyżej temperatury 220°C jest niestabilny i redukuje się do niższych tlenków wanadu [119], zakres badanych temperatury wynosił od -120 °C do 150 °C, z krokiem co 10 °C.

Zależność zmiennoprądowego przewodnictwa elektrycznego od częstości w szerokim zakresie temperatur można opisać używając uniwersalnej odpowiedzi dynamicznej [120,121]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^{s(T)} \tag{3.2}$$

Gdzie:
σ_{DC} – stałoprądowa przewodność elektryczna;
$\sigma_{AC} = A\omega^{s(T)}$ – część zmiennoprądowa.

Jest to uniwersalne prawo, które można zastosować do bardzo szerokiego zakresu materiałów, niezależnie od ich chemicznej i fizycznej natury oraz typu dominujących nośników ładunku. Na rysunku 3.26 zestawiono przykładowe wykresy zależności przewodności właściwej w funkcji częstości dla różnych temperatur.



Rysunek 3.26 Wykres przewodności właściwej w funkcji częstości i temperatury dla nanoprętów V_2O_5 uformowanych w objętościową pastylkę.

Dla zakresu niskich temperatur (poniżej -30°C) na wykresach można wyróżnić dwa regiony: stałoprądowe plateau, które dominuje w rejonie niskiej częstości oraz fragment zmiennoprądowy, który wzrasta wraz z częstością. Część zmiennoprądowa wraz ze wzrostem temperatury przesuwa się w kierunku wyższych częstotliwości, co wskazuje, że proces jest aktywowany termicznie. Dla wyższych temperatur (powyżej -30°C) część zmiennoprądowa

jest poza zakresem pomiaru częstości i na wykresie widoczna jest tylko przewodność stałoprądowa.

Na rysunku 3.27, przedstawiono temperaturową zależność przewodności stałoprądowej, wyznaczonej z obszaru plateau (z rysunku 3.26). Ponieważ proces ten jest aktywowany termicznie to zgodnie z prawem Arrheniusa można go wyrazić wzorem:

$$\sigma_{DC}T = Aexp\left[\frac{-E_a}{k_B T}\right] \tag{3.3}$$

Gdzie:

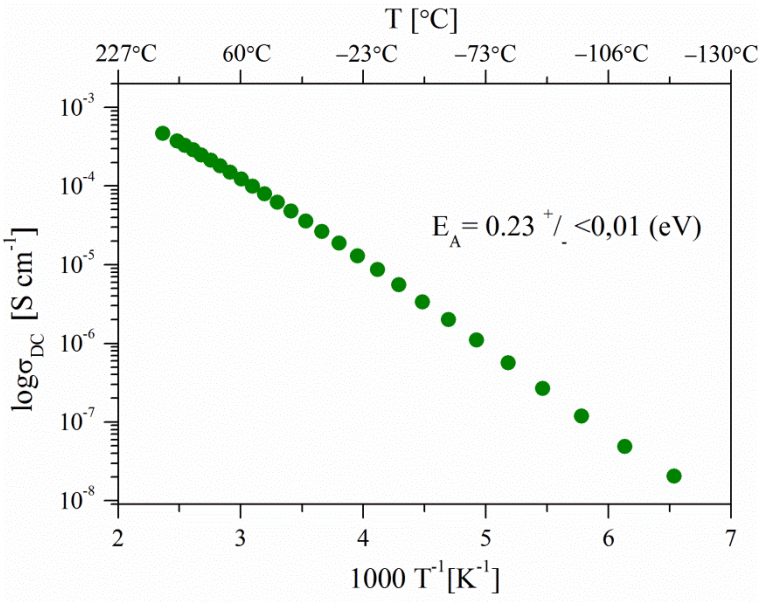
E_a – energia aktywacji nośników;

A – współczynnik przedwykładniczy;

k_B – stała Boltzmanna;

T – temperatura.

Można zauważyć, że przewodność stałoprądowa wzrasta z 10^{-8} S·cm^{-1} (-120 °C) do 10^{-3} S·cm^{-1} (150 °C) wraz ze wzrostem temperatury, a jej energia aktywacji wynosi 0,23(±0,01) eV. Należy jednak podkreślić, że jest to energia aktywacji przewodnictwa wyznaczona dla polikrystalicznej formy α-V_2O_5 zbudowanej z pojedynczych nanoprętów.



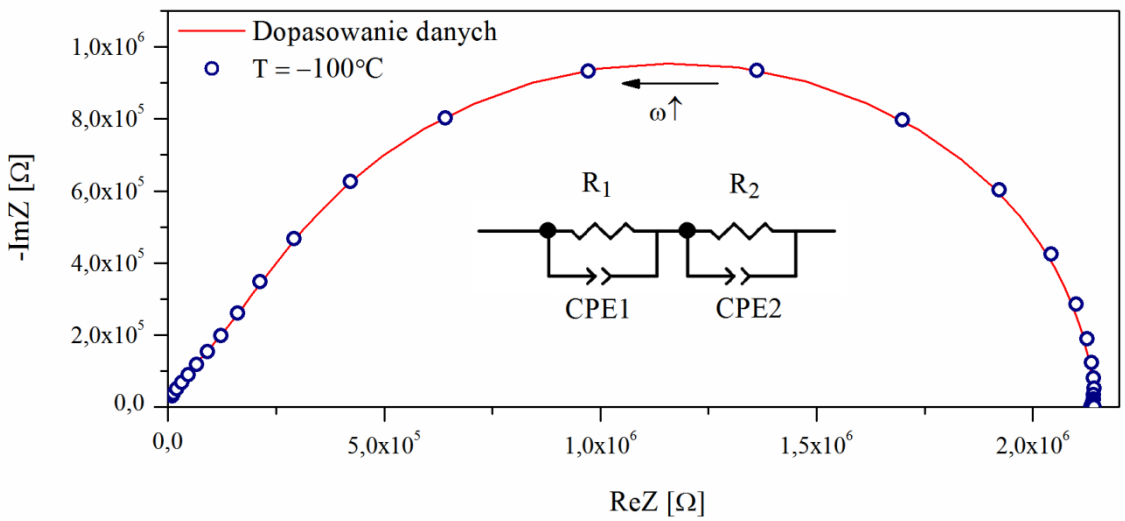
Rysunek 3.27 Stałoprądowa przewodność elektryczna w funkcji 1000T^{-1} oraz energia aktywacji dla nanoprętów α-V_2O_5 uformowanych w objętościową pastylkę.

Przy badaniu właściwości elektrycznych również bardzo ważne jest określenie mechanizmu przewodzenia jaki zachodzi w badanym materiale. Jak już wspomniano, w literaturze można znaleźć informacje dotyczące właściwości elektrycznych, w tym też, mechanizmu

przewodzenia występującego w monokryształe α-V_2O_5. Ciekawe badania opisujące właściwości elektryczne pojedynczego kryształu α-V_2O_5 oraz jego formy polikrystalicznej, zostały przeprowadzone przez zespół Allersmy [122] w 1967 roku. W swojej pracy wykazali, że krystaliczny pentatlenek diwanadu zawiera jony V^{4+}, które występują w strukturze jako defekty, a mechanizm przewodzenia jest spowodowany przeskokiem polaronów (ang. *polaron hopping*) pomiędzy centrami V^{5+} i V^{4+}. Mechanizm ten opiera się na założeniu, że elektron zlokalizowany w centrum V^{4+} powoduje polaryzację otaczającej go sieci, w wyniku czego powstaje polaron. Autorzy wykazali także, że przewodność wzdłuż każdej osi krystalograficznej w α-V_2O_5 zależy zarówno od koncentracji jonów V^{4+}, jak i od odległości pomiędzy poszczególnymi jonami wanadu. Wyznaczona przez nich energia aktywacji procesu przewodzenia dla pojedynczego kryształu wynosiła 0,20 eV (w zakresie temperatur od 25°C do 300 °C), a dla polikrystalicznego α-V_2O_5 około 0,23 eV. Według autorów, różnica ta jest spowodowana obecnością granic międzyziarnowych w formie polikrystalicznej [122]. Podobne badania dotyczące mechanizmu przewodzenia w pojedynczym krysztale α-V_2O_5 przeprowadziła grupa Sancheza [123]. W swoich badaniach skupili się oni na zachowaniu polaronów w pentatlenku diwanadu oraz wyznaczeniu energii aktywacji. Zasugerowali, że w zakresie temperatur poniżej 96°C, niektóre niesparowane elektrony są uwięzione wokół wakancji tlenowych, przez co nie biorą one udziału w procesie przewodzenia, co nieznacznie zwiększa energię aktywacji.

Na podstawie doniesień literaturowych i badań strukturalnych opisanych w niniejszej pracy można przypuszczać, że w badanych nanostrukturach α-V_2O_5 mechanizm przewodzenia stałoprądowego jest związany z przeskokiem polaronów pomiędzy centrami V^{5+} a V^{4+}, występującymi w próbce. Dodatkowo energia aktywacji układu nanostruktur jest porównywalna do energii aktywacji pojedynczego makrokryształu α-V_2O_5, a jej nieco wyższa wartość niż w doniesieniach literaturowych [122,123] może sugerować obecność granic pomiędzy nanopręta mi oraz elektronów uwięzionych wokół wakancji tlenowych.

Rysunek 3.28 przedstawia przykładowy wykres Nyquista (składowa urojona impedancji w funkcji składowej rzeczywistej) w temperaturze -100^{o}C i zakresie częstotliwości od 10 mHz do 1 MHz. W zakresie niskich temperatur (poniżej -30°C), widma impedancyjne zawierają dwa nakładające się na siebie półokręgi, które spowodowane są dwoma procesami relaksacyjnymi. W zakresie wyższych temperatur, procesy relaksacyjne przesuwają się w kierunku wyższych częstotliwości, które wychodzącą poza zakres pomiarowy.



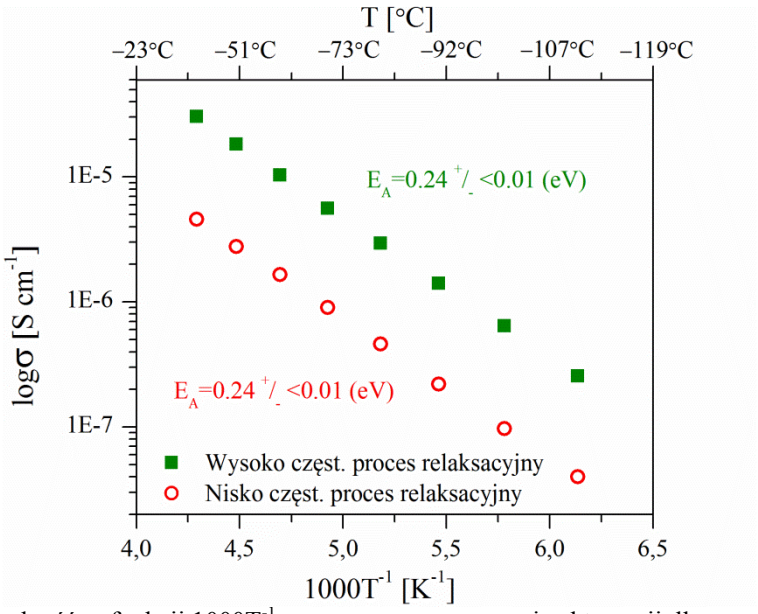
Rysunek 3.28 Przykładowy wykresy Nyquista dla pomiaru przeprowadzonego w temperaturze -100°C. Wstawka przedstawia obwód zastępczy użyty do dopasowania danych gdzie: R_1, R_2 – współczynniki oraz odpowiadające im elementy CPE1, CPE2.

Gdy widmo impedancji składa się z dwóch półokręgów, można je opisać przy użyciu dwóch obwodów połączonych ze sobą równolegle lub szeregowo. Do analizy danych stosowane są różne układy i modele zastępcze, które pozwalają na rozdzielenie dwóch mechanizmów przewodzenia lub modelowanie procesów zachodzących przez różne obszary w materiale. Ponieważ w próbce wyodrębniono dwa obszary: nanopręty oraz fazy między nimi, można przypuszczać, że są z nimi związane dwa zaobserwowane procesy relaksacyjne. Przykładem modelu, który pozwala na rozdzielenie składowych przewodnictwa procesów zachodzących przez różne obszary: ziarna oraz fazę międzyziarnową, jest relacja Cole'a-Cole'a. Ta relacja opisuje obwód składający się z połączonej równolegle rezystancji i elementu CPE (CPE z ang. *Constant Phase Element*). W niniejszej pracy, modelowanie impedancji wykonano przy użyciu sumy dwóch (połączenie szeregowe) relacji empirycznych Cole'a-Cole'a (wstawka na rysunku 3.28), wyrażonej wzorem [124]:

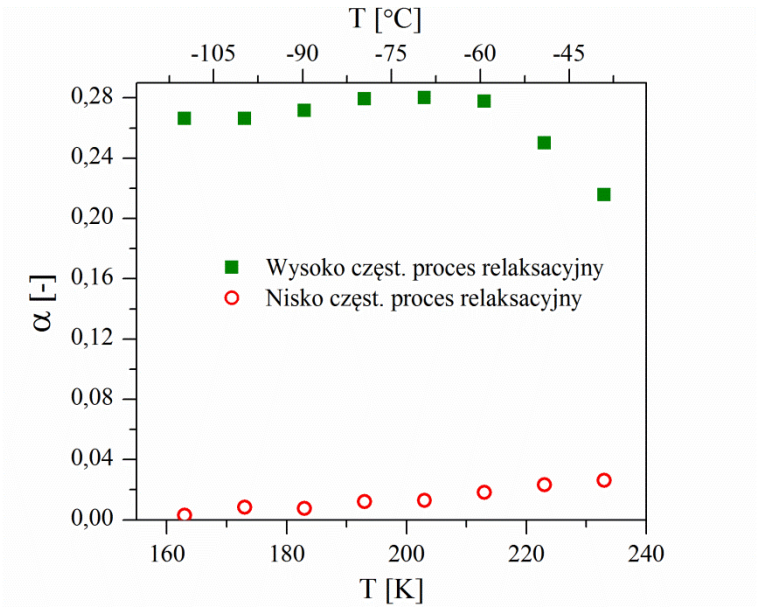
$$Z^* = \frac{R_1}{1 + (j\omega\tau_1)^{1-\alpha_1}} + \frac{R_2}{1 + (j\omega\tau_2)^{1-\alpha_2}} \tag{3.4}$$

Gdzie:
R_1, R_2 – współczynniki;
τ_1,τ_2 – charakterystyczne czasy relaksacji dwóch procesów relaksacyjnych;
α_1, α_2 –opisują szerokość rozkładu czasu relaksacji [125].

Linia ciągła na rysunku 3.28 przedstawia wynik dopasowania wyrażenia Cole'a-Cole'a do otrzymanych wyników. Rysunek 3.29 pokazuje temperaturową zależność przewodności wraz z energią aktywacji dla obydwu procesów (wyznaczoną przy użyciu relacji Arrheniusa równanie 3.3). Rysunek 3.30 pokazuje parametr dyspersji α, opisujący rozkład czasów relaksacji.



Rysunek 3.29 Przewodność w funkcji $1000T^{-1}$ oraz wyznaczona energia aktywacji dla procesów relaksacyjnych zachodzących w nanopręcie α-V_2O_5.



Rysunek 3.30 Zależność temperaturowa dla parametru dyspersji α w nanopręcie α-V_2O_5.

Można zauważyć, że dla obu procesów relaksacji energia aktywacji jest taka sama. Jednakże przewodność opisująca proces relaksacyjny zachodzący w wyższych częstotliwościach jest wyższa niż dla procesu niskoczęstotliwościowego. Dodatkowo proces

wysokoczęstotliwościowy wykazuje wyższy parametr dyspersji α. Dla procesu występującego w niskich częstotliwościach parametr ten jest bliski zeru. Wiadome jest, że im parametr dyspersji α jest niższy, tym rozkład czasów relaksacji jest węższy, a struktura bardziej uporządkowana [125,126]. Dla $\alpha \approx 0$ relaksacja ma praktycznie charakter Debye'owski. Hussain i inni [127] zbadali w temperaturze pokojowej, właściwości elektryczne pojedynczego kryształu α-V_2O_5 w postaci nanodrutu. Autorzy przypisali dwa procesy relaksacyjne widoczne na widmie impedancyjnym istnieniu dwóch obszarów w nanodrucie: tam gdzie występuje deficyt tlenowy i tam gdzie stechiometria tlenu jest zachowana. Z kolei Tien i Chen [128] wykazali, że w nanopręta α-V_2O_5 najwięcej jonów V^{4+} istnieje na powierzchni oraz że ta niestechiometria może być powiązana ze strukturalnym nieuporządkowaniem. Na podstawie otrzymanych wyników oraz doniesień literaturowych można stwierdzić, iż struktura wewnątrz nanoprętów jest bardziej uporządkowana, niż na ich powierzchni i na granicach pomiędzy nimi. W takiej sytuacji, parametr dyspersji α wskazujący na większe uporządkowanie sugeruje, że proces niskoczęstotliwościowy jest spowodowany procesem przewodzenia wewnątrz nanoprętów. Proces niskoczęstotliwościowy byłby w takim wypadku związany z fazami między nanopręta i na ich powierzchni.

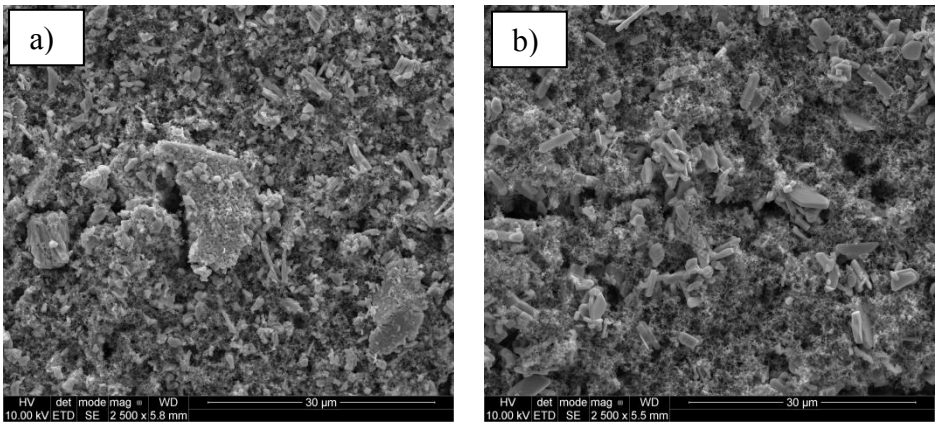
Podsumowując, przeprowadzono podstawową analizę składowej rzeczywistej przewodności zmiennoprądowej i impedancji zespolonej. Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczono wielkość przewodności stałoprądowej układu nanoprętów α-V_2O_5, która jest porównywalna do danych literaturowych. Ponadto określono z osobna przewodność wewnątrz i pomiędzy nanopręta oraz ich energie aktywacji.

3.1.4 Właściwości elektrochemiczne

Otrzymane nanostruktury α-V_2O_5, a w szczególności nanopręty wydają się być interesujące pod względem zastosowań w nowej generacji bateriach Li-ion. Dlatego też przeprowadzono badania aplikacyjne nanostruktur α-V_2O_5 pod względem procesu interkalacji jonów litu. W tym celu nanostruktury pentatlenku diwanadu użyto jako materiału katodowego w konstrukcji ogniw litowych typu $Li/Li^+/V_2O_5$ (preparatykę ogniwa opisano w rozdziale 2.2.4). Ponadto, w celu określenia wpływu wielkości nanostruktur na ich właściwości elektrochemiczne, wybrano te otrzymane w temperaturze 550°C i 650°C. Otrzymane ogniwa ze względu na zastosowany materiał aktywny nazwano odpowiednio *ogniwo550* i *ogniwo650*.

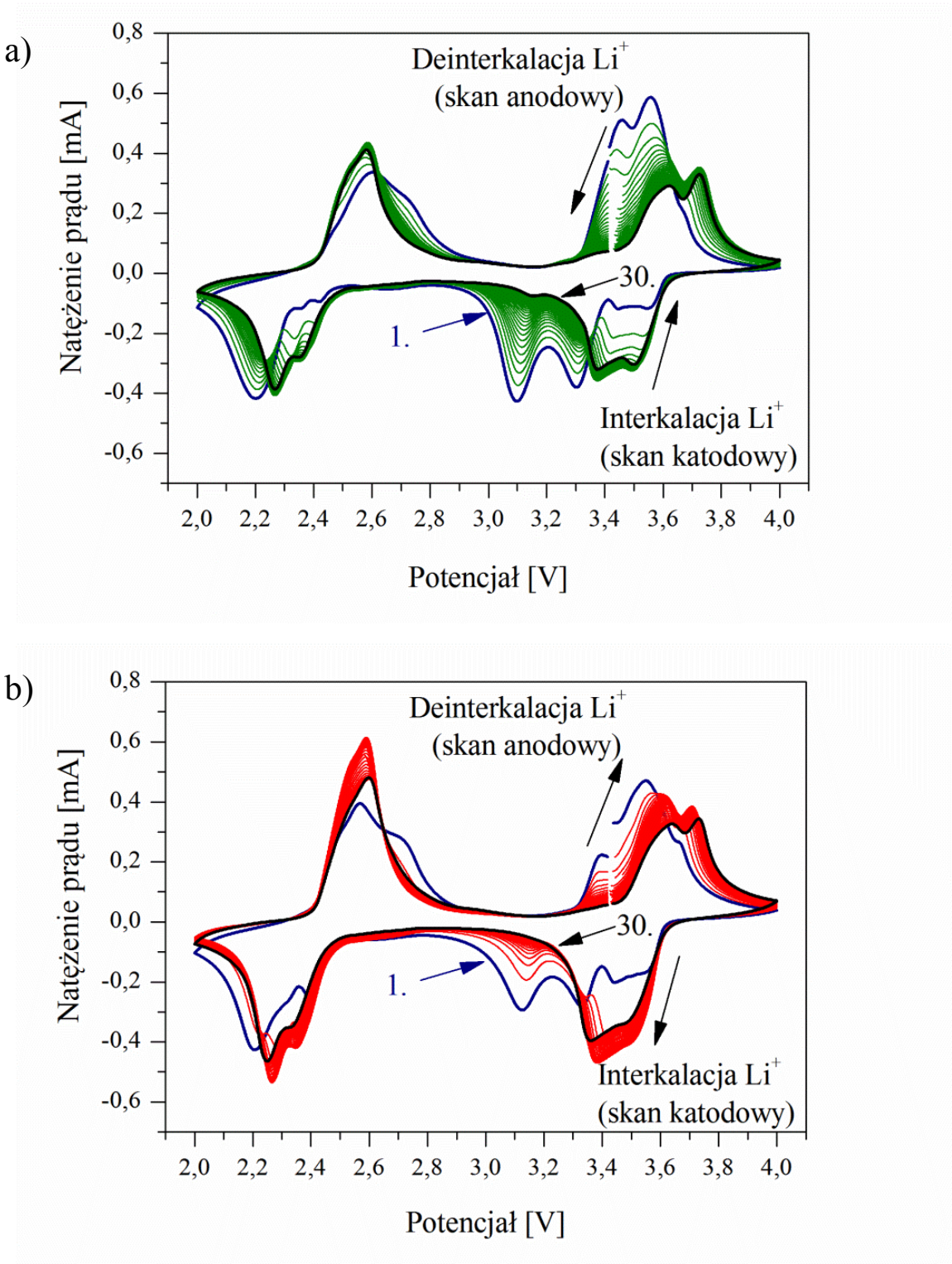
W celu określenia rozmieszczenia materiału katodowego, wytworzone elektrody zobrazowano skaningowym mikroskopem elektronowym. W przypadku mniejszych

nanostruktur otrzymanych w temperaturze 550°C (rysunek 3.31a), widoczna jest znacząca aglomeracja materiału aktywnego. Natomiast większe nanostruktury (rysunek 3.31b) są rozmieszczone na całej powierzchni elektrody i nie tworzą dużych skupisk.



Rysunek 3.31 Obrazy SEM elektrod z nanostrukturami α-V_2O_5 otrzymanymi w temperaturze a) 550°C i b) 650°C jako materiałem aktywnym.

Rysunek 3.32a i b przedstawia odpowiednio kolejnych trzydzieści cyklicznych woltamperogramów (CV) *ogniwa550* i *ogniwa650*. Pomiar przeprowadzono w zakresie napięć od 2,0 V do 4,0 V przy szybkości polaryzacji 1 $mV \cdot s^{-1}$. Należy wspomnieć, że gdy ogniwo jest poddawane cyklicznemu ładowaniu i rozładowaniu w zakresie potencjałów 2,0–4,0 V, dochodzi do nieodwracalnych przemian fazowych $Li_xV_2O_5$. Z tego też względu proces interkalacji jonów litu charakteryzuje się pięcioma lub sześcioma maksimami katodowymi na krzywej CV, gdzie część z nich pojawia się jako garby [129]. Garby wskazują, że jony litu tworzą nowe ścieżki interkalacji w strukturze warstwowej α-V_2O_5 przez co jony Li^+ mogą być wprowadzane na dwa różne sposoby [34,130]. Widoczne maksima anodowe, odpowiadają procesowi wybudowywania się jonów litu z $Li_xV_2O_5$ (ładowaniu ogniwa, tj. utleniania materiału katodowego). Natomiast maksima katodowe, związane są z wbudowaniem się jonów litu do $Li_xV_2O_5$ (rozładowaniem ogniwa czyli redukcją materiału katodowego).



Rysunek 3.32 Woltamperogramy cykliczne ogniw $Li/Li^+/L_xV_2O_5$ z nanostrukturami otrzymanymi w temperaturze a) 550°C i b) 650°C jako materiałem aktywnym.

Proces interkalacji jonów litu w α-V_2O_5 jest wielostopniowy i powiązany z zachodzącymi przemianami fazowymi z α-V_2O_5 kolejno do ε-$Li_{0.5}V_2O_5$, δ-LiV_2O_5 i γ-$Li_2V_2O_5$. Zachodzące w materiale w sposób odwracalny przemiany chemiczne można opisać jako [131–133]:

$$V_2O_5 + 0.5Li^+ + 0.5e \leftrightarrow Li_{0.5}V_2O_5 \quad (3.5)$$

$$Li_{0.5}V_2O_5 + 0.5Li^+ + 0.5e \leftrightarrow LiV_2O_5 \quad (3.6)$$

$$LiV_2O_5 + 1Li^+ + 1e \leftrightarrow Li_2V_2O_5 \quad (3.7)$$

Na pierwszym skanie katodowym obydwu ogniw (rysunek 3.32 a i b), można wyróżnić pięć maksimów redukcyjnych w okolicy 3,45 V (z garbem na 3,55 V), 3,30 V, 3,10 V, 2,40 V, 2,20 V (z garbem na 2,30 V). Odpowiadają im trzy wyraźne maksima anodowe w okolicy 2,60 V (z garbem, na 2,70 V), 3,45 V oraz 3,55 (z garbem na 3,70 V). Trzy główne maksima katodowe przy 3,30 V, 3,10 V, 2,20 V odpowiadają interkalacji pierwszego i drugiego jonu litu zgodnie z równaniami 3.5–3.7. Adekwatnie, pierwsze maksimum anodowe położone przy 2,60 V i kolejne dwa w okolicy 3,45 V oraz 3,55 V odpowiadają deinterkalacji pierwszego i drugiego jonu litu [4,131,132]. W tabeli 3.7 zestawiono dokładne położenie głównych maksimów redukcyjnych powiązanych z przemianami fazowymi zachodzącymi w pentatlenku diwanadu podczas interkalacji jonów litu.

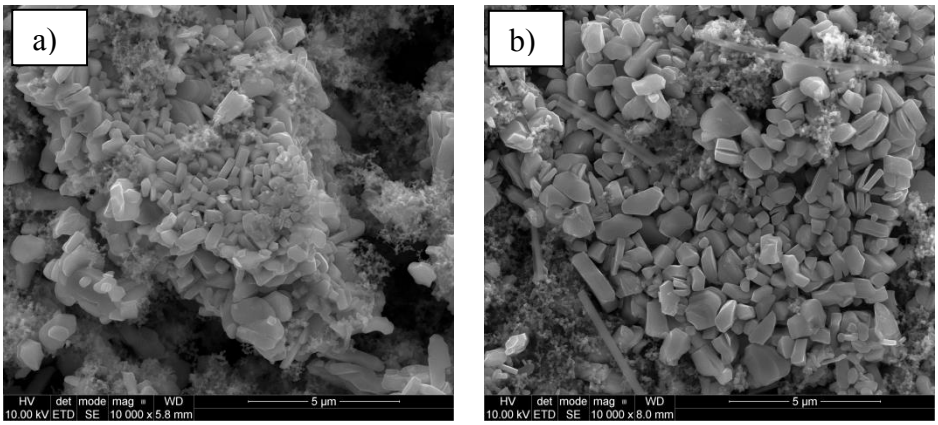
W kolejnych cyklach CV obydwu ogniw, można zauważyć stopniową zmianę intensywności i położenia poszczególnych maksimów katodowych i anodowych (rysunek 3.32a i b). Maksimum katodowe w okolicy 3,30 V (odpowiadające przejściu z α-V_2O_5 do ε-$Li_{0.5}V_2O_5$) zanika po około 15 cyklach w przypadku *ogniwa550*, natomiast dla *ogniwa650* nakłada się stopniowo z maksimum położonym w okolicy 3,45 V (z garbem na 3,55 V). Z kolei maksimum w okolicy 3,10 V (przejście fazowe ε-V_2O_5 do δ-$Li_{0.5}V_2O_5$) maleje stopniowo dla *ogniwa550*, a dla *ogniwa650* zanika po około 15 cyklach. Dla obydwu ogniw, garb leżący przy maksimum odpowiadającemu przejściu δ-LiV_2O_5 do γ-$Li_2V_2O_5$ zaczyna dominować, co prawdopodobnie oznacza, że jonu litu podczas kolejnych cykli, zmieniają preferowany sposób interkalacji w strukturę pentatlenku diwanadu. Położenie i intensywność maksimów anodowych zmienia się adekwatnie do maksimów katodowych. Przemiana fazowa powiązana z interkalacją/deinterkalacją drugiego jonu litu, nie jest tak samo odwracalna jak podczas przemian zachodzących podczas interkalacji/deinterkalacji pierwszego jonu litu (zgodnie z równaniami 3.5–3.6). Z kolei wielostopniowa transformacja może zniszczyć strukturę krystaliczną nanocząstek pentatlenku diwanadu, co w rezultacie może doprowadzić do zwiększenia oporności ogniwa [134]. Zatem można przypuszczać, iż zaobserwowana zmiana kształtu krzywych CV w kolejnych cyklach, wskazuje na zmiany zachodzące w materiale aktywnym, takie jak amorfizacja i/lub zmiany strukturalne [65].

Tabela 3.7 Porównanie położeń kolejnych maksimów katodowych na krzywej CV ogniw $Li/Li^+/L_xV_2O_5$ z danymi literaturowymi. Na podstawie [4,131,132,135,136].

Badany zakres napięcia [V]	2,0–4,0	2,0–4,0	2,5–4,0	2,0–4,0	2,5–4,0	2,0–4,0	
Faza	Pozycja maksimum na krzywej CV (skan katodowy) [V]					Pozycja maksimum na krzywej CV (skan katodowy) [V]	
						Nanostruktury otrzymane w 550°C	Nanostruktury otrzymane w 650°C
ε-$Li_{0.5}V_2O_5$	3,35/ [4]	3,32/ [131]	3,4/ [132]	3,33/[135]	3,38/[136]	3,30	3,33
δ-LiV_2O_5	3,15/[4]	3,12/[131]	3,2/[132]	3,13/[135]	3,17/[136]	3,10	3,12
γ-$Li_2V_2O_5$	2,25/[4]	2,17/[131]		2,20/[135]		2,19	2,21

Kształt krzywych CV *ogniwa650* po 15 cyklach nie ulega dalszym zmianom, natomiast w przypadku *ogniwa550*, zmienia się w sposób ciągły aż do trzydziestego cyklu. O*gniwo650* wydaje się być bardziej stabilne.

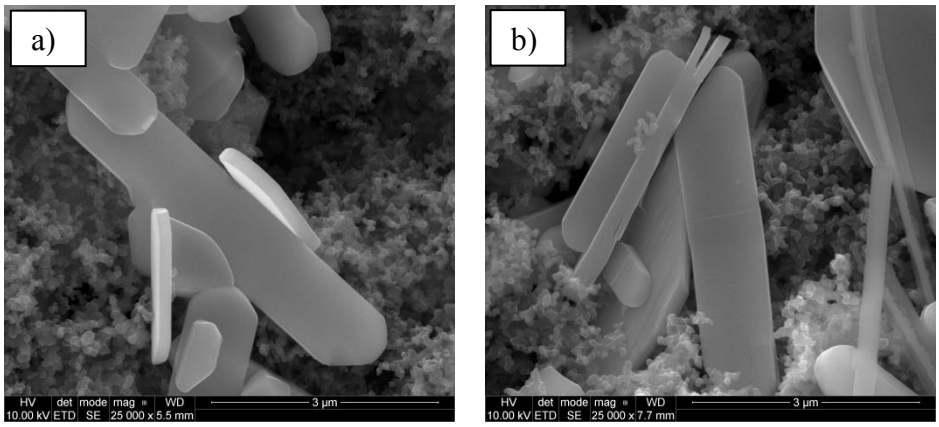
Zmiany strukturalne zachodzące w materiale aktywnym podczas pracy ogniw potwierdzają badania skaningowym mikroskopem elektronowym. Obrazy SEM elektrod *ogniwa550* i *ogniwa650* przed i po 15 cyklach CV zaprezentowano odpowiednio na rysunku 33 i 34.



Rysunek 3.33 Obrazy SEM elektrody z nanostrukturami α-V_2O_5 otrzymanymi w temperaturze 550°C jako materiałem aktywnym a) przed i b) po 15 cyklach CV.

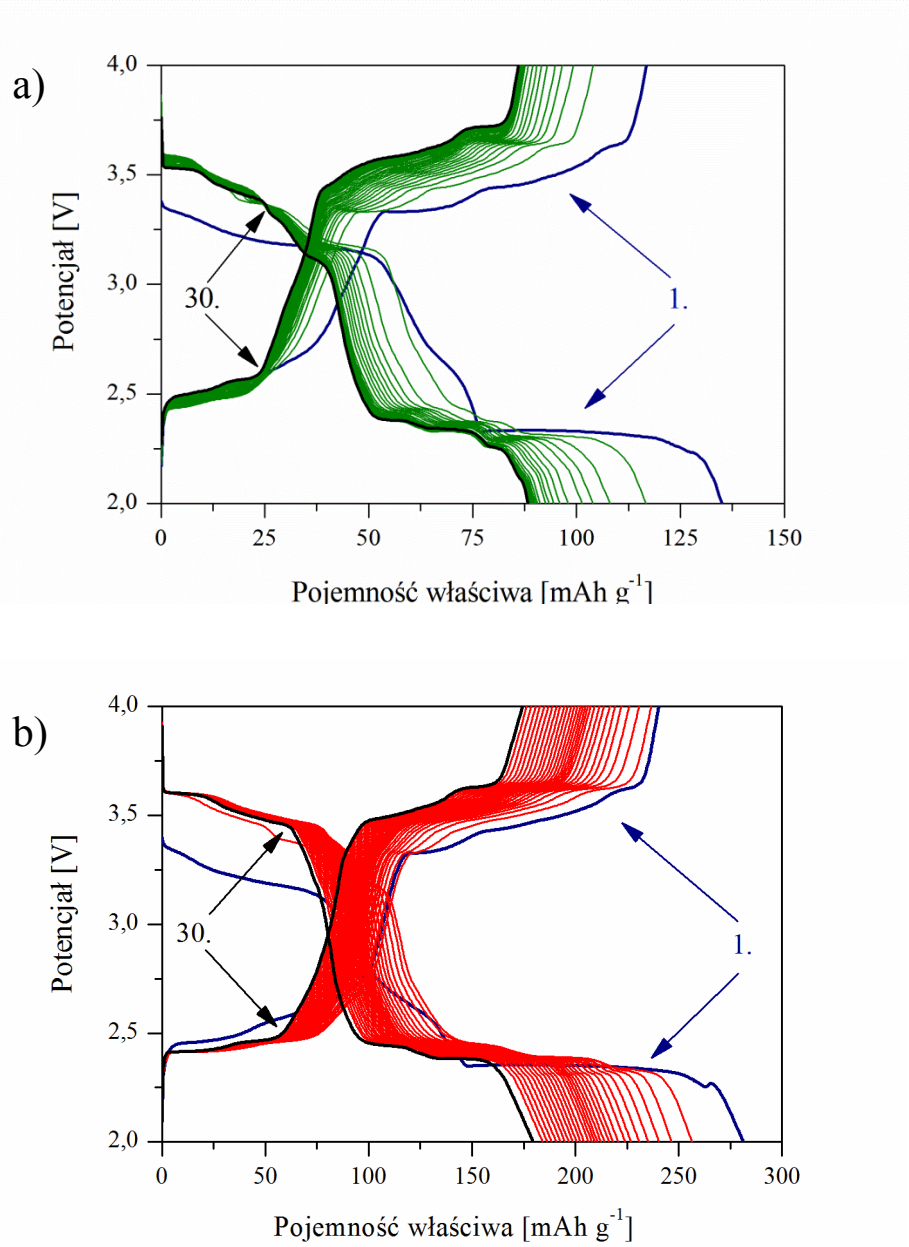
Na obu elektrodach zaobserwowano zmiany strukturalne materiału aktywnego po 15 cyklach CV. Nanostruktury rozwarstwiają się wzdłuż płaszczyzny (001). W przypadku dłuższych nanostruktur otrzymanych w temperaturze 650°C zmiany są mniejsze i rzadsze oraz sięgają maksymalnie 20% długości nanopręt ów (rysunek 3.34b). Natomiast dla nanostruktur

otrzymanych w 550°C, zmiany są częstsze i sięgają nawet 80% długości (rysunek 3.33b). Stopień aglomeracji materiału aktywnego na obydwu elektrodach, nie zmienia się podczas kolejnych cykli.



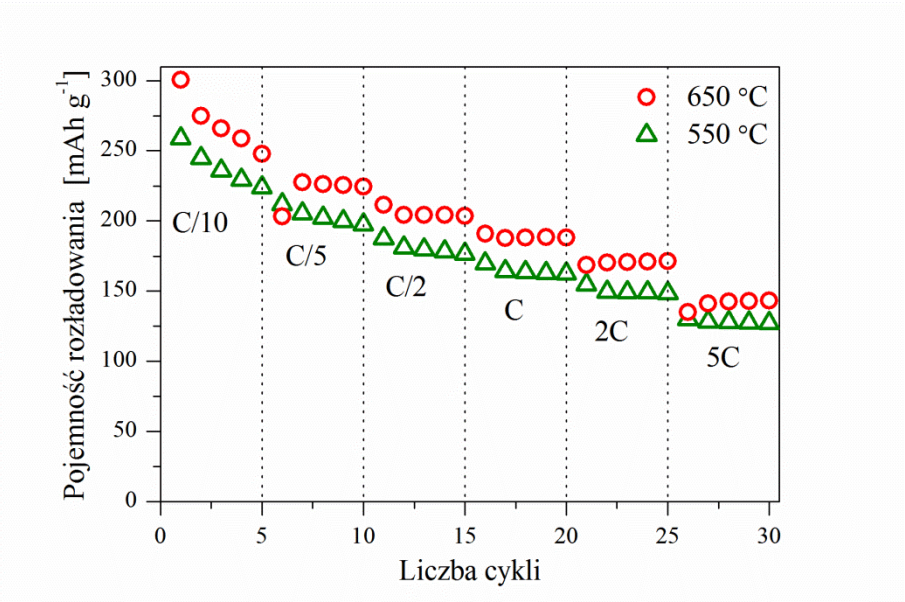
Rysunek 3.34 Obrazy SEM elektrody z nanostrukturami α-V_2O_5 otrzymanymi w temperaturze 650°C jako materiałem aktywnym a) przed i b) po 15 cyklach CV.

Pomiary galwanostatycznego ładowania i rozładowania przeprowadzono w zakresie 4,0–2,0 V przy różnych wartościach prądu ładowania (C) i rozładowania (D) (gdzie: C = D, C/10 = 29,4 mA·g^{-1}, C/5 = 58,8 mA·g^{-1}, C/2 = 147 mA·g^{-1}, C = 294 mA·g^{-1}, 2C = 588 mA·g^{-1}, 5C = 1470 mA·g^{-1}). Pierwsze trzydzieści krzywych ładowania i rozładowania *ogniwa550* i *ogniwa650* prądem C/5 przedstawiono odpowiednio na rysunku 3.35a i b. Na kolejnych krzywych rozładowywania obydwu ogniw widać wyraźne i charakterystyczne plateau. Odpowiadające im potencjały są zgodne z położeniem maksimów katodowych na krzywych CV (rysunek 3.32). Nakładające się na siebie krzywe ładowania i rozładowania świadczą o dobrej odwracalności procesów elektrochemicznych w trakcie kolejnych cykli. Początkowa pojemność rozładowywania dla *ogniwa550* wynosi 135 mAh·g^{-1} (rysunek 3.35a) podczas gdy dla *ogniwa650* (rysunek 3.35b) jest niemal dwukrotnie większa i wynosi 281 mAh·g^{-1}, co stanowi ponad 95,5% teoretycznej pojemności α-V_2O_5 w przypadku interkalacji dwóch jonów litu na komórkę elementarną (294 mAh·g^{-1}). Podobną zależność widać w początkowych pojemnościach ładowania, które wynoszą 117 mAh·g^{-1} i 240 mAh·g^{-1} odpowiednio dla *ogniwa550* i *ogniwa650*.



Rysunek 3.35 Krzywe ładowania i rozładowania dla kolejnych 30 cykli przy szybkości rozładowania prądem C/5 (1C = 294 mA·g^{-1}) ogniw Li/Li^{+}/Li$_x$V$_2$O$_5$ z α-V$_2$O$_5$ jako materiałem aktywnym otrzymanym w temperaturze a) 550°C i b) 650°C.

Pojemność rozładowania ogniw w zależności wartości prądu rozładowania przedstawiono na rysunku 3.36. Dla *ogniwa550*, pojemność rozładowania prądem C/10 (29,4 mA·g^{-1}) wynosiła 258 mAh·g^{-1}. Wraz ze wzrostem wartości prądu rozładowania pojemność ogniwa zmniejsza się i osiąga wartość 128 mAh·g^{-1} dla prądu 5C. Dla porównania, pojemność rozładowania *ogniwa650* jest około 20–30% większa i równa się odpowiednio 300 mAh·g^{-1} i 142 mAh·g^{-1} dla prądów C/10 i 5C.



Rysunek 3.36 Pojemność rozładowania ogniw $Li/Li^+/Li_xV_2O_5$ w kolejnych cyklach dla różnych wartości prądu rozładowania.

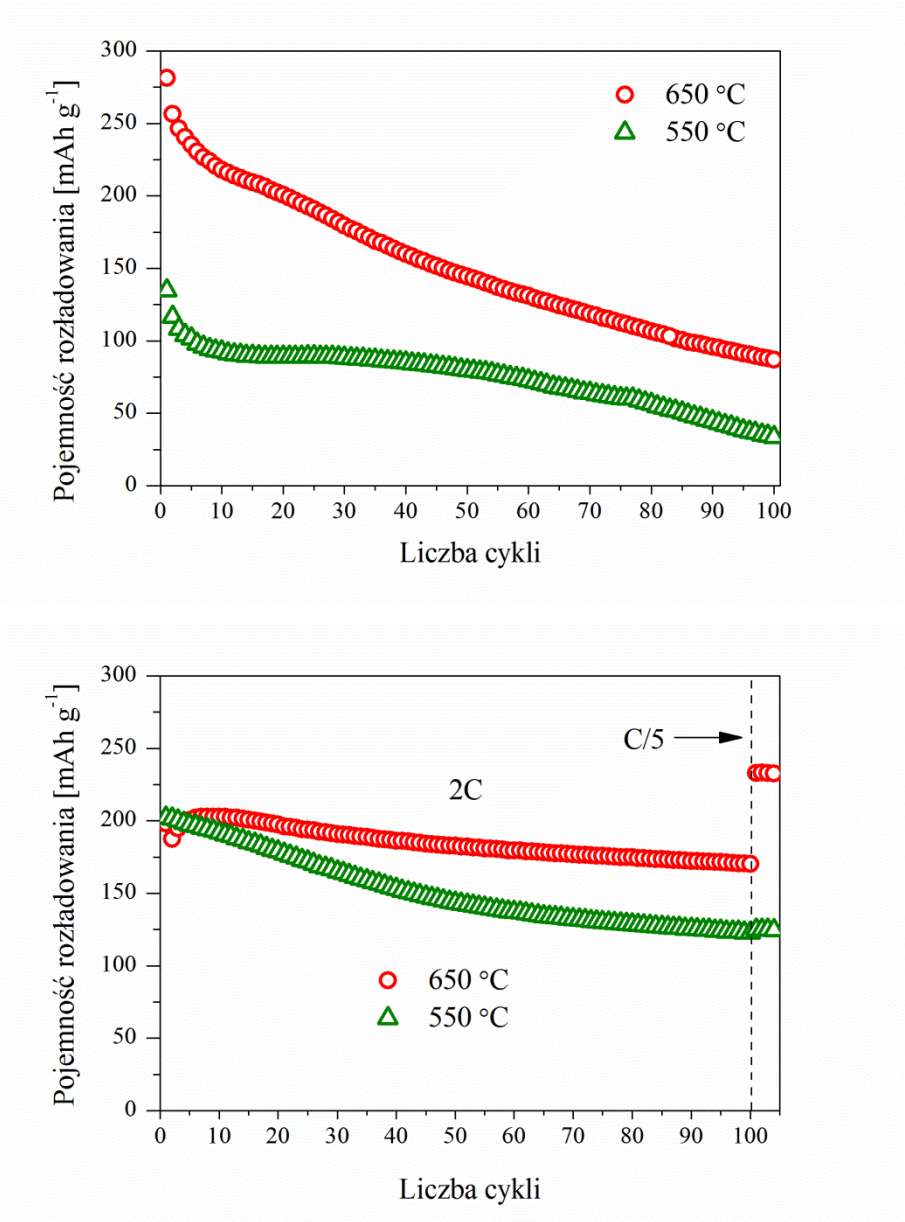
Otrzymane wartości pojemności rozładowania ogniw, w zależności od prądu rozładowania zestawiono w tabeli 3.8.

Tabela 3.8 Wartość pojemności rozładowania ogniw $Li/Li^+/L_{ix}V_2O_5$ w zależności od szybkości prądu rozładowania.

Materiał aktywny	Pojemność rozładowania [mAh·g^{-1}]					
	C/10	C/5	C/2	C	2C	5C
550°C	258	211	187	169	155	128
650°C	300	227	211	187	170	142

Rysunek 3.37a przedstawia pojemność rozładowania obydwu ogniw, dla prądu C/5 w kolejnych cyklach pracy. Początkowa pojemność rozładowania *ogniwa550* wynosi 135 mAh·g^{-1}, ale po 100 cyklach spada do 33 mAh·g^{-1}, co odpowiada utracie około 76% pojemności względem pierwszego cyklu. Dla ogniw definiuje się tzw. procentowy spadek pojemności na cykl pracy (CFR z ang. *Capacity Fading Rate*), który dla pierwszych 15 cykli wynosi około 1%, od 15 do 80 cyklu około 0,3% natomiast powyżej 80 cyklu już 2%. Dla *ogniwa650*, początkowa pojemność rozładowania wynosi 281 mAh·g^{-1} i po 100 cyklach spada do 87 mAh·g^{-1}, co odpowiada utracie 69% pojemności. Współczynnik CFR dla pierwszych 15 cykli równa się 1,5%, a powyżej 15 cyklu wynosi 1%. Zaobserwowane zmienne procentowe spadki pojemności obydwu ogniw można przypisać zmianom zachodzącym

w strukturze materiału aktywnego w trakcie kolejnych cykli. Oba ogniwa przy rozładowaniu prądem 2C są bardziej stabilne (rysunek 3.37b).



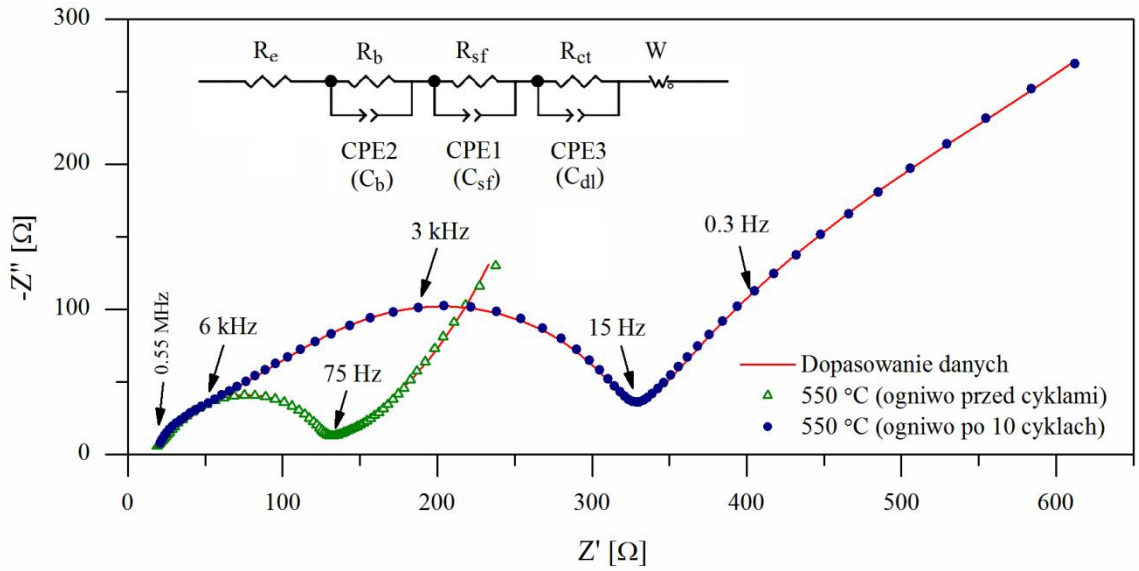
Rysunek 3.37 Pojemność rozładowania ogniw $Li/Li^+/Li_xV_2O_5$ w kolejnych cyklach przy szybkości rozładowania prądem a) C/5 i b) 2C (gdzie 1C = 294 $mA \cdot g^{-1}$).

Początkowa pojemność rozładowania *ogniwa550* wynosi 212 $mAh \cdot g^{-1}$ i po 100 cyklach spada do 121 $mAh \cdot g^{-1}$, co odpowiada utracie 43%. Współczynnik CFR powyżej piątego cyklu jest stały i wynosi 0,6%. Dla *ogniwa650* zaobserwowano wzrost pojemności w ciągu pierwszych 5 cykli. Zjawisko to można przypisać procesom o wolniejszej kinetyce zachodzącym w pierwszych cyklach ładowania/rozładowywania. Po 6 cyklu, pojemność rozładowania wynosi 203 $mAh \cdot g^{-1}$ i po 100 cyklach spada do 170 $mAh \cdot g^{-1}$, co odpowiada utracie 27% pojemności. Współczynnik CFR po 6 cyklach jest stały i wynosi 0,2%. Dla obydwu ogniw,

po 100 cyklach zmieniono wartość prądu rozładowania do C/5. Dla *ogniwa650* pojemność rozładowania powróciła do wartości 232 $mAh \cdot g^{-1}$. Natomiast w przypadku *ogniwa550*, zmiana prądu nie wpłynęła na otrzymaną pojemność, jej wartość wynosiła 125 $mAh \cdot g^{-1}$. Należy wspomnieć, że większość prezentowanych w literaturze osiągów baterii Li-ion z nanostrukturami α-V_2O_5 jako materiałem aktywnym, otrzymywanych jest dla wartości prądu rozładowania przeważnie mniejszych niż C/5 (około 50 $mA \cdot g^{-1}$). Dla przykładu, Ng wraz ze współpracownikami [134] otrzymał jednowymiarowe nanostruktury metodą dekompozycji w płomieniu wodorowo-tlenowym, które po 50 cyklach ładowania/rozładowania straciły 26% swojej pojemności początkowej. Natomiast Liang i inni [135] uzyskał jeszcze wyższą retencję pojemności rzędu 90% po 50 cyklach dla nanoarkuszy wytworzonych metodą zol-żel. W obu przypadkach, wartość prądu rozładowania wynosiła 50 $mA \cdot g^{-1}$. Natomiast, prezentowane w niniejszej pracy wyniki dla ogniw z nanostrukturami otrzymanymi w temperaturze 650°C jako materiałem aktywnym, po 50 cyklach utraciły 10% pojemności przy wartości prądu rozładowywania 588 $mA \cdot g^{-1}$, czyli ponad 10-krotnie większej niż te prezentowane w literaturze.

Wpływ rozmiaru nanostruktur α-V_2O_5 na ich właściwości elektrochemiczne zbadano także metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Wykonano pomiary zarówno dla ogniw przed cyklami oraz po 2, 10 i 15 cyklach CV. Badania *ogniw550* i *ogniw650* (powierzchnia elektrod w każdym przypadku wynosiła 0,2 cm^2) przeprowadzono w zakresie częstotliwości od 100 kHz do 10 mHz. Przykładowe widmo impedancyjne dla „świeżego" ogniwa i takiego po 10 cyklach CV zaprezentowano na rysunku 3.38. Widmo było analizowane przy użyciu układu zastępczego (przedstawionego na wstawce rysunku 3.38), który składa się z oporu omowego R_e, trzech szeregowo połączonych elementów R‖CPE oraz elementu Warburga W. Pierwszy element (R_b‖CPE_b) jest przypisany procesom objętościowego transportu wymiany ładunku i jest obserwowany w obszarze wysokich częstotliwości. Drugi z elementów R‖CPE związany jest z procesami powierzchniowej wymiany ładunku (R_{sf}‖CPE_{sf}), które zachodzącą w obszarze średnich częstotliwości. Niższym częstotliwościom (poniżej 100 Hz) odpowiada trzeci element opisujący procesy zachodzące w warstwie podwójnej (Rct‖CPE_{ct}). Element Warburga związany z procesami dyfuzyjnymi (W) jest obserwowany dla częstotliwości najniższych [137,138]. Dla wszystkich mierzonych ogniw, zaobserwowano rezystancja omową (R_e) około 15 Ω. Rezystancja R_{sf} dla świeżych ogniw wahała się między 70 a 150 Ω. Zmienna wartość tej rezystancji zależy od stopnia aglomeracji materiału aktywnego na elektrodzie. Dla *ogniw550* gdzie aglomeracja materiału jest niejednorodna, wartość R_{sf} jest bardziej zróżnicowana niż w przypadku *ogniw650*. Dla

obydwu ogniw, po cyklach CV wartość R_{sf} delikatnie maleje, natomiast pojemność tego procesu wzrasta po cyklach z 4 µF do 6–8 µF.



Rysunek 3.38 Przykładowe wykresy Nyquista *ogniwa550* przed cyklami (zielone trójkąty) i po 10 cyklach (niebieskie kółka). Wstawka przedstawia obwód zastępczy użyty do dopasowania danych gdzie: Re – opór omowy, R_{sf} – rezystancja związana z procesem powierzchniowej wymiany ładunku oraz odpowiadająca jej pojemność C_{sf}, R_b – rezystancja odpowiadająca procesom objętościowego procesu wymiany ładunku i związaną z nią pojemnością C_b, R_{ct} – rezystancja warstwy podwójnej i odpowiadająca jej pojemność C_{dl}, W – element Warburga związany z dyfuzją.

Rezystancja warstwy podwójnej (R_{ct}) dla wszystkich ogniw zarówno przed jak i po cyklach CV, nie zmienia się i ma niemal stałą wartość 250–300 Ω, natomiast odpowiadająca temu procesowi pojemność (C_{dl}) wynosi 2–3 mF. Wartość rezystancji R_b *ogniwa550*, wzrasta niemal dwukrotnie po cyklach CV z około 40 Ω do 80 Ω. Z drugiej strony, w przypadku *ogniwa650*, rezystancja ta zmienia się nieznacznie z 30 Ω do 40 Ω. Pojemność odpowiadająca temu procesowi, dla obydwu ogniw zarówno przed jak i po cyklach CV ma stałą wartość około 0,5 µF. Na podstawie analizy wyników EIS, można wywnioskować, że rozmiar nanostruktur nie ma znaczącego wpływu na otrzymane wartości rezystancji poszczególnych procesów. Jednakże, w sposób znaczący wpływa na stabilność strukturalną nanostruktur (co było widoczne na zdjęciach SEM ogniw po kolejnych cyklach, rysunek 3.33 i 3.34).

Analizując powyższe wyniki można stwierdzić, że *ogniwa650* z nanokryształami o długości około 2–4 µm, charakteryzują się wyższą początkową pojemność rozładowania, lepszą stabilnością cykliczną i mniejszym współczynnikiem CFR, niż *ogniwa550*, gdzie nanokryształy mają długość 500–1500 nm. Badania wskazują, że dłuższe nanostruktury ograniczają proces agregacji materiału aktywnego, który wpływa negatywnie zarówno na

początkową pojemność rozładowania jak i stabilność cykliczną ogniwa [132,139]. Ponadto, niejednorodna agregacja nanostruktur może wpływać na osiągi poszczególnych ogniw (rysunek 3.36 i 3.37). W przypadku dłuższych nanostruktur, interkalacja drugiego jonu litu jest ograniczona, a faza δ całkowicie przemienia się w fazę γ bez reakcji nieodwracalnych o wolniejszej kinetyce [131,140], co w efekcie zwiększa stabilność strukturalną materiału. W literaturze można spotkać się z twierdzeniem, że właściwości elektrochemiczne nanostruktur silnie zależą od rozmiaru cząstek: im mniejszy rozmiar cząstki, tym mniejsza polaryzacja i wyższa pojemność ogniwa [140]. Jednakże stwierdzenie to jest słuszne dla indywidualnych i odseparowanych nanokryształów. Nie uwzględnia natomiast faktu, że jednowymiarowe nanostruktury mają tendencję do aglomeracji, która może wpływać na osiągi baterii litowo jonowych. Z zaprezentowanych powyżej badań jasno wynika, że zdanie to powinno być uzupełnione o informacje na temat minimalnej długości nanostruktur, która w sposób efektywny będzie zapobiegała procesowi aglomeracji, a co za tym idzie pogorszeniu osiągów ogniwa.

Podsumowując, nanopręty α-V_2O_5 otrzymane w temperaturze 650°C mogą znaleźć zastosowanie w nowej generacji bateriach Li-ion. Ponadto, ogniwa z tymi nanostrukturami cechują się lepszą stabilnością cykliczną przy dużych wartościach prądu rozładowania (rzędu 2C, 5C), niż większość podobnych struktur prezentowanych w literaturze.

3.2 Wyniki badań i dyskusja właściwości nanostruktur V_2O_5 na cienkich warstwach

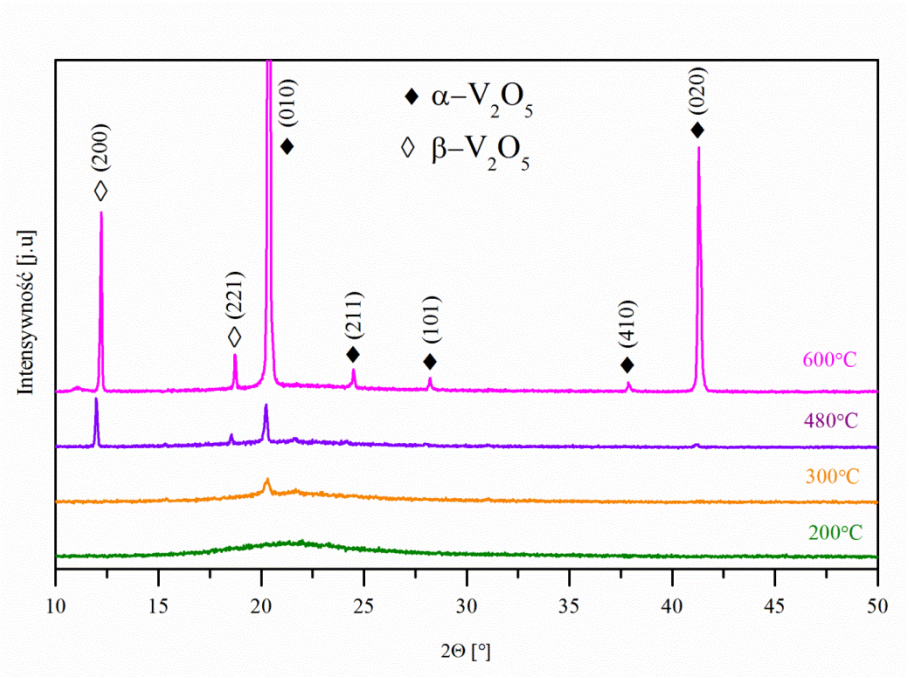
W niniejszym rozdziale zaprezentowano wyniki badań strukturalnych cienkich warstw V_2O_5 osadzonych na podłożach szklanych oraz krzemowych, a także wpływ strukturyzacji powierzchni nośnika na wzrost nanostruktur. Ponadto przedstawiono wyniki badań właściwości mechanicznych pojedynczych kryształów α-V_2O_5 na podłożach krzemowych. Część omawianych rezultatów badań opublikowano w czasopiśmie z listy JCR [104].

3.2.1 Badania strukturalne

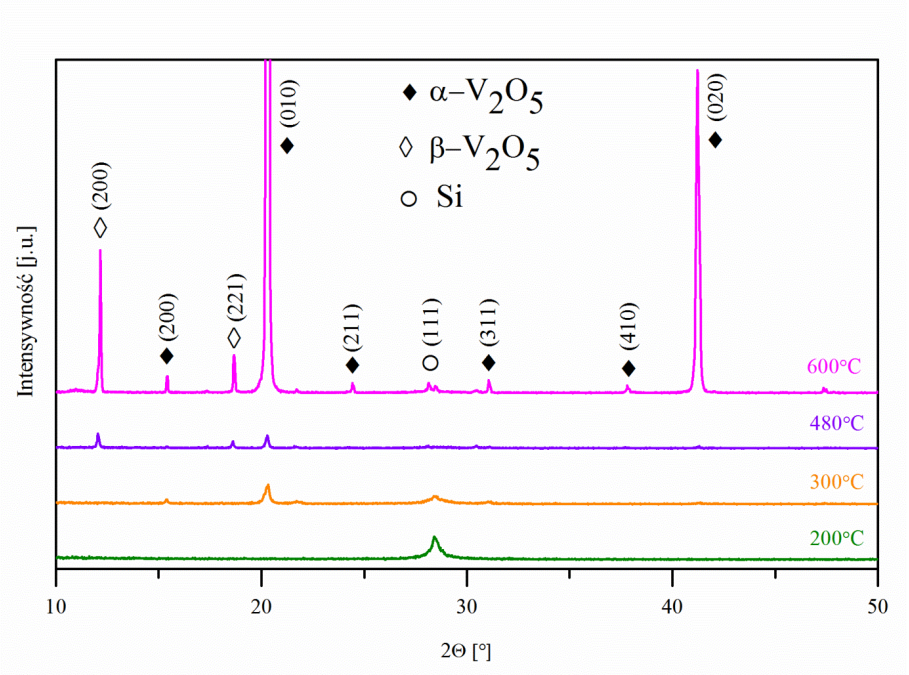
Celem badań strukturalnych było określenie otrzymanych faz krystalicznych obecnych w próbkach (XRD), a także zmian morfologii otrzymanych nanostruktur w zależności od temperatury wygrzewania (SEM).

3.2.1.1 Dyfraktometria rentgenowska

Obecność faz krystalicznych w otrzymanych próbkach cienkowarstwowych zidentyfikowano metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Badania wykazały, że niezależnie od użytego podłoża, warstwa referencyjna (nie poddawana wygrzewaniu) oraz warstwy wygrzewane w zakresie 100–250°C są amorficzne. Jedyne widoczne refleksy pochodzą od użytych podłoży. Dla warstw osadzanych na szkle kwarcowym jest to szeroki refleks położony w zakresie kątów 20–40° (2Θ). Natomiast w przypadku warstw osadzonych na krzemie jest to refleks pochodzący od płaszczyzny krystalograficznej (111). Na rysunkach 3.30 i 3.40 zestawiono wybrane dyfraktogramy z omawianego zakresu temperatur, odpowiednio dla warstw osadzonych na podłożach ze szkła kwarcowego oraz krzemowych. W zakresie temperatur 250–300°C rozpoczyna się proces krystalizacji i jedyną krystaliczną fazą widoczną w próbkach cienkowarstwowych jest faza α-V_2O_5. Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania do 480°C, na widmach XRD obu podłoży pojawią się wyraźne refleksy położone przy kątach około 12,00° i 18,75° (2Θ), które wskazują na krystalizację fazy β-V_2O_5 [70,74,114]. Wraz ze wzrostem temperatury do 600°C, refleksy poszczególnych faz V_2O_5 są bardziej wyraźne. Niezależnie od użytego podłoża, najbardziej intensywny refleks pochodzi od płaszczyzny (010) dla fazy α-V_2O_5 co wskazuje, że następuje częściowa orientacja krystalograficzna struktur znajdujących się w warstwach. W oparciu o bazę danych JCPDS, refleksy fazy α-V_2O_5 wszystkich krystalicznych warstw widoczne na dyfraktogramach, pasują do karty JCPDS nr 01–089–0611, która odpowiada strukturze rombowej z grupą przestrzenną Pmn21 (Nr 31). Natomiast refleksy fazy β-V_2O_5 odpowiadają karcie JCPDS nr 45–1074, dla której nie zaprezentowano modelu strukturalnego. Taką próbę podjął Filonenko [73] wraz ze współpracownikami. Opracowali oni model struktury fazy β-V_2O_5 otrzymanej w warunkach wysokiego ciśnienia (6,0 GPa). Badania wykazały, że jest to struktura jednoskośna z grupą przestrzenną $P2_1/m$. Fazy tej nie zaobserwowano na dyfraktogramach nanostruktur V_2O_5 w formie objętościowej ponieważ jest ona metastabilna i może przejść w fazę α. Jednakże w przypadku cienkich warstw, podłoże (krzem lub szkło kwarcowe) wspiera tworzenie się izolowanych jednostek VO_x z jednym podwójnym wiązaniem i trzema wiązaniami mostkowymi V–O–Si [59]. Interakcja pomiędzy powierzchnią podłoża a cienką warstwą stabilizuje strukturę i zapobiega transformacji fazy β-V_2O_5 w α-V_2O_5.



Rysunek 3.39 Wybrane widma dyfrakcyjne próbek cienkowarstwowych osadzonych na podłożach szklanych otrzymanych w atmosferze N_2O_2 w zakresie temperatur wygrzewania 100–650°C.



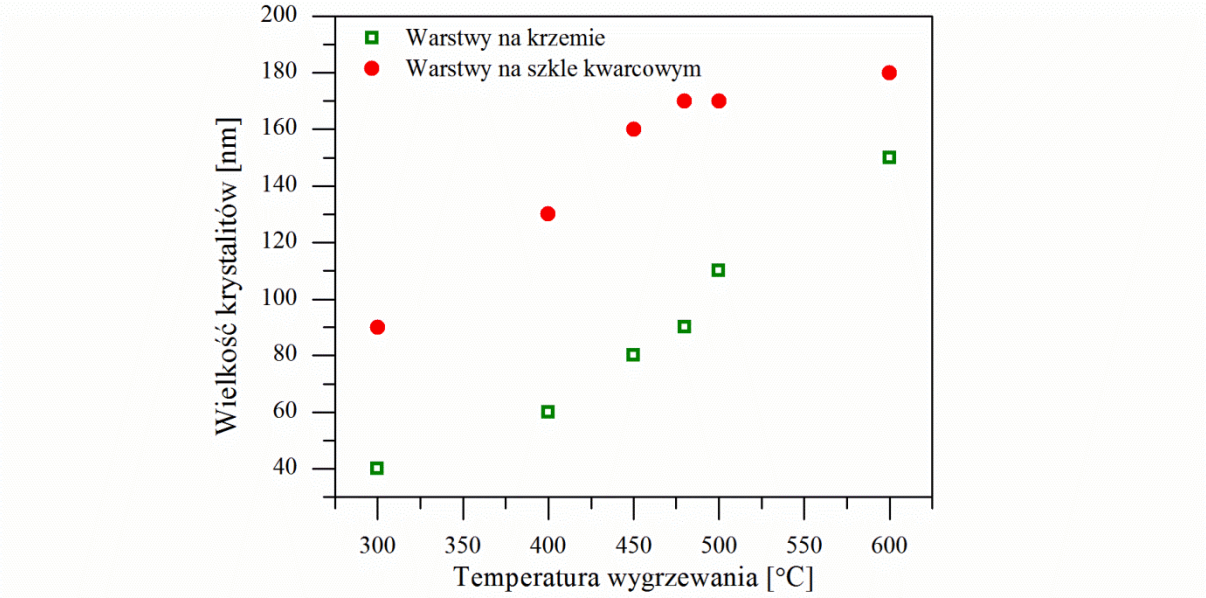
Rysunek 3.40 Wybrane widma dyfrakcyjne próbek cienkowarstwowych osadzonych na podłożach Si (111) otrzymanych w atmosferze N_2O_2 w zakresie temperatur wygrzewania 100–650°C.

Na podstawienie równania Scherrera wyznaczono rozmiar krystalitów w próbkach cienkowarstwowych, otrzymanych w zakresie temperatur 300–600°C. Do obliczeń wybrano maksima dyfrakcyjne, pochodzące od refleksów fazy α-V_2O_5 położonych przy kątach 15,41°, 31,07°, 20,29° oraz 41,21° odpowiadające płaszczyznom (200), (311), (010) oraz (020).

W przypadku fazy β-V_2O_5, nie można zastosować równania Scherrera ponieważ refleksy te są bardzo wąskie i średni rozmiar krystalitów przekracza 1μm. Otrzymane wyniki uśrednionej wartości wielkości krystalitów w zależności od rodzaju podłoża próbek cienkowarstwowych zestawiono w tabeli 3.9. Graficzne przedstawienie wzrostu wielkości krystalitów w zależności od temperatury wygrzewania i rodzaju podłoża przedstawiono na rysunku 3.41.

Tabela 3.9 Zestawienie uśrednionej wielkości krystalitów w próbkach cienkowarstwowych w zależności od użytego podłoża i temperatury wygrzewania.

Rodzaj podłoża	Temperatura wygrzewania [°C]					
	300	400	450	480	500	600
	Średni rozmiar krystalitów ± 10% [nm]					
Szkło kwarcowe	90	130	160	170	170	180
Krzem	40	60	80	90	110	150



Rysunek 3.41 Rozmiar krystalitów fazy α-V_2O_5 w próbkach cienkowarstwowych w zależności od rodzaju użytego podłoża i temperatury wygrzewania.

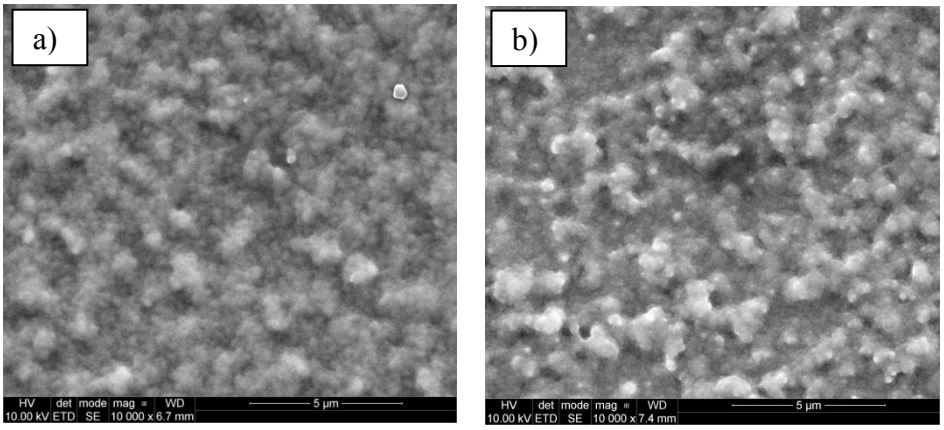
W temperaturze 300°C rozmiar krystalitów w próbkach cienkowarstwowych osadzonych na szkle kwarcowym wynosi 90 nm i zwiększa się stopniowo do 180 nm w temperaturze 600°C. W przypadku warstw osadzonych na krzemie, rozmiar krystalitów niemal we wszystkich temperaturach jest dwukrotnie mniejszy.

Na podstawie rezultatów badań uzyskanymi metodą dyfrakcji rentgenowskiej uznano, że w przypadku próbek cienkowarstwowych, najbardziej optymalna do uzyskania krystalicznej fazy α-V_2O_5 jest temperatura 600°C. W tej temperaturze otrzymano krystaliczny produkt, o czym świadczą intensywne refleksy pochodzące od fazy pentatlenku diwanadu .

3.2.1.2 Skaningowa mikroskopia elektronowa

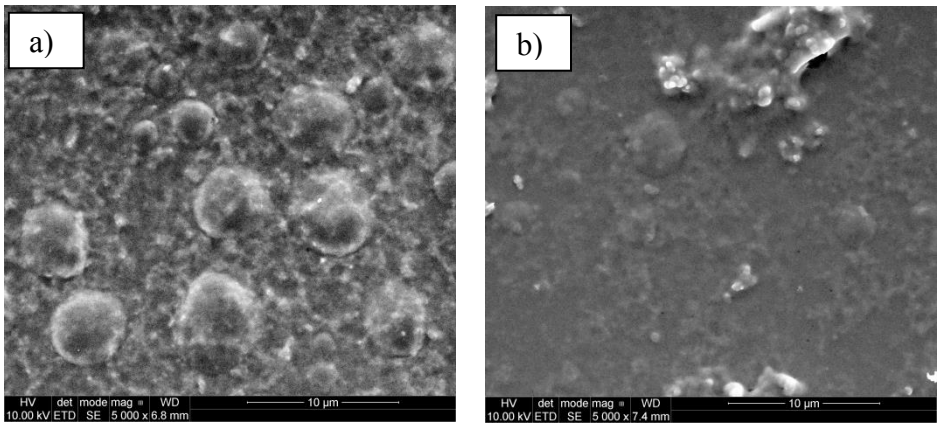
Morfologię otrzymanych struktur w próbkach cienkowarstwowych, zobrazowano skaningowym mikroskopem elektronowym. Metodę wyznaczania wielkości otrzymanych struktur podawanych w niniejszym rozdziale opisano w rozdziale 2.1.4.

Na obrazach SEM próbek cienkowarstwowych wygrzewanych w zakresie temperatur 100–250°C, niezależnie od użytego podłoża, zaobserwowano porowatą strukturę, typową dla materiałów kserożelowych. Na rysunku 3.42 przedstawiono przykładowe obrazy SEM warstw wygrzewanych w temperaturze 200°C.

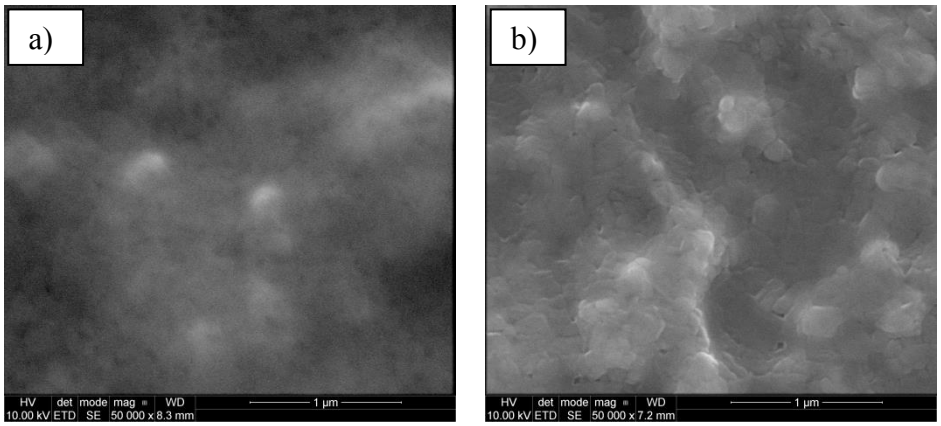


Rysunek 3.42 Obrazy SEM próbek cienkowarstwowych osadzonych na a) szkle kwarcowym i b) krzemie wygrzewanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze 200°C.

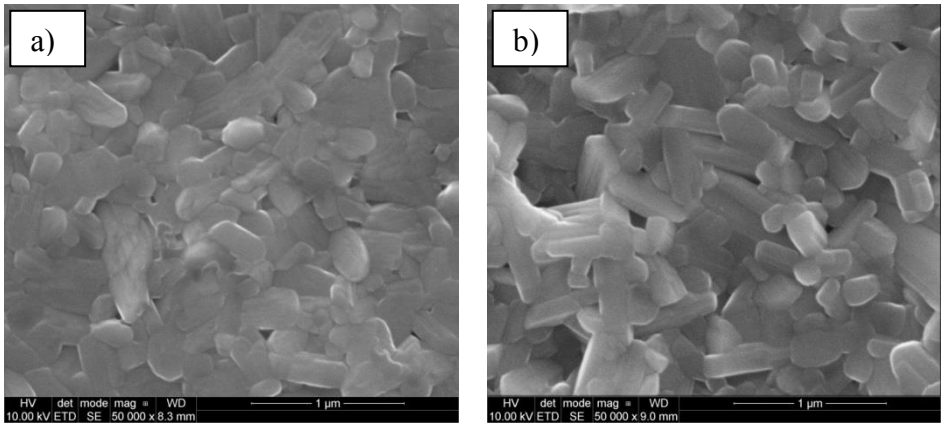
Na podstawie badań skaningowym mikroskopem elektronowym nie można jednoznacznie określić czy wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania z 100°C do 250°C zmienia się rozmiar porów. Jednakże warstwy otrzymane w tym zakresie temperatur są ciągłe bez widocznych pęknięć. W próbkach wygrzewanych w temperaturze 300°C, zaobserwowano zmianę morfologii. Wiąże się ona z procesem krystalizacji α-V_2O_5, który rozpoczyna się w zakresie temperatur 250–300°C (rozdział 3.2.1.1). Rysunek 3.43 przedstawia obrazy SEM próbek cienkowarstwowych wygrzewanych w tej temperaturze. Zarówno w przypadku warstw osadzonych na szkle kwarcowym oraz na krzemie można zauważyć okrągłe struktury w otoczeniu struktury kserożelowej. Ich rozmiar nie zależy od rodzaju użytego podłoża i waha się między 0,5 µm a 5 µm.



Rysunek 3.43 Obrazy SEM próbek cienkowarstwowych osadzonych na a) szkle kwarcowym i b) krzemie wygrzewanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze w 300°C.



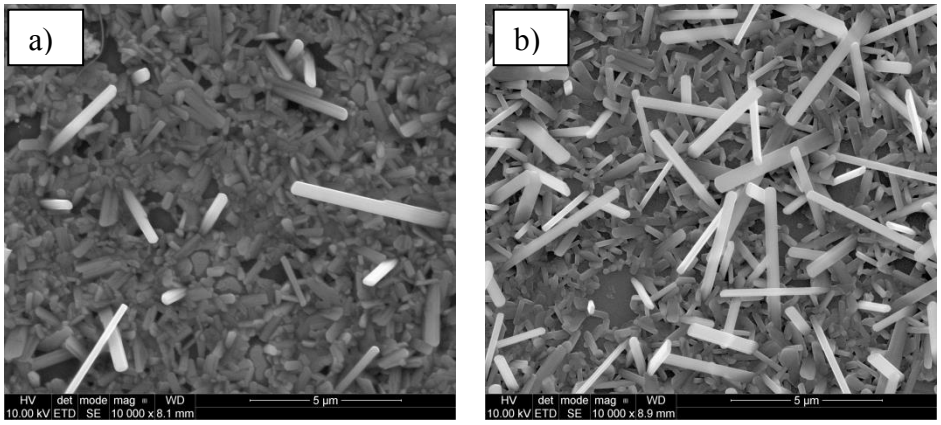
Rysunek 3.44 Obrazy SEM próbek cienkowarstwowych osadzonych na a) szkle kwarcowym i b) krzemie wygrzewanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze w 400°C.



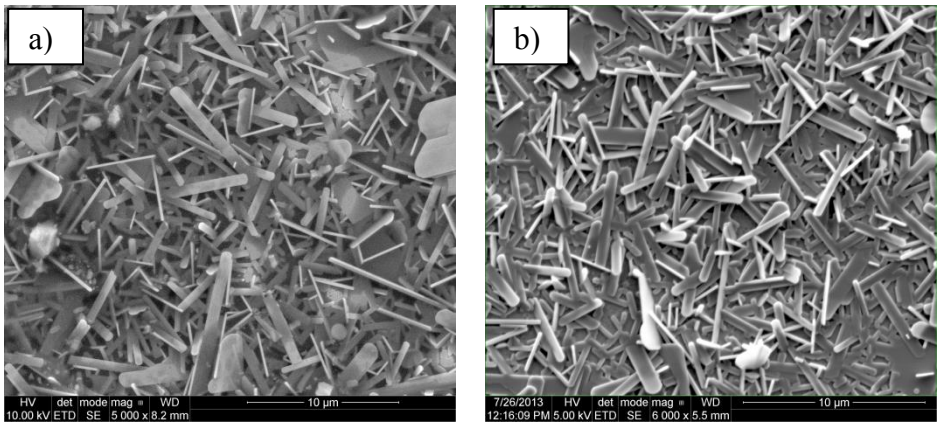
Rysunek 3.45 Obrazy SEM próbek cienkowarstwowych osadzonych na a) szkle kwarcowym i b) krzemie wygrzewanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze w 450°C.

W wyniku wygrzewania w temperaturze 400°C, w strukturze kserożelowej widoczne są obłe krystality o nieregularnych kształtach (rysunek 3.44), układające się w warstwy. Ich rozmiar waha się między 100–220 nm. W przypadku warstwy osadzonej na szkle kwarcowym,

struktury te są słabiej widoczne, jednak ich rozmiar jest podobny (tak samo jak w przypadku struktur otrzymanych w temperaturze 300°C). Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania do 450°C, w warstwach na obydwu podłożach pojawiają się wydłużone nanostruktury o długości 200–600 nm, szerokości 100–200 nm i grubości około 200 nm. Część struktur jest ze sobą połączonych (rysunek 3.45). Rysunek 3.46 przedstawia morfologię próbek cienkowarstwowych wygrzewanych w temperaturze 480°C. Można zauważyć znaczący wzrost długości kryształów, przy czym ich wymiary są zróżnicowane. Wymiary kryształów na obydwu podłożach wynoszą odpowiednio: długość 1–6 μm, szerokość 200–700 nm, grubość 100–200 nm i można nazwać je nanopręta mi.



Rysunek 3.46 Obrazy SEM próbek cienkowarstwowych osadzonych na a) szkle kwarcowym i b) krzemie wygrzewanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze w 480°C.



Rysunek 3.47 Obrazy SEM próbek cienkowarstwowych osadzonych na a) szkle kwarcowym i b) krzemie wygrzewanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze w 600°C.

W próbkach wygrzewanych w temperaturze 600°C, zaobserwowano większe nanopręty (rysunek 3.47). W przypadku nanostruktur na szkle kwarcowym otrzymano mieszaninę nanoprętów o nieregularnych kształtach. Ich średnie wymiary wynoszą odpowiednio: długość 3–10 µm, szerokość 0,6–2,5 µm, grubość 100–200 nm. Natomiast, nanopręty otrzymane na

podłożach krzemowych mają bardziej jednolity kształt. Ich wymiary wynoszą odpowiednio: długość 3–5 μm, szerokość 500–1000 nm, grubość 100–200 nm. W tabeli 3.10 zestawiono rozmiary i kształty kryształów V_2O_5 w zależności od rodzaju użytego podłoża i temperatury wygrzewania.

Tabela 3.10 Zestawienie rozmiarów i kształtów kryształów V_2O_5 w zależności od temperatury wygrzewania i rodzaju użytego podłoża.

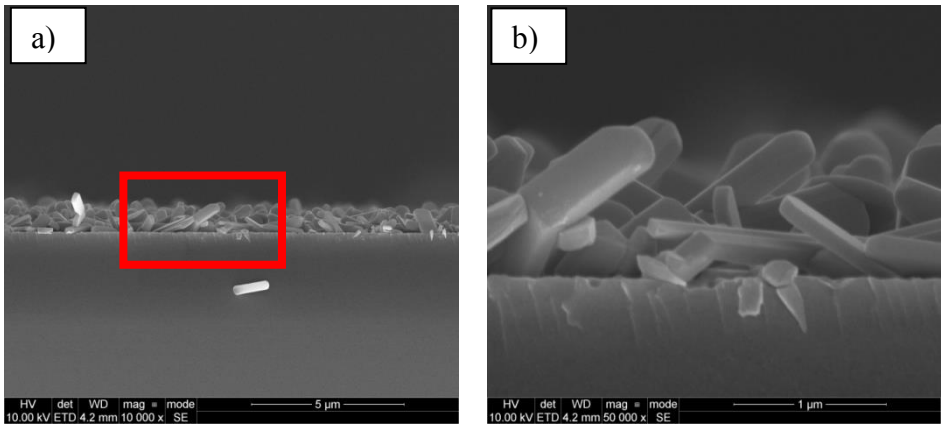
Temp. [°C]	Podłoże	Kształt struktur	Rozmiar struktur		
			l [μm]	*w* [nm]	*t* [nm]
300	szklane krzemowe	Okrągłe	0,5–5		
400	szklane krzemowe	Obłe o nieregularnym kształcie	0,1–0,22		
450	szklane krzemowe	Wydłużony, struktura warstwowa	0,2–0,6	100–200	~200
480	szklane krzemowe	Wydłużony, struktura warstwowa + nanopręty	1–6	200–700	100–200
600	szklane	Mieszanina: struktury o nieregularnym kształcie + nanopręty	3–10	0,6–2,5	100–200
	krzemowe	Nanopręty	3–5	500–1000	100–200

Skróty stosowane w tabeli: *l* – długość/średnica; w – szerokość; *t* – grubość.

Porównując rozmiar krystalitów wyznaczony na podstawie równania Scherrera (XRD) i obrazów mikroskopowych można zauważyć, że wielkości struktur, otrzymanych w temperaturze 300°C i 400°C znacząco się różnią. Może to wynikać z faktu, że struktury te składają się z mniejszych krystalitów, których nie widać na uzyskanych obrazach SEM, a które uwzględnione są w równaniu. Także w przypadku kryształów otrzymanych w wyższych temperaturach, nawet po uśrednieniu wszystkich wymiarów rozbieżności są znaczące. Wynikają one jednak ze sposobu analizy w obu metodach jak to przedstawiono w rozdziale 3.1.1.4.

Rysunek 3.48 przedstawia obrazy SEM przełomu próbki cienkowarstwowej osadzonej na krzemie i wygrzewanej w temperaturze 600°C. Większa część nanoprętów jest ułożona pod

kątem około 45° względem podłoża. Sugeruje to, że w przypadku nanoprętów otrzymanych na podłożach krzemowych, można mówić o pewnym ukierunkowaniu wzrostu nanostruktur. Takie ułożenie nanokryształów tłumaczy dominację na dyfraktogramach refleksu pochodzącego od płaszczyzny (010) próbek cienkowarstwowych wygrzewanych w tej temperaturze. Porównując morfologię nanostruktur otrzymanych w próbkach cienkowarstwowych i w materiale objętościowym, można zauważyć pewne podobieństwa. W obydwu przypadkach w temperaturze 600°C otrzymano nanopręty, z tą różnicą, że te w materiale objętościowym są mniejsze (długość 1,5–3 μm, szerokość 500–1000 nm i grubość 150–300 nm).



Rysunek 3.48 Obrazy SEM przełomu próbki cienkowarstwowej osadzonej na krzemie i wygrzewanej w atmosferze N_2O_2 w temperaturze 600°C. Kolorem czerwonym zaznaczono obszar, dla którego uzyskano zdjęcie o większym powiększeniu.

Podsumowując, mechanizm wzrostu nanoprętów w próbkach cienkowarstwowych jest taki sam jak w przypadku wzrostu nanostruktur α-V_2O_5 w materiale objętościowym. W obu przypadkach istotną rolę we wzroście nanoprętów V_2O_5 odgrywa dyfuzja powierzchniowa. Obecność podłoża stabilizuje metastabilną fazę β-V_2O_5. Ponadto, podłoże ma znaczący wpływ na rozmiar uzyskanych nanoprętów, te otrzymane na szkle kwarcowym są średnio 2–4 razy dłuższe i szersze od tych uzyskanych na krzemie. Może to wynikać z faktu, że występujące na powierzchni SiO_2 jednostki VO_x tworzą krystality pentatlenku diwanadu, które mają tendencję do aglomeracji. Jest to spowodowane dużą mobilnością tlenku wanadu na powierzchni SiO_2, która wynika zarówno z niskiej wartości temperatury Tammanna (temperatura, w której dany układ wykazuje zwiększoną ruchliwość, około 60% temperatury topnienia) pentatlenku diwanadu jak i słabej stabilizacji jednostek VO_x na powierzchni nośnika [141–143].

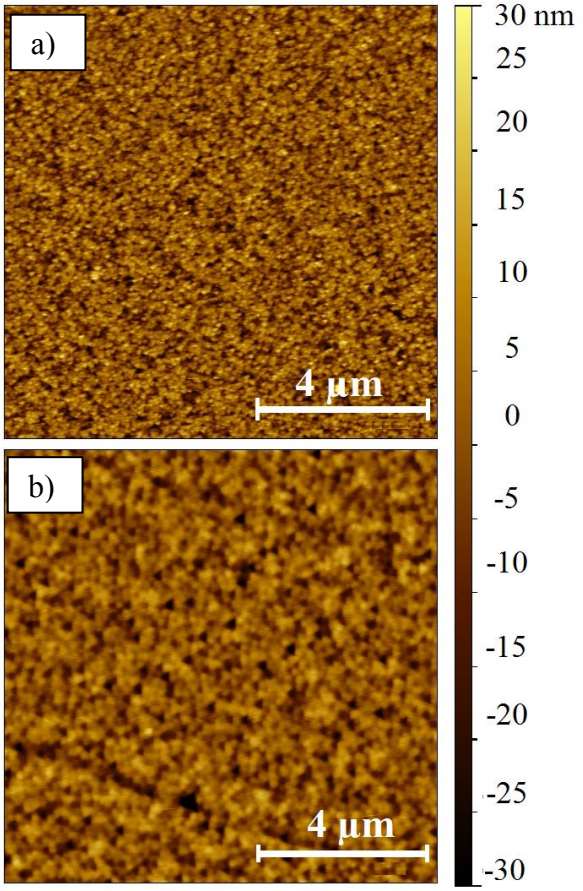
3.2.2 Ukierunkowany wzrost nanostruktur V_2O_5 na trawionych podłożach krzemowych

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań dotyczących wpływu strukturyzacji powierzchni podłoża na kierunek wzrostu nanostruktur V_2O_5. W tym celu podłoża krzemowe o orientacji (111) poddano trawieniu izotropowemu. Zmianę chropowatości powierzchni względem czasu trawienia zmierzono mikroskopem sił atomowych. Jako parametr opisujący wybrano średnie kwadratowe odchylenie powierzchni – S_q. Wielkość tą określa się względem powierzchni odniesienia jako odchylenie standardowe wysokości nierówności powierzchni.

Na rysunku 3.49 przedstawiono przykładowe obrazy AFM powierzchni podłoży uzyskanych w wyniku trawienia izotropowego.

Tabela 3.11 Parametr S_q w zależności od czasu trawienia podłoża.

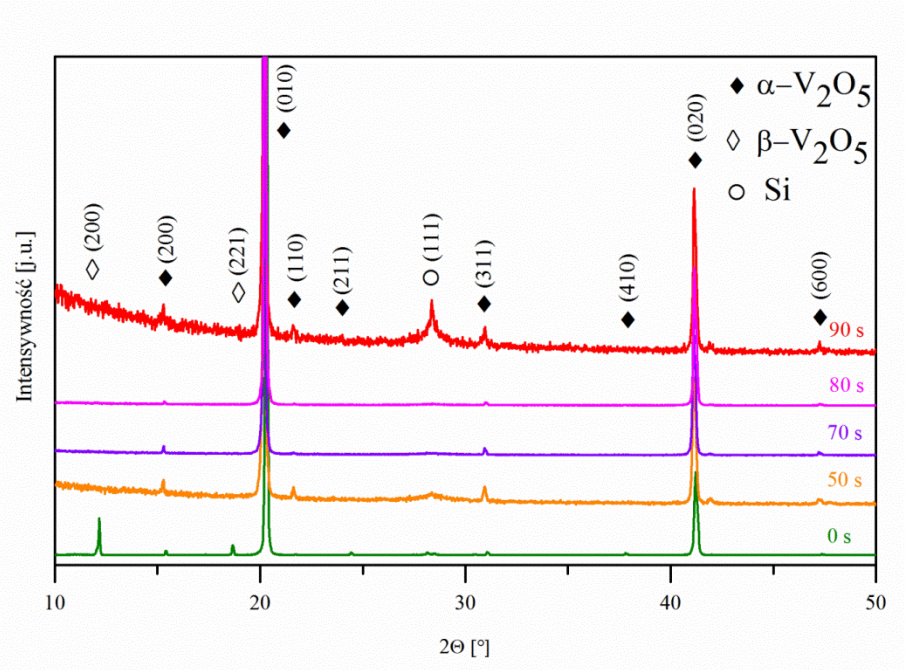
Czas trawienia [s]	S_q [nm]
0	0,8
20	5,1
30	6,7
40	7,0
50	7,4
60	7,8
70	8,1
80	8,5
90	7,6



Rysunek 3.49 Obrazy AFM powierzchni podłoży krzemowych po trawieniu w czasie a) 20 s b) 80 s.

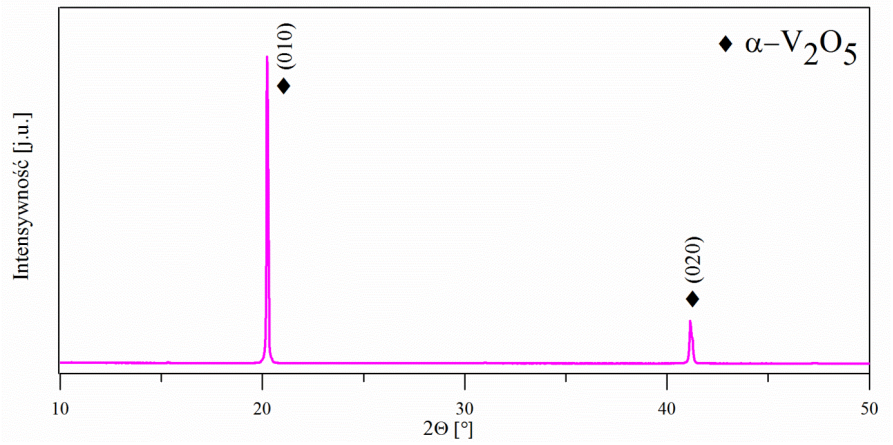
W tabeli 3.11 zestawiono wielkość parametru S_q w zależności od czasu trawienia podłoży krzemowych. Wraz ze wzrostem czasu trawienia, zwiększa się chropowatość powierzchni z 5,1 (20 sekund) do 8,5 (80 sekund). Dalszy wzrost czasu trawienia, prowadzi do zmniejszenia się chropowatości.

Na tak przygotowane podłoża nanoszono warstwy, a następnie wygrzewano w 600°C, ponieważ jak wykazały poprzednie badania (rozdziały 3.2.1 i 3.2.2.) ta temperatura jest najbardziej optymalna do otrzymywania nanoprętów pentatlenku diwanadu. Rysunek 3.50 przedstawia wybrane dyfraktogramy próbek cienkowarstwowych osadzonych na podłożach krzemowych, trawionych w różnym czasie.



Rysunek 3.50 Dyfraktogramy próbek cienkowarstwowych naniesionych na trawione podłoża krzemowe i wygrzewane w temperaturze 600°C.

Na dyfraktogramie próbki referencyjnej (podłoże nie poddawane trawieniu) widoczne są refleksy pochodzące od krystalicznej fazy α-V_2O_5 (JCPDS nr 089–0611) oraz β-V_2O_5 (JCPDS nr 45–1074), z dominacją dwóch refleksów fazy α, od płaszczyzn (010) i (020).



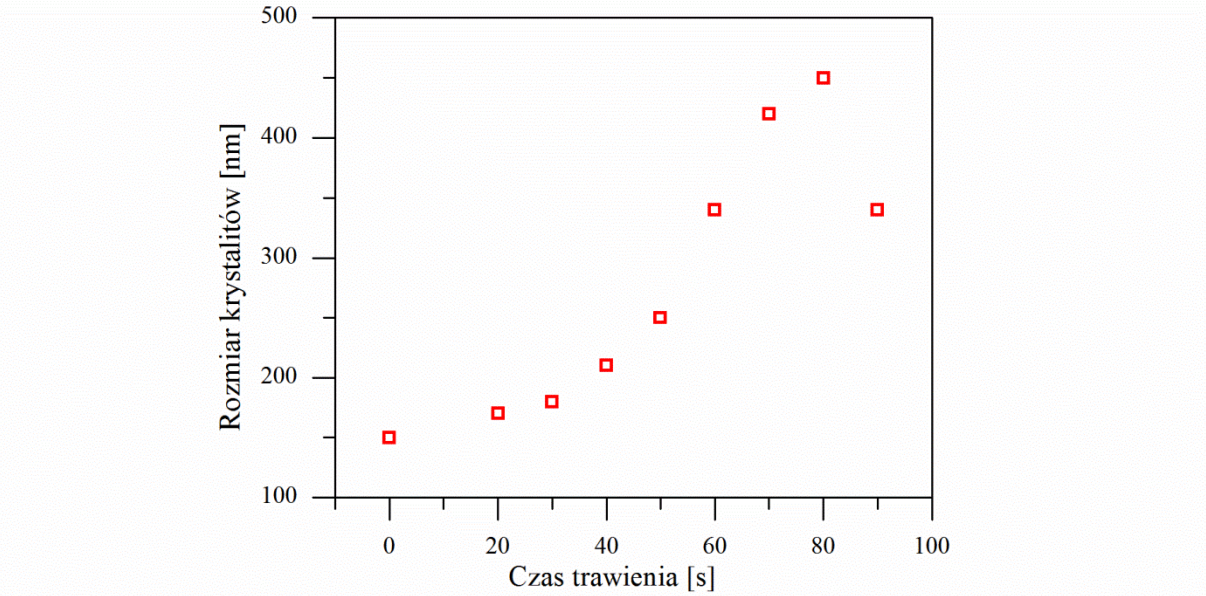
Rysunek 3.51 Dyfraktogram próbki cienkowarstwowej naniesionej na podłoże krzemowe trawione w czasie 80 sekund i wygrzewanej w temperaturze 600°C.

W przypadku próbek cienkowarstwowych osadzonych na trawionych podłożach krzemowych, nie zaobserwowano refleksów pochodzących od fazy β-V_2O_5. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem chropowatości powierzchni (czas trawienia 20–80 sekund), zmniejsza się intensywność pozostałych refleksów fazy α-V_2O_5, oprócz dwóch dominujących płaszczyzn (010) i (020). Rysunek 3.51 przedstawia dyfraktogram próbki cienkowarstwowej osadzonej na podłożu o największej chropowatości powierzchni (trawionej w czasie 80 sekund). Na widmie dominują refleksy tylko od dwóch płaszczyzn, co świadczy, że następuje częściowa orientacja krystalograficzna struktur pentatlenku diwanadu.

Na podstawienie równania Scherrera wyznaczono rozmiar krystalitów próbek cienkowarstwowych w zależności od czasu trawienia podłoża. Do obliczeń wybrano maksima dyfrakcyjne, pochodzące od refleksów fazy α-V_2O_5 położonych przy kątach 20,29° oraz 41,21° odpowiadające płaszczyznom (010) oraz (020). Uśrednioną wartość wielkości krystalitów zestawiono w tabeli 3.12. Graficzne przedstawienie wielkości krystalitów przedstawiono na rysunku 3.52.

Tabela 3.12 Rozmiar krystalitów α-V_2O_5 w próbkach cienkowarstwowych w zależności od czasu trawienia podłoży krzemowych.

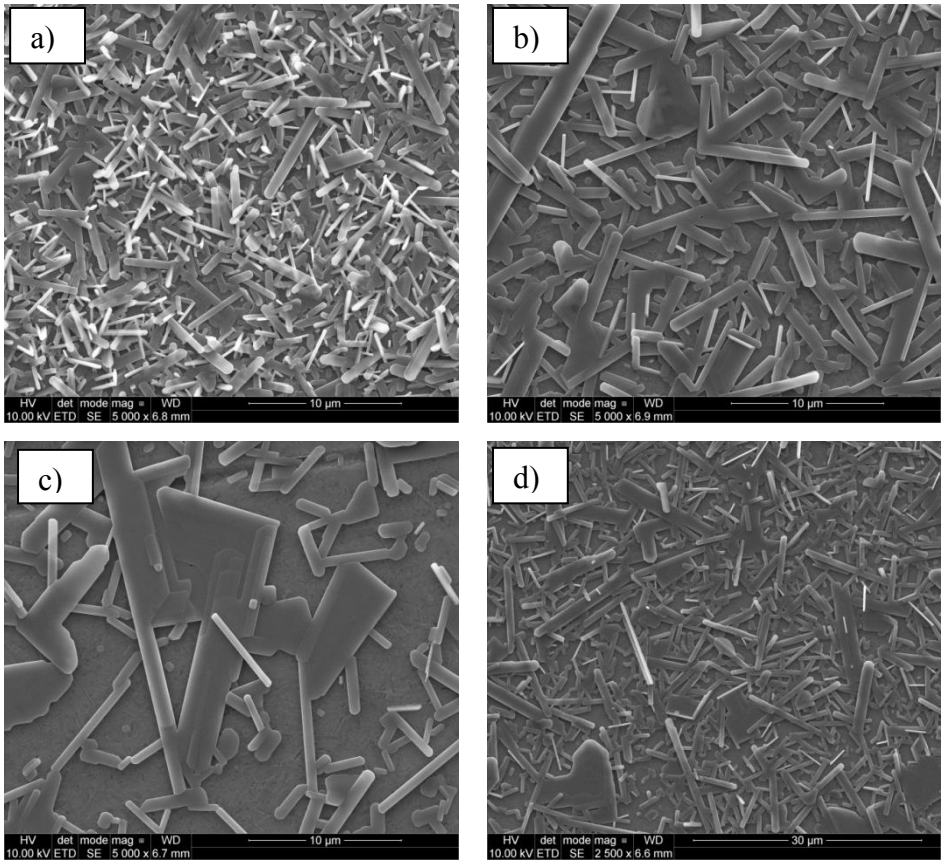
Czas trawienia [s]								
0	20	30	40	50	60	70	80	90
Średni rozmiar krystalitów ± 10% [nm]								
150	170	180	210	250	340	420	450	340



Rysunek 3.52 Rozmiar krystalitów α-V_2O_5 w próbkach cienkowarstwowych w zależności od czasu trawienia podłoży krzemowych.

Wraz ze wzrostem czasu trawienia, rozmiar krystalitów zwiększa się z 150 nm dla podłoża nie poddawanego trawieniu do 450 nm dla podłoża trawionego w czasie 80 sekund, a następnie maleje do 340 nm dla podłoży trawionych w czasie 90 sekund. Spadek ten jest związany ze zmniejszeniem się chropowatości powierzchni wraz z wydłużeniem czasu trawienia, jak to pokazano w tabeli 3.11.

Morfologię otrzymanych nanostruktur w zależności do czasu trawienia podłoży zobrazowano skaningowym mikroskopem elektronowym.



Rysunek 3.53 Obrazy SEM próbek cienkowarstwowych osadzonych na podłożach krzemowych, trawionych w czasie a) 50 s b) 70 s c) 80 s i d) 90 s.

Rysunek 3.53 przedstawia przykładowe obrazy SEM próbek cienkowarstwowych osadzonych na trawionych podłożach krzemowych, wygrzewanych w temperaturze 600°C. Można zauważyć, że kryształy α-V_2O_5 układają się poziomo względem podłoża. Największe kryształy uzyskano na podłożu trawionym w czasie 80 sekund, a więc o największej chropowatości. Na podstawie wyników XRD można stwierdzić, że kryształy mają preferowaną orientację krystalograficzną wzdłuż kierunku [010].

Podsumowując, w przypadku wzrostu nanostruktur pentatlenku diwanadu w cienkich warstwach, istotną rolę odgrywa nie tylko rodzaj użytego podłoża, ale także stan powierzchni

nośnika. Dla warstw osadzonych na podłożach krzemowych otrzymano mniejsze nanostruktury niż dla warstw na szkle kwarcowym. Jednakże, gdy warstwy osadzono na chropowatych podłożach krzemowych, otrzymano największe kryształy. Można zatem stwierdzić, że chropowatość powierzchni odgrywa istotną rolę w procesie dyfuzji powierzchniowej odpowiedzialnej za wzrost nanokryształów pentatlenku diwanadu, co związane jest ze wzrostem efektywnej powierzchni podłoża.

3.2.3 Właściwości mechaniczne

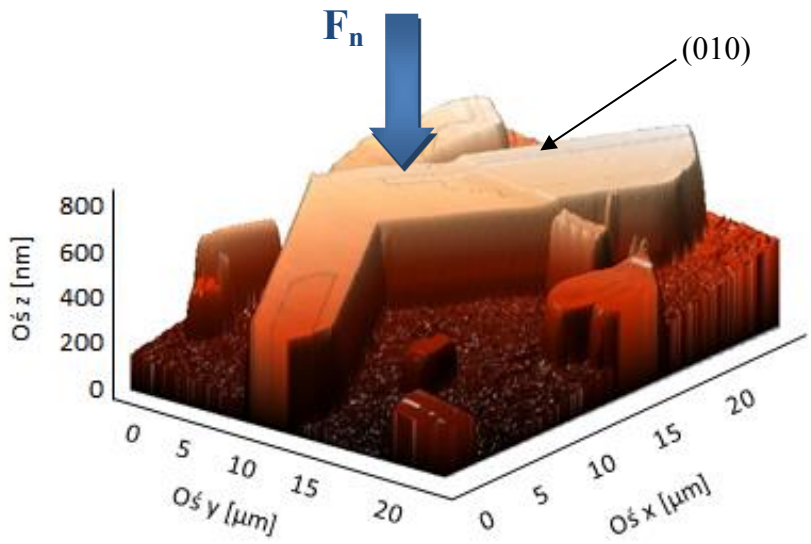
Jak już wspomniano w rozdziale 1.2.1, moduł sprężystości pojedynczego kryształu α-V_2O_5 jest wysoce anizotropowy, a jego wartość znacząco się różni dla poszczególnych płaszczyzn. Dlatego też w celu potwierdzenia wzdłuż jakiego kierunku krystalograficznego przyrasta grubość kryształów α-V_2O_5 na trawionych podłożach krzemowych, zbadano wartości modułu sprężystości ich powierzchni. Analizę właściwości mechanicznych przeprowadzono na podstawie wyników eksperymentalnych w dedykowanym programie Identation (CSM Instruments) przy użyciu metody Olivera i Pharra [144]. Metoda ta umożliwia obliczenie modułu sprężystości badanego materiału bezpośrednio z powstałej krzywej obciążania. W obliczeniach zastosowano zredukowany modułu sprężystości (E_{IT}^*), który uwzględnia fakt, że przemieszczenia sprężyste zachodzą zarówno dla wgłębnika jak i badanego materiału. Instrumentalny moduł Younga badanego materiału, E_{IT}, wyznaczono z zależności:

$$E_{IT} = \frac{(1-\nu^2)}{\frac{1}{E_{IT}^*} - \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}} \tag{3.8}$$

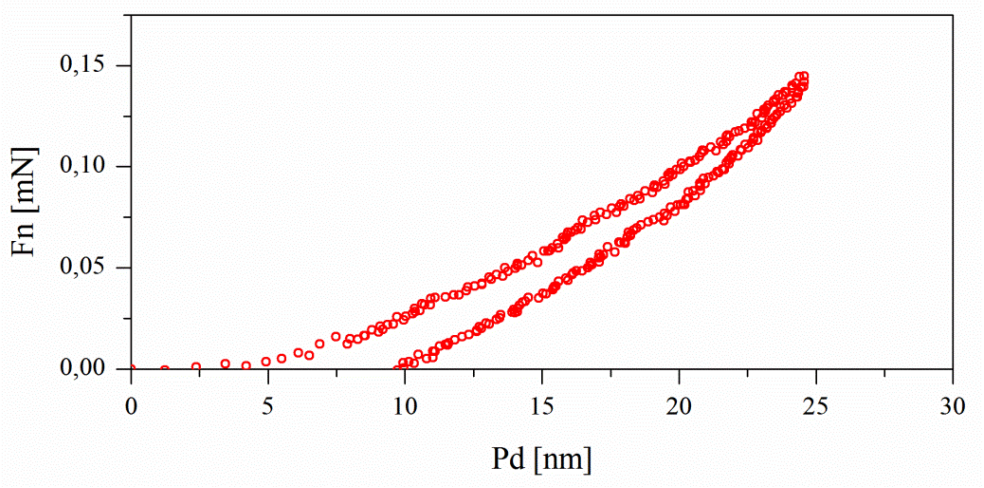
Gdzie:
E_{IT} – instrumentalny moduł Younga badanego materiału;
E_i – moduł Younga materiału wgłębnika (dla diamentu 1141 GPa);
ν – współczynnik Poissona badanego materiału (dla α-V_2O_5 = 0,24 [31]);
ν_i – współczynnik Poissona materiału wgłębnika (dla diamentu = 0,07);
E_{IT}^* – zredukowany moduł sprężystości równy $E_{IT}^* = \frac{\sqrt{\pi}\cdot S}{2\sqrt{A_p}}$;
S – sztywność kontaktowa (tangens kąta nachylenia krzywej odciążania);
A_p – powierzchnia kontaktu przy uwzględnieniu odkształcenia trwałego.

Średnią grubość pojedynczych kryształów α-V_2O_5, oszacowano na podstawie badań przeprowadzonych mikroskopem sił atomowych (rysunek 3.54). Wynosiła ona około 650 nm. Z tego też względu, maksymalne zagłębienie podczas pomiaru mogło wynosić 65 nm. W trakcie badań nacisk nie przekraczał 3,2 mN. W zależności od zastosowanego obciążenia

uzyskiwano wgłębienia od 25 nm (siła nacisku 0,14 mN) do 63 nm (siła nacisku 3,2 mN). Rysunek 3.55 przedstawia przykładową krzywą zależności siły i przemieszenia (Fn/Pd), uzyskaną dla maksymalnego zagłębienia 25 nm. Krzywa ta, odpowiada plastyczno-elastycznemu odkształceniu. Na podstawie otrzymanych danych wyznaczono instrumentalny moduł Younga E_{IT}.



Rysunek 3.54 Obraz AFM 3D nanokryształu α-V_2O_5. Niebieską strzałką oznaczono kierunek przykładanej siły oraz badaną płaszczyznę kryształu, podczas nanowgłębnikowania.



Rysunek 3.55 Przykładowa krzywa zależności siły i przemieszenia (Fn/Pd) dla nanokryształu α-V_2O_5 dla zagłębienia 25 nm.

W tabeli 3.13 zestawiono średnią wartość moduły Younga otrzymaną dla badanych kryształów z danymi literaturowymi moduły Younga poszczególnych płaszczyzn.

Tabela 3.13 Porównanie modułu Younga z danymi literaturowymi.

Dane literaturowe				Dane eksp.
Płaszczyzna kryst.	(100)	(010)	(001)	(010)
Moduł Younga [GPa]	79,4±3,2 [31]	220±6 [32]	129,2±6,4 [30]	217±4

Można zauważyć, że otrzymana eksperymentalnie, wartość modułu sprężystości równa 217±4 GPa, co odpowiada wartości przypisanej płaszczyźnie krystalograficznej (010). Wynik ten jednoznacznie potwierdza, że tak jak wykazały badania XRD (rozdział 3.2.2), wzrost kryształów α-V_2O_5 na trawionych podłożach jest ukierunkowany, a kryształy mają preferowaną orientację krystalograficzną wzdłuż kierunku [010].

4 Wyniki badań i dyskusja właściwości V_xO_y w formie objętościowej uzyskanych na drodze krystalizacji w atmosferze obojętnej

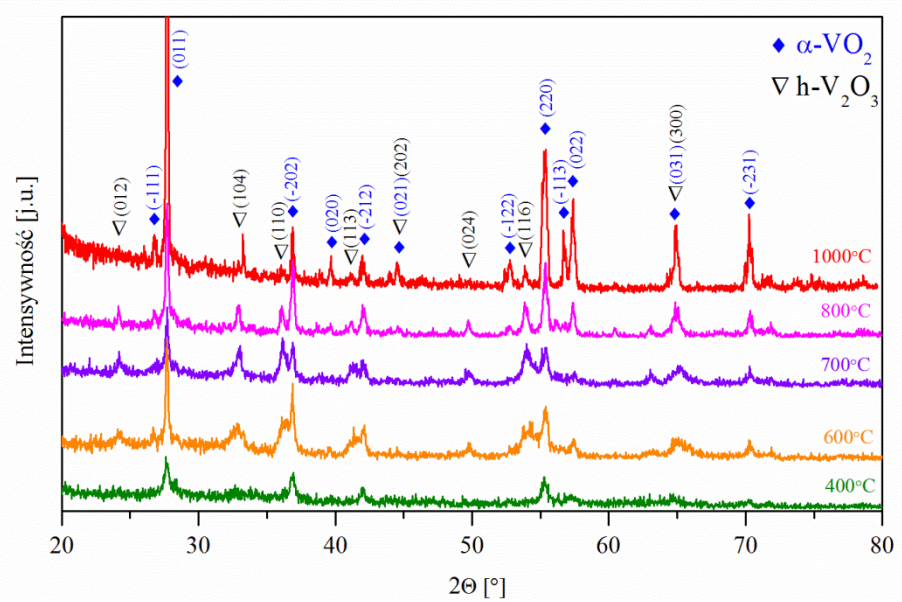
W wyniku wygrzewania w atmosferze obojętnej kserożelu w formie objętościowej otrzymano mieszaninę faz VO_2/V_2O_3. Koncentracja poszczególnych faz zależy od temperatury wygrzewania. Niniejszy rozdział zawiera wyniki badań strukturalnych oraz rezultaty badań materiału wyjściowego metodami analizy termicznej w atmosferze argonu. Ponadto przedstawiono wyniki badań dotyczących przemiany metal-półprzewodnik zachodzącej w VO_2 metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej.

4.1 Badania strukturalne

Celem badań strukturalnych było określenie otrzymanych faz krystalicznych w próbkach w zależności od temperatury wygrzewania (XRD). Ponadto przeprowadzono analizę walencyjności jonów wanadu w wybranych próbkach (XPS) oraz zbadano zmianę morfologii otrzymanych nanostruktur w zależności od zastosowanej temperatury wygrzewania (SEM).

4.1.1 Dyfraktometria rentgenowska

Fazy krystaliczne obecne w otrzymanych próbkach zidentyfikowano metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Badaniu poddano próbki otrzymane w wyniku wygrzewania kserożelowego materiału objętościowego w atmosferze argonu w zakresie temperatur 300–1000°C. Wybrane widma dyfrakcyjne próbek otrzymanych w tym zakresie temperatur, przedstawiono na rysunku 4.1. Badania wykazały, że próbki wygrzewane w temperaturze 300°C są amorficzne. Dla próbki wygrzewanej w temperaturze 400°C, na widmie dyfrakcyjnym widoczne są charakterystyczne refleksy odpowiadające krystalicznej fazie α-VO_2. Natomiast, na widmie dyfrakcyjnym próbki wygrzewanej w 500°C, widoczne są dodatkowe refleksy pochodzące od fazy h-V_2O_3. Dalszy wzrost temperatury wygrzewania prowadzi do zwiększenia się udziału obu faz krystalicznych, świadczą o tym coraz wyraźniejsze refleksy dyfrakcyjne. Refleksy pochodzące od fazy α-VO_2 są zgodne z kartą JCPDS nr 01–016–0456, która odpowiada strukturze jednoskośnej z grupą przestrzenną $P2_1/c$ (Nr 14). Natomiast maksima dyfrakcyjne pochodzące od fazy h-V_2O_3 odpowiadają karcie JCPDS nr 01–071–0344, która opisuje strukturę romboedryczną z grupą przestrzenną $R\bar{3}c$ (Nr 167).

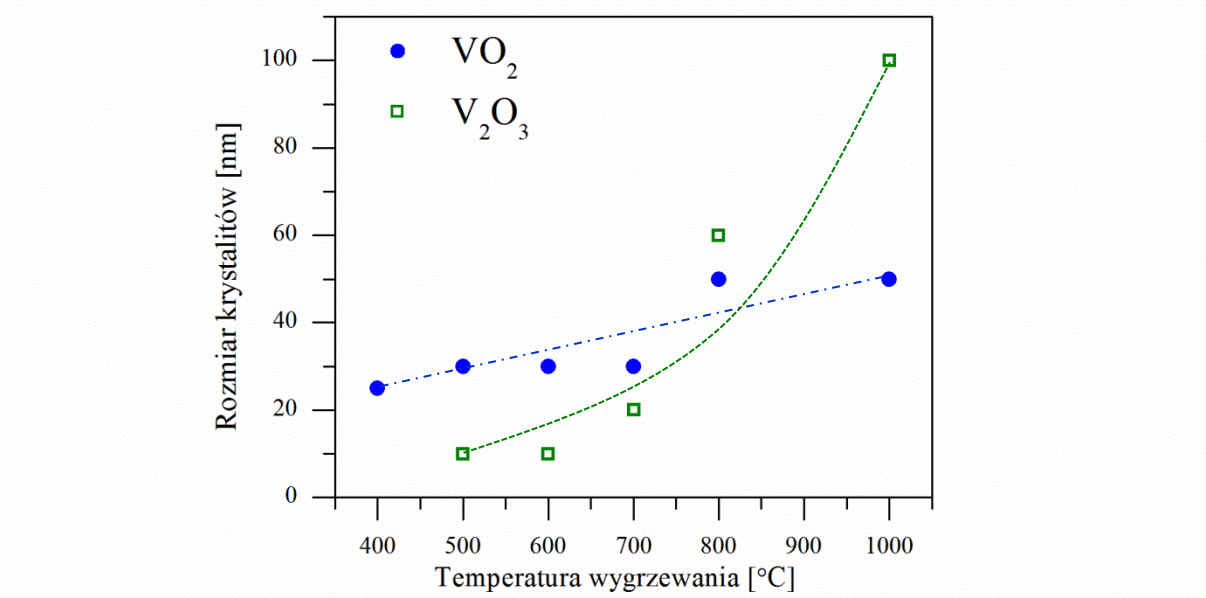


Rysunek 4.1 Wybrane widma dyfrakcyjne próbek objętościowych otrzymanych w atmosferze Ar w zakresie temperatur 300–1000°C.

Na podstawienie równania Scherrera wyznaczono rozmiar krystalitów, poszczególnych faz znajdujących się w próbkach, otrzymanych w zakresie temperatur 400–1000°C. Do obliczeń wybrano najbardziej intensywne maksima dyfrakcyjne. Dla fazy α-VO_2 były to refleksy położone przy kątach 27,71°, 36,86°, 55,43°, 57,35° oraz 70,31° (2Θ) odpowiadające płaszczyznom krystalograficznym (011), (-202), (220), (022) oraz (-231). Natomiast w przypadku fazy h-V_2O_3 wybrano refleksy położone przy 24,14°, 32,99°, 36,08°, 49,73° i 53,86° (2Θ), które odpowiadają płaszczyznom (012), (104), (110), (024) oraz (116). Uśrednioną wartość wielkości krystalitów poszczególnych faz zestawiono w tabeli 4.1. Graficzne przedstawienie wielkości krystalitów poszczególnych faz w zależności od temperatury wygrzewania przedstawiono na rysunku 4.2. Na wykresie dodano linie pomocnicze, w celu polepszenia wizualizacji wyników.

Tabela 4.1 Zestawienie wielkości krystalitów faz VO_2 i V_2O_3 w zależności od temperatury wygrzewania.

Faza	Temperatura wygrzewania [°C]					
	400	500	600	700	800	1000
	Średni rozmiar krystalitów ± 10% [nm]					
α-VO_2	25	30	30	30	50	50
h-V_2O_3	-	10	10	20	60	100



Rysunek 4.2 Wielkość krystalitów faz α-VO_2 i h-V_2O_3 w zależności od temperatury wygrzewania próbek. Dla jakościowej analizy wyników poprowadzono linie pomocnicze.

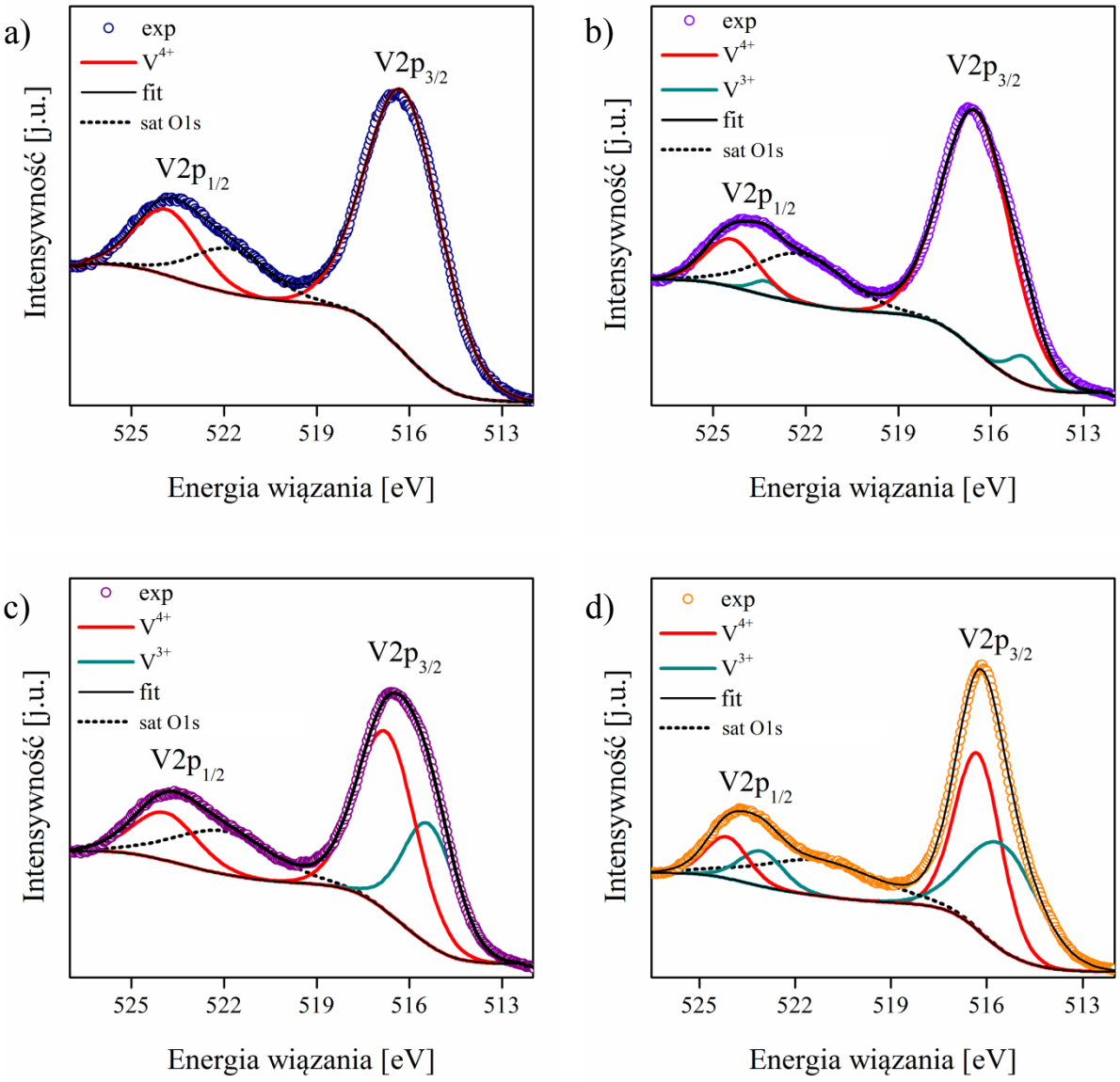
Wielkość krystalitów fazy α-VO_2, wzrasta stopniowo z 25 nm w temperaturze 400°C do 30 nm w temperaturze 500°C i nie zmienia się aż do temperatury 800°C, gdzie rozmiar krystalitów wynosi 50 nm. Można zauważyć, że w próbkach wygrzewanych do temperatury 600°C, krystality fazy V_2O_3 są trzykrotnie mniejsze niż fazy α-VO_2. W zakresie temperatur 700–800°C rozmiary krystalitów obu faz są porównywalne. Natomiast w temperaturze 1000°C, otrzymano krystality dwukrotnie większe niż dla fazy α-VO_2. Na podstawie powyższych danych można przyjąć, że wzrost fazy V_2O_3, szczególnie powyżej 700°C, następuje kosztem fazy VO_2. Potwierdzają to wyniki uzyskane metodami analizy termicznej i XPS zawarte w dalszej części tego rozdziału.

4.1.2 Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów

Analizę walencyjności jonów wanadu w wybranych próbkach przeprowadzono metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Rysunek 4.3 przedstawia widma dla zakresu V2p wybranych próbek otrzymanych w wyniku wygrzewania w atmosferze obojętnej w zakresie temperatur 400–1000°C.

Na wszystkich widmach, najbardziej intensywne maksimum w okolicy 516,5 eV odpowiada linii $V2p_{3/2}$, natomiast mniej intensywne położone przy 524,0 eV jest przypisane linii $V2p_{1/2}$. Przy energii 522,2 eV widoczna jest linia satelitarna pochodząca od linii O1s. Widmo próbki wygrzewanej w temperaturze 400°C w obszarze maksimum $V2p_{3/2}$ jest symetryczne, natomiast dla pozostałych próbek, widma w tym obszarze wykazują pewną

asymetrię z bardzo słabym garbem położonym od strony niższych wartości energii wiązania. Linie $V2p_{3/2}$ i $V2p_{1/2}$ zostały dekonwolutowane i dopasowane krzywymi Gaussa-Lorentza. Można zauważyć, że krzywa dopasowania widma próbki otrzymanej w temperaturze 400°C składa się z jednego komponentu, natomiast pozostałych próbek z dwóch różnych komponentów. Maksimum w zakresie $V2p_{3/2}$ w pobliżu 516,5 eV jest przypisywane jonom V^{4+}, podczas gdy słabsze maksimum w pobliżu 515,5 eV odpowiada jonom V^{3+} [68,117,145–151]. Analogicznie przypadku linii $V2p_{1}/2$, maksimum położone przy około 524 eV odpowiada jonom V^{4+}, a w pobliżu 523 eV jonom V^{3+}.



Rysunek 4.3 Widma XPS próbek wygrzewanych w atmosferze Ar w temperaturze a) 400°C, b) 600°C, c) 800°C i d) 1000°C.

Relatywną koncentrację α-VO_2 i h-V_2O_3 w badanych próbkach (wyrażoną w procentach) wyliczono na podstawie powierzchni pod krzywą. Otrzymane dane zestawiono w tabeli 4.2. Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania, zwiększa się procentowy udział fazy V_2O_3 w próbkach. W próbce wygrzewanej w temperaturze 1000°C, koncentracja jonów V^{3+} jest niemal równa jonom V^{4+} i wynosi 48%. Może to świadczyć o tym, że wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania część fazy VO_2 redukuje się do V_2O_3.

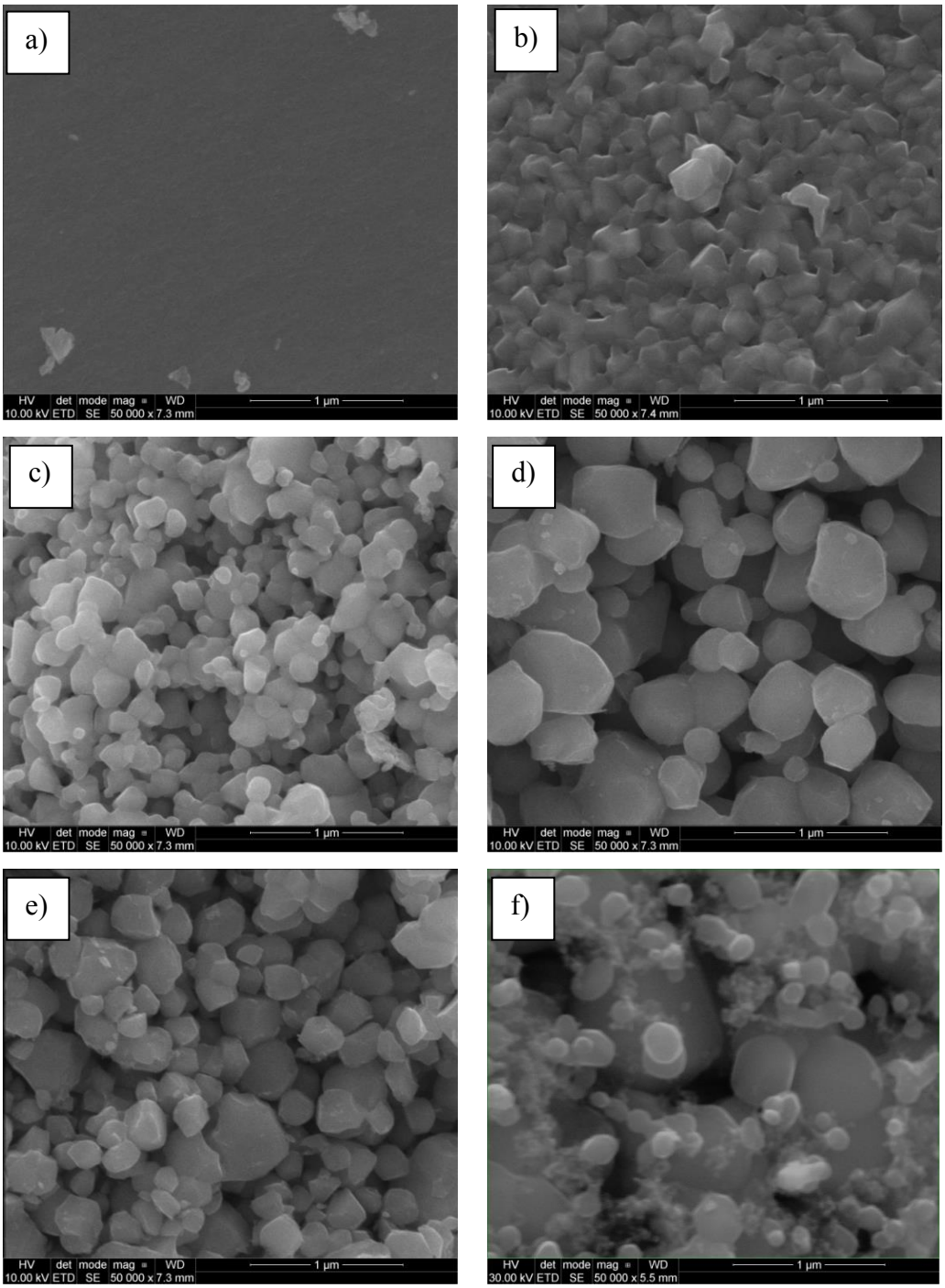
Tabela 4.2 Koncentracja faz α-VO_2 i h-V_2O_3 w wybranych próbkach w zależności od temperatury wygrzewania.

Temperatura wygrzewania [°C]	Koncentracja [%]	
	α-VO_2	h-V_2O_3
400	100	0
500	97	3
600	96	4
800	75	25
1000	52	48

4.1.3 Skaningowa mikroskopia elektronowa

Morfologię otrzymanych struktur w próbkach objętościowych zobrazowano skaningowym mikroskopem elektronowym. Przykładowe obrazy SEM przedstawiono na rysunku 4.4a-f. Metodę wyznaczania wielkości otrzymanych krystalitów/nanokryształów podawanych w niniejszym rozdziale opisano w rozdziale 2.1.4.

Na obrazach SEM próbek wygrzewanych w temperaturze 300°C (próbka amorficzna) i 400°C (próbka krystaliczna) można zauważyć porowatą strukturę typową dla materiałów kserożelowych (rysunek 4.4a). W temperaturze 500°C (rysunek 4.4b) zaobserwowano zmianę morfologii w próbce. W strukturze kserożelowej widoczne są krystality o nieregularnym kształcie. Ich rozmiar waha się między 200–400 nm. Natomiast w próbce wygrzewanej w temperaturze 600°C (rysunek 4.4c) otrzymano strukturę ziarnistą, gdzie można wyróżnić dwa rodzaje ziaren, mniejsze o obłym kształcie i średnicy rzędu 90–150 nm oraz większe w kształcie płytek i średnicy 300–450 nm. Wzrost temperatury wygrzewania do 700°C (rysunek 4.4d) prowadzi do ujednorodnienia kształtu i rozmiaru ziaren, mają one obłe kształty o wymiarach 300–700 nm. Dalsze zwiększanie temperatury wygrzewania prowadzi do rozdrobnienia struktury. W temperaturze 800°C (rysunek 4.4e) rozmiar ziaren zmniejsza się do 150–550 nm.



Rysunek 4.4 Obrazy SEM próbek objętościowych wygrzewanych w atmosferze Ar w temperaturze a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700°C, e) 800°C, f) 1000°C.

Natomiast na obrazach SEM próbki otrzymanej w temperaturze 1000°C (rysunek 4.4f) można zauważyć ponowny wzrost wielkości ziaren, przy czym ich struktura jest niejednorodna. Część struktur ma kształt płytek o średnicy 400–1000 nm, natomiast mniejsze ziarna mają obły kształt i wymiary około 140–300 nm. W tabeli 4.3 zestawiono otrzymane rozmiary i kształty kryształów w zależności od temperatury wygrzewania próbek.

Tabela 4.3 Zestawienie rozmiarów i kształtów kryształów, w materiale objętościowym, otrzymanych w atmosferze Ar w zakresie temperatur 500–1000°C.

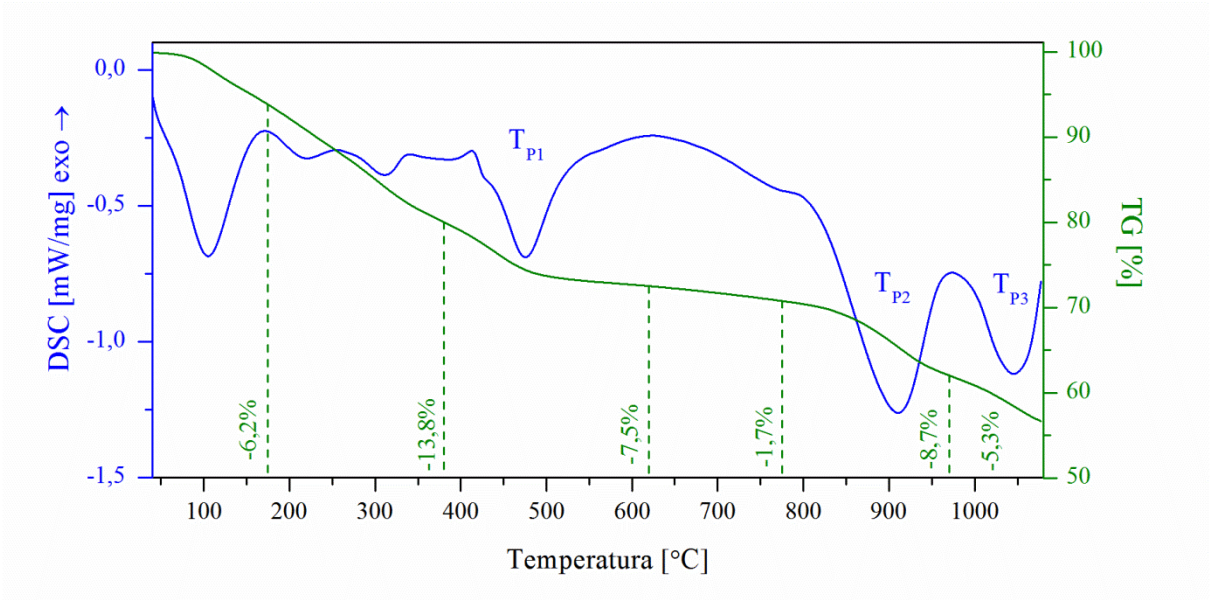
Temp. [°C]	Kształt struktur	Rozmiar struktur [nm]
500	nieregularny	200–400
600	struktura niejednorodna, dwie formy struktur: obły* i płytkowy#	90–150* 300–450#
700	obłe ziarna	300–700
800	obłe ziarna	150–550
1000	struktura niejednorodna, dwie formy struktur: obły* i płytkowy#	140–300* 400–1000#

Porównując rozmiar krystalitów wyznaczony na podstawie równania Scherrera (XRD) i struktur widocznych na obrazach mikroskopowych można zauważyć, że znacząco się różnią. Wynika to z faktu, że widoczne struktury składają się z mniejszych krystalitów, których nie widać na uzyskanych obrazach SEM.

4.2 Wyniki badań uzyskane metodami analizy termicznej

W celu określenia zjawisk termicznych zachodzących podczas procesu krystalizacji VO_2/V_2O_3 oraz dekompozycji materiału wyjściowego w atmosferze argonu, przeprowadzono jednoczesny pomiar DSC z analizą TG i EGA metodą MS. Badaniu poddano kserożelowy proszek. Pomiary przeprowadzono w atmosferze czystego argonu w zakresie temperatur 40–1070°C z szybkością grzania 10°C·min^{-1}. Masa badanej próbki wynosiła około 10 mg.

Na krzywej DSC (rysunek 4.5), można wyróżnić szereg minimów endotermicznych, które świadczą o przemianach zachodzących w próbce podczas wzrostu temperatury. W identyfikacji poszczególnych procesów widocznych na krzywej DSC posłużono się danymi uzyskanymi z XRD, XPS oraz MS. Położenia wybranych minimów endotermicznych zestawiono w tabeli 4.4. Trzy minima termiczne położone w zakresie 40–350°C odpowiadają przede wszystkim odparowywaniu wody z próbki i dlatego nie zostały uwzględnione w tabeli.



Rysunek 4.5 Krzywe DSC/TG kserożelu uzyskane w atmosferze obojętnej.

Tabela 4.4 Położenia poszczególnych minimów endotermicznych widocznych na rysunku 4.5.

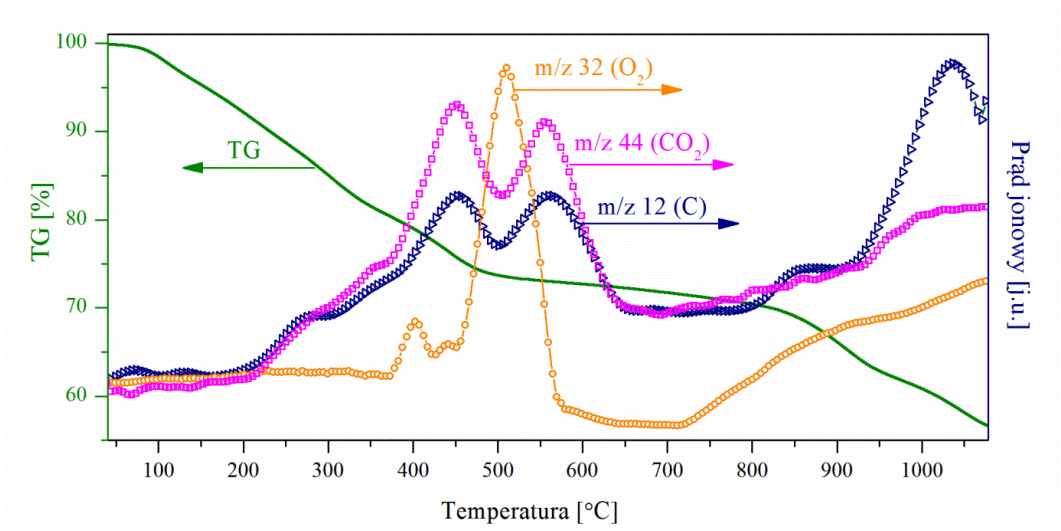
T_P	Typ procesu	Temp. Maks/Min [°C]	T_{Onset} [°C]	T_{Endset} [°C]
T_{P1}	endotermiczny	476,2	417,3	516,0
T_{P2}	endotermiczny	909,0	821,1	956,4
T_{P3}	endotermiczny	1043,7	998,9	1061,1

Poszczególnym procesom widocznym na krzywej DSC, towarzyszą zmiany masy badanej próbki które zestawiono w tabeli 4.5. Na rysunku 4.6 zestawiono krzywą TG wraz z krzywymi prądu jonowego, które odpowiadają sygnałom pochodzącym od węgla (C) – m/z 12, ditlenku węgla (CO_2) – m/z 44, tlenu (O_2) – m/z 32. Ubytek masy około 6% w zakresie temperatur 40–175°C, jest związany z pierwszym minimum termicznym położonym w tym zakresie temperatury i odpowiada procesowi odparowywania wody z powierzchni próbki. Powyżej temperatury 175°C zmiany masy powiązane są z dekompozycją materiału, która polega na spalaniu się reszt organicznych znajdujących się w próbce. Potwierdzają to kolejne maksima na krzywej m/z 12 i m/z 44. Ponieważ pomiar odbywa się w atmosferze obojętnej, tlen potrzebny do spalania reszt organicznych jest pobierany ze struktury samej próbki dlatego też powiązane z tym procesem efekty termiczne na krzywej DSC, mają charakter endotermiczny. Najbardziej gwałtowny proces spalania następuje w zakresie 380–620°C. Towarzyszy mu dodatkowo uwalnianie się tlenu ze struktury próbki (dwa maksima na krzywej m/z 32).

Tabela 4.5 Zestawienie zmian masy próbki widocznych na krzywej TG (rysunek 4.5).

Zakres temperatur zmian masy [°C]	Zmiana masy TG [%]
40–175	-6,2
175–380	-13,8
380–620	-7,5
620–775	-1,7
775–970	-8,7
970–1077	-5,3

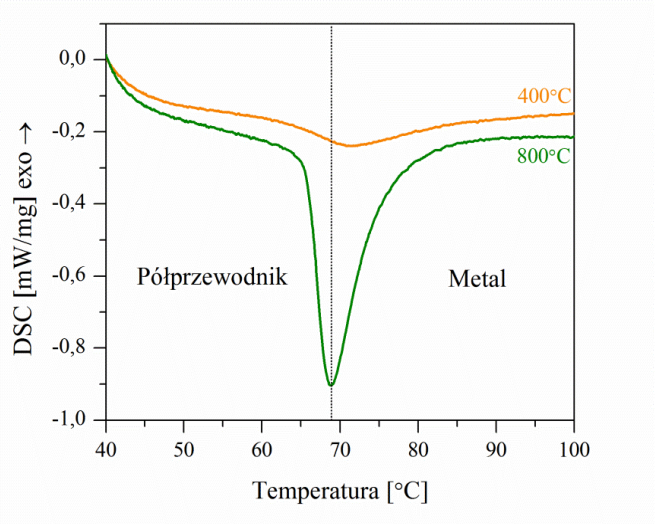
Na podstawie badań XRD i MS, można stwierdzić, że minimum endotermiczne położone przy około 420°C jest związane z dwoma nakładającymi się na siebie procesami termicznymi zachodzącymi w próbce. Pierwszym silniejszym efektem jest dekompozycja materiału wyjściowego, która prawdopodobnie przykrywa drugi słabszy efekt jakim jest krystalizacja VO_2. Obecność fazy V_2O_3 w temperaturze 500°C, można wytłumaczyć częściową redukcją VO_2 do V_2O_3, która zachodzi w sposób stopniowy do temperatury 700°C. Jak wykazały badania XPS, udział fazy V_2O_3 w materiale, w tym zakresie temperatur utrzymuje się na poziomie 3–4%.



Rysunek 4.6 Krzywa TG wraz z krzywymi prądu jonowego węgla m/z 12, tlenu m/z 32 oraz ditlenku węgla m/z 44.

Minima endotermiczne położone przy 820°C i 1000°C można przypisać gwałtownemu procesowi redukcji VO_2 do V_2O_3. Świadczy o tym nagły spadek masy o około 15% w zakresie temperatur 650–1077°C i kolejne maksima na krzywych m/z 12, m/z 44 i m/z 32 odpowiadające spalaniu się reszt organicznych połączonych z dekompozycją materiału.

Skaningową kalorymetrię różnicową można również zastosować do badania przemian fazowych zachodzących w badanym materiale. Jak wspomniano w rozdziale 1.2.3, w ditlenku wanadu w temperaturze około 68°C zachodzi przemiana metal-półperzewodnik (MIT), która ma charakter endotermiczny [152]. Dodatkowo, na przejście metal-półprzewodnik w VO_2, wpływ mają rozmiar i rozkład wielkości krystalitów oraz niejednorodności struktury takie jak: niestechiometria i/lub obecność innych faz [82]. Badaniu poddano otrzymane próbki krystaliczne, o różnej koncentracji faz VO_2 i V_2O_3. Pomiary przeprowadzono w atmosferze argonu w zakresie temperatur 40–150°C z szybkością grzania 15°C·min^{-1}.



Rysunek 4.7 Wybrane krzywe DSC krystalicznych próbek otrzymanych w atmosferze argonu.

Na krzywych DSC, próbek wygrzewanych do temperatury 600°C, minimum endotermiczne odpowiadające przejściu MIT, jest słabo widoczne i nakłada się z innymi procesami termicznymi. Najlepszy wynik uzyskano dla próbki wygrzewanej w temperaturze 800°C. Maksimum temperaturowe tego procesu wynosi 68,9°C, natomiast T_{Onset} 65,8°C a T_{Endset} 75°C (rysunek 4.7). Natomiast w przypadku próbki otrzymanej w 1000°C, nie zaobserwowano żadnych procesów termicznych w obszarze przejścia MIT. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że na przejście metal-półprzewodnik w otrzymanych próbkach, istotny wpływ ma zarówno stopień krystaliczności próbki jak i procentowy udział poszczególnych faz.

Podsumowując, w wyniku wygrzewania materiału kserożelowego w atmosferze obojętnej, otrzymano mieszaninę faz VO_2/V_2O_3. Koncentracja poszczególnych tlenków zależy od temperatury wygrzewania ponieważ w wyniku spalania reszt organicznych, VO_2 częściowo redukuje się do V_2O_3. Na podstawie uzyskanych wyników można przypuszczać, że optymalną temperaturą syntezy VO_2 w atmosferze argonu jest temperatura 800°C.

5 Wyniki badań strukturalnych V_xO_y uzyskanych na drodze krystalizacji w atmosferze redukującej

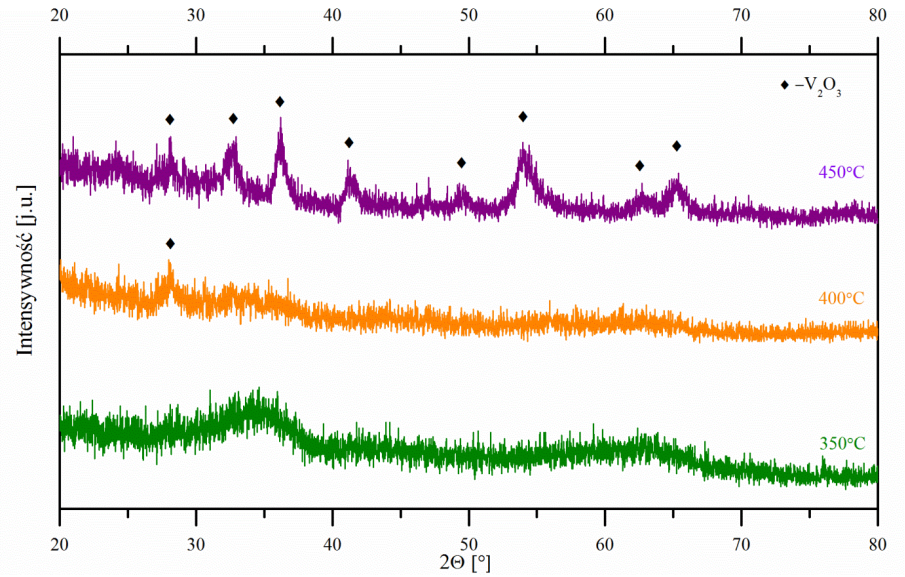
W wyniku wygrzewania kserożelu w formie objętościowej w atmosferze redukującej, uzyskano nanostruktury tritleneku diwanadu (V_2O_3). W próbkach cienkowarstwowych, otrzymano w zależności od temperatury wygrzewania V_6O_{13} lub VO_2.

5.1 Wyniki badań strukturalnych nanostruktur V_2O_3 w formie objętościowej

W niniejszym rozdziale zawarto wyniki badań strukturalnych i zmian morfologii podczas procesu krystalizacji V_2O_3 w formie objętościowej.

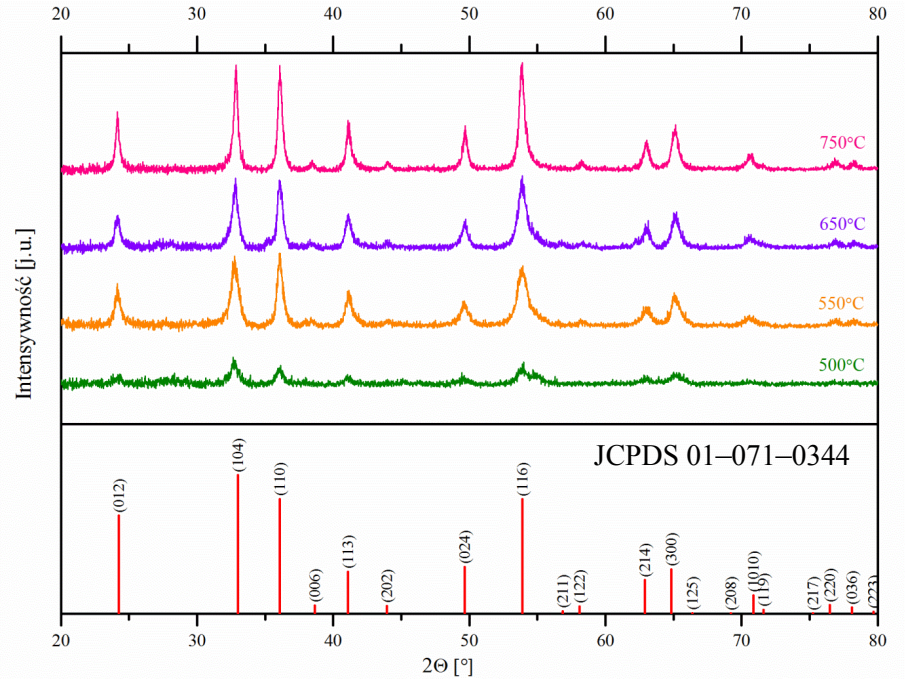
5.1.1 Dyfraktometria rentgenowska

Fazy krystaliczne obecne w otrzymanych próbkach zidentyfikowano metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Badania wykazały, że próbka wygrzewana w temperaturze 350°C jest amorficzna. Świadczy o tym szerokie maksimum dyfrakcyjne w zakresie kątów 20–40° (2Θ). Dla próbki wygrzewanej w temperaturze 400°C na widmie XRD zaobserwowano, refleksy odpowiadające krystalicznej fazie h-V_2O_3, które wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania do 450°C stają się wyraźniejsze (rysunek 5.1).



Rysunek 5.1 Widma dyfrakcyjne próbek objętościowych otrzymanych w atmosferze Ar/H_2 w zakresie 350–450°C.

Na rysunku 5.2, zestawiono wybrane dyfraktogramy próbek otrzymanych w zakresie od 500°C do 750°C. Coraz wyraźniejsze refleksy tej fazy świadczą o zwiększaniu się udziału fazy krystalicznej w badanych próbkach. Refleksy widoczne dla wszystkich krystalicznych próbek pasują do karty JCPDS nr 01–071–0344, która odpowiada strukturze romboedrycznej z grupą przestrzenną $R\bar{3}c$ (Nr 167). Widmo referencyjne tej karty przedstawiono na rysunku 5.2.

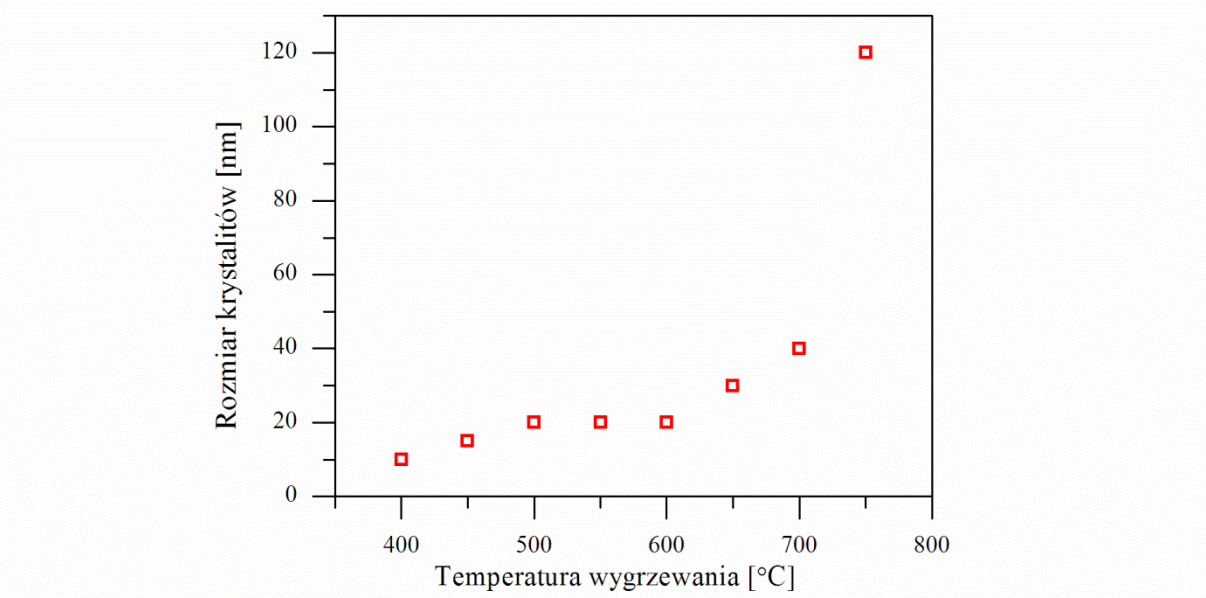


Rysunek 5.2 Wybrane widma dyfrakcyjne próbek objętościowych otrzymanych w atmosferze Ar/H_2 w zakresie 500–750°C. Wstawka przedstawia widmo referencyjne karty JCPDS nr 01–071–0344, która odpowiada V_2O_3 o strukturze romboedrycznej z grupą przestrzenną $R\bar{3}c$ (Nr 167).

Na podstawienie równania Scherrera wyznaczono rozmiar krystalitów w próbkach otrzymanych w zakresie temperatur 400–750°C. Do obliczeń wybrano najbardziej intensywne maksima dyfrakcyjne, położne przy kątach 24,14°, 32,86°, 36,07°, 41,07° oraz 53,85° (2Θ) odpowiadające płaszczyznom (012), (104), (110), (113) oraz (116). W tabeli 5.1. zestawiono uśrednioną wartość wielkości krystalitów. Dla próbek otrzymanych w zakresie 400–500°C, wielkość krystalitów stopniowo wzrasta odpowiednio z 10 do 20 nm i utrzymuje się aż do temperatury 600°C. Powyżej tej temperatury następuje ponowny wzrost wielkości krystalitów do 30 nm w temperaturze 650°C i 40 nm w 700°C. W temperaturze 750°C rozmiar krystalitów wynosi 120 nm. Graficzne przedstawienie wzrostu wielkości krystalitów w zależności od temperatury wygrzewania przedstawiono na rysunku 5.3.

Tabela 5.1 Zestawienie wielkości krystalitów w próbkach objętościowych w zależności od temperatury wygrzewania w atmosferze Ar/H_2.

Temperatura wygrzewania [°C]							
400	450	500	550	600	650	700	750
Średni rozmiar krystalitów ± 10% [nm]							
10	15	20	20	20	30	40	120

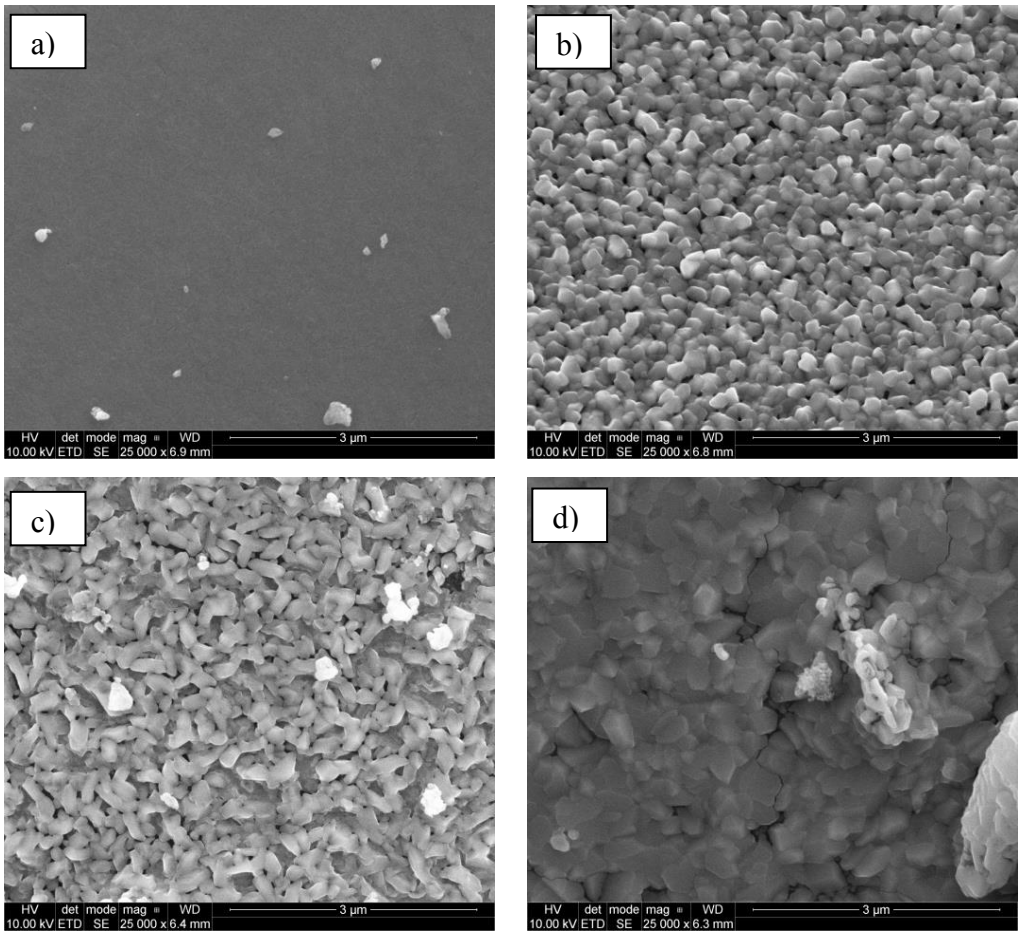


Rysunek 5.3 Rozmiar krystalitów fazy h-V_2O_3 w próbkach objętościowych w zależności od temperatury wygrzewania, otrzymanych w atmosferze Ar/H_2

5.1.2 Skaningowa mikroskopia elektronowa

Morfologię otrzymanych struktur w próbkach objętościowych, zobrazowano skaningowym mikroskopem elektronowym. Metodę wyznaczania wielkości otrzymanych struktur podawanych w niniejszym rozdziale opisano w rozdziale 2.1.4.

Na obrazach SEM próbek wygrzewanych w temperaturze 350°C (próbka amorficzna) i 400–550°C (próbki krystaliczne) można zauważyć porowatą strukturę typową dla materiałów kserożelowych. Przykładowe zdjęcie struktury z tego zakresu temperatur przedstawiono na rysunku 5.4a. W próbce wygrzewanej w temperaturze 600°C (rysunek 5.4b) otrzymano strukturę ziarnistą, gdzie rozmiar ziaren waha się między 150–250 nm.



Rysunek 5.4 Obrazy SEM próbek objętościowych otrzymanych w atmosferze Ar/H_2 w temperaturze a) 500°C, b) 600°C, c) 650°C, d) 750°C.

Tabela 5.2 Zestawienie rozmiarów i kształtów kryształów w materiale objętościowym otrzymanych w atmosferze Ar/H_2 w zakresie temperatur 600–750°C.

Temp. [°C]	Kształt struktur	Rozmiar kryształu/krystalitu [nm]
600	obłe ziarna	150–200
650	nieregularny	200–400
700		
750	nieregularny	300–600

Dalszy wzrost temperatury wygrzewania do 650–700°C, prowadzi do łączenia się ze sobą poszczególnych ziaren w większe formy o nieregularnym kształcie i wymiarach rzędu 200–400 nm. Przykładowy obraz SEM próbek otrzymanych w tym zakresie temperatur przedstawiono na rysunku 5.4c. Morfologię próbek otrzymanych w temperaturze 750°C przedstawiono na rysunku 5.4d. Można zauważyć, że składa się ona ze ściśle powiązanych ze

sobą struktur o nieregularnym kształcie i wymiarach około 300–600 nm. W tabeli 5.2 zestawiono rozmiary i kształty kryształów V_2O_3, otrzymanych w zakresie temperatur 600–750°C. Podobnie jak w rozdziale 4.1.3 istnieją rozbieżności pomiędzy rezultatami uzyskanymi metodami XRD i SEM. Wyjaśnieniem ponownie mogą być różnice w obu metodach.

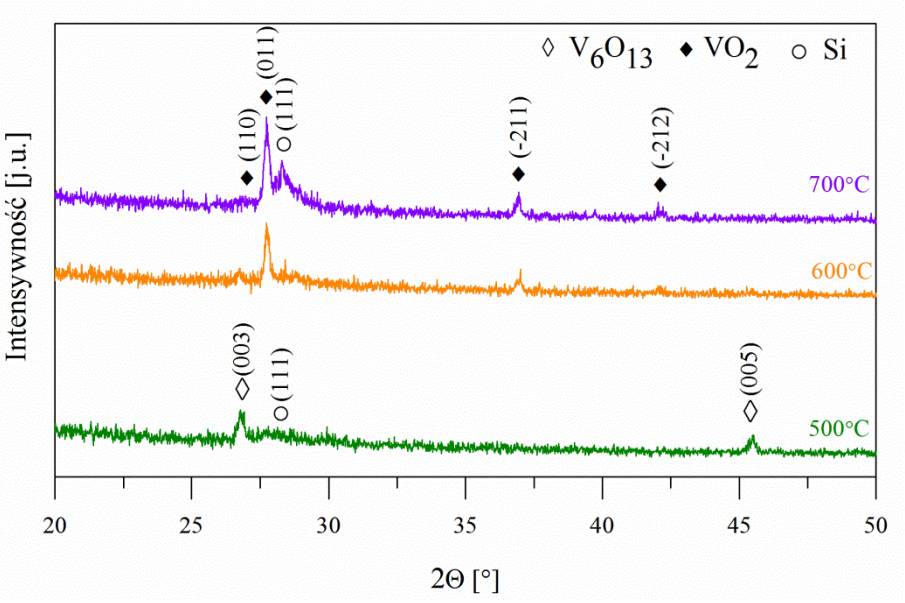
5.2 Wyniki badań strukturalnych próbek cienkowarstwowych

W niniejszym rozdziale zaprezentowano wyniki badań strukturalnych i morfologicznych podczas procesu krystalizacji cienkich warstw uzyskanych w atmosferze redukującej. W zależności od temperatury wygrzewania otrzymano cienkie warstwy V_6O_{13} i VO_2 bądź mieszaninę tych faz.

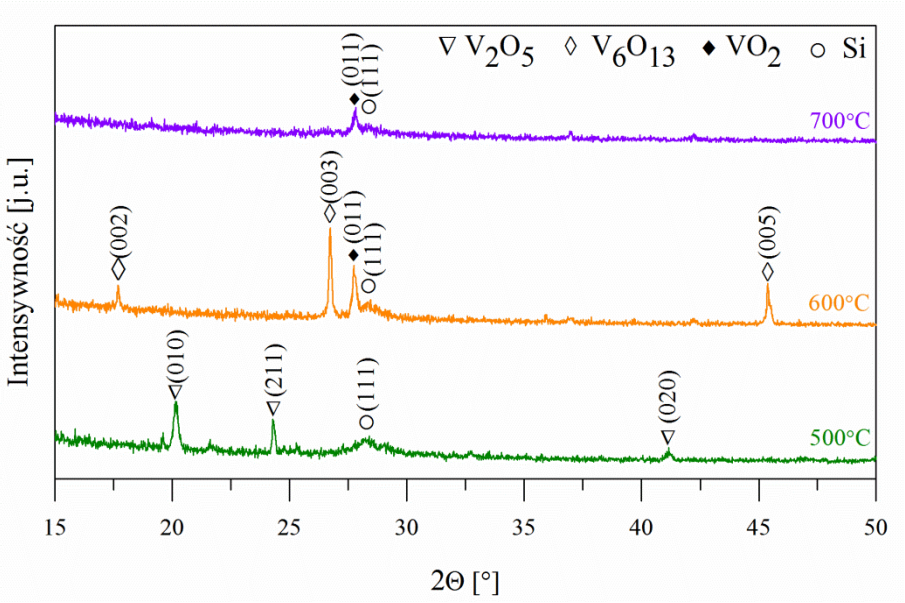
5.2.1 Dyfraktometria rentgenowska

Obecność faz krystalicznych w otrzymanych próbkach cienkowarstwowych zidentyfikowano metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Badaniu poddano próbki, w których materiałem wyjściowym była kserożelowa warstwa wytworzona przez nałożenie 6 powłok (Seria I) oraz próbki, w których materiałem wyjściowym była krystaliczna warstwa α-V_2O_5 otrzymana w wyniku wygrzewania potrójnej, kserożelowej warstwy w temperaturze 300°C (Seria II). Na rysunku 5.5 zestawiono dyfraktogramy pierwszej serii próbek otrzymanych w zakresie 500–700°C. Na widmie XRD próbki wygrzewanej w temperaturze 500°C, widoczne są refleksy krystalicznej fazy V_6O_{13}, pasujące do karty JCPDS nr 00–071–2235, która odpowiada strukturze jednoskośnej z grupą przestrzenną C2/m (Nr 12). W próbce wygrzewanej w 600°C, na dyfraktogramie widoczne są refleksy pochodzące od fazy V_6O_{13}. Natomiast dla próbki otrzymanej w temperaturze 700°C, widoczne są refleksy fazy α-VO_2 pasujące do karty JCPDS nr 01-016-0456, która odpowiada strukturze jednoskośnej z grupą przestrzenną $P2_1/c$ (Nr 14). Rysunek 5.6 przedstawia widma dyfrakcyjne drugiej serii próbek otrzymanych w zakresie 500–700°C. Na dyfraktogramie próbki wygrzewanej w temperaturze 500°C, widoczne są refleksy pochodzące od fazy α-V_2O_5, które pasują do karty JCPDS nr 01–089–0611, która odpowiada strukturze rombowej z grupą przestrzenną Pmn21 (Nr 31). Na widmie XRD próbki wygrzewanej 600°C otrzymano mieszaninę faz V_6O_{13} i α-VO_2. Natomiast w przypadku próbki otrzymanej w temperaturze 700°C, podobnie jak w przypadku pierwszej serii, widoczne są refleksy pochodzące od α-VO_2.

Na podstawienie równania Scherrera wyznaczono rozmiar krystalitów, poszczególnych faz znajdujących się w próbkach cienkowarstwowych, otrzymanych w zakresie temperatur 500–700°C.



Rysunek 5.5 Widma dyfrakcyjne pierwszej serii próbek cienkowarstwowych (Seria I) otrzymanych w atmosferze Ar/H_2 w zakresie temperatur 500–700°C.



Rysunek 5.6 Widma dyfrakcyjne drugiej serii próbek cienkowarstwowych (Seria II) otrzymanych w atmosferze Ar/H_2 w zakresie temperatur 500–700°C.

Dla fazy α-VO_2, do obliczeń wybrano maksimum dyfrakcyjne położone przy kącie 27,71° (2Θ) odpowiadające płaszczyźnie (011). W przypadku fazy V_6O_{13} były to refleksy przy kątach 26,73° oraz 45,37° (2Θ) odpowiadające płaszczyznom (003) oraz (005). Natomiast dla fazy α-V_2O_5 wybrano maksima położone przy kątach 20,17°, 24,33° oraz

41,98° (2Θ) odpowiadające płaszczyznom (010), (211) oraz (020). Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 5.3.

Tabela 5.3 Zestawienie wielkości krystalitów poszczególnych faz próbek cienkowarstwowych w zależności od temperatury wygrzewania w atmosferze Ar/H_2.

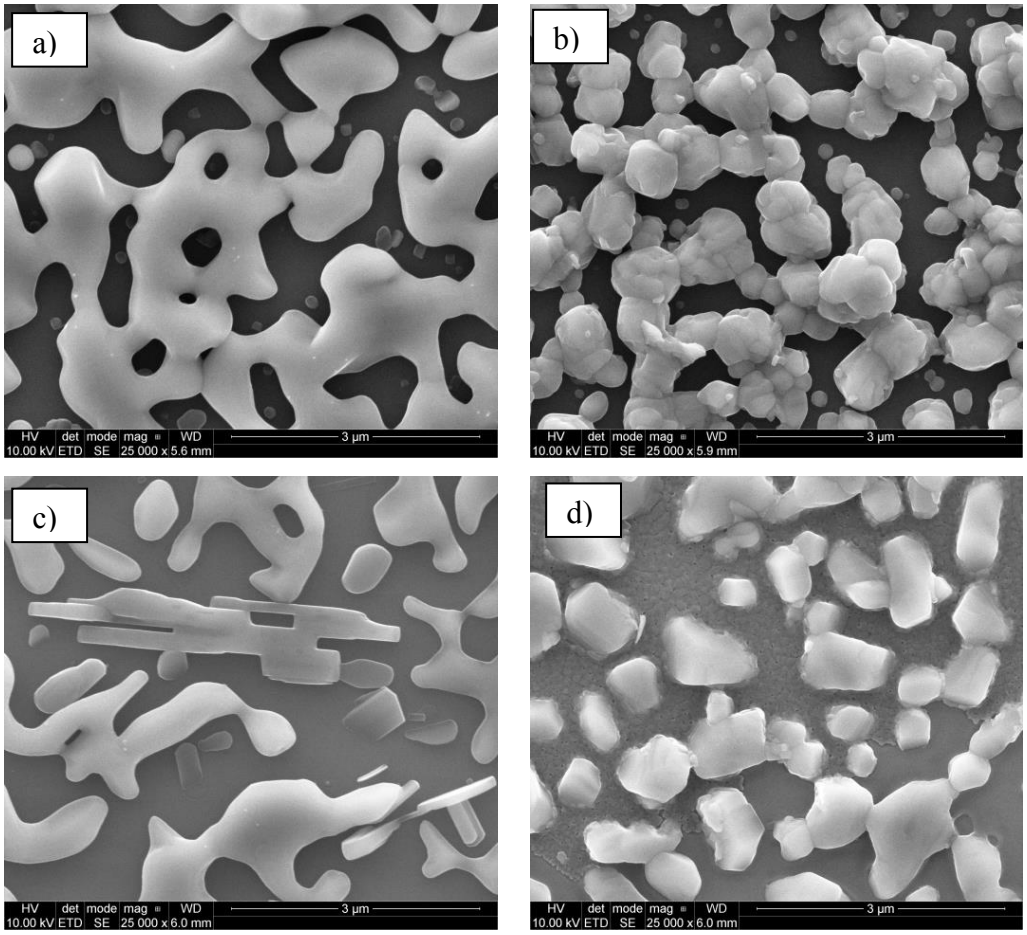
Numer serii	Faza	Temperatura wygrzewania [°C]		
		500	600	700
		Średni rozmiar krystalitów [nm]		
I	α-VO_2	–	120	50
	V_6O_{13}	60	–	–
II	α-VO_2	–	70	50
	V_6O_{13}	–	600	–
	α-V_2O_5	40	–	–

Wielkość krystalitów fazy α-V_2O_5 w próbce serii drugiej, nie zmieniła się w wyniku wygrzewania w temperaturze 500°C w atmosferze redukującej. Wynosi ona tyle samo co w próbce wyjściowej (krystalizowanej w temperaturze 300°C, w atmosferze N_2O_2) czyli około 40 nm. Rozmiar krystalitów fazy V_6O_{13} w próbce z serii pierwszej wynosi 120 nm, natomiast z serii drugiej już 600 nm. W przypadku fazy α-VO_2, w przypadku obu serii próbek, rozmiar krystalitów zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury z 600°C do 700°C, odpowiednio z 120 nm do 40 nm (Seria I) i z 70 nm do 50 nm (Seria II).

Ponieważ w amorficznych warstwach pierwszej serii próbek, znajduje się uwodniona forma V_2O_5 (rozdział 3.1.1.2), natomiast w próbkach z drugiej serii znajduje się krystaliczna faza α-V_2O_5, to proces krystalizacji V_6O_{13} i VO_2 można opisać jako redukcję V_2O_5 w wyniku wygrzewania w atmosferze Ar/H_2. Mechanizm redukcji V_2O_5 do V_6O_{13} można wytłumaczyć jako uporządkowanie wakancji tlenowych w strukturze V_2O_5. Jeżeli każda trzecia warstwa tlenowa w kierunku [010] zostanie usunięta, to ścinanie w kierunku [100] może prowadzić do powstawania V_6O_{13} [24]. Dodatkowo, metastabilna faza V_6O_{13} może się uformować jeżeli warstwy będą chłodzone przed kompletną redukcją [153,154]. Dalsza redukcja prowadzi do powstawania fazy VO_2. Można zauważyć, że w przypadku amorficznych warstw zawierających uwodnioną formę V_2O_5, to redukcja tej fazy do V_6O_{13} i VO_2 zachodzi w niższych temperaturach, niż w przypadku krystalicznych warstw V_2O_5. Można przypuszczać, że stopień krystaliczności próbki odgrywa istotną rolę w procesie redukcji pentatlenku diwanadu.

5.2.2 Skaningowa mikroskopia elektronowa

Morfologię otrzymanych struktur w próbkach objętościowych, zobrazowano skaningowym mikroskopem elektronowym. Metodę wyznaczania wielkości otrzymanych struktur podawanych w niniejszym rozdziale opisano w rozdziale 2.1.4.



Rysunek 5.7 Obrazy SEM próbek cienkowarstwowych wygrzewanych w atmosferze Ar/H_2 w temperaturze 600°C a) Seria I, c) Seria II oraz w temperaturze 700°C b) Seria I, d) Seria II.

W wyniku wygrzewania w temperaturze 500°C i 600°C, otrzymano bardzo podobną morfologię w przypadku obu serii próbek. Przykładowe obrazy SEM próbek Serii I i Serii II z tego zakresu temperatur, przedstawiono odpowiednio na rysunku 5.7a i c. Na powierzchni warstw można zauważyć, strukturę typową dla dekompozycji spinodalnej w materiałach amorficznych [155]. Wymiary powstałych skupisk wynoszą kilka mikrometrów. Dodatkowo, w próbkach Serii II, widoczne są pojedyncze kryształy o wydłużonym kształcie i prostokątnym przekroju. W temperaturze 700°C, otrzymano strukturę ziarnistą. Przy czym w próbce z Serii I, ziarna o rozmiarach 200–800 nm tworzą skupiska, natomiast w próbce z Serii II, ziarna są odseparowane, a ich wymiary wahają się między 400 a 1000 nm.

Podobnie jak w rozdziale 4.1.3 otrzymane struktury mogą składać się z mniejszych krystalitów, jak wskazują na to wielkości wyznaczone z równania Scherrera.

Podsumowując, stopień krystaliczności warstw wpływa na temperaturę redukcji V_2O_5 do VO_2. Ponadto ma on także wpływ na morfologię otrzymywanych nanostruktur ditlenku wanadu. Jednakże nie wpływa na rozmiar krystalitów fazy α-VO_2, który w temperaturze 700°C jest taki sam jak w przypadku próbek otrzymanych z warstw amorficznych.

6 Podsumowanie

W ramach przedstawionej pracy wytworzono metodą zol-żel struktury nanokrystaliczne w układzie V–O zarówno w formie objętościowej jak i cienkowarstwowej. W tym celu opracowano prostą procedurę otrzymywania nanostruktur różnych tlenków wanadu poprzez zmianę parametrów syntezy takich, jak: temperatura i atmosfera wygrzewania. W celu charakteryzacji otrzymanych nanostruktur tlenków wanadu przeprowadzono szereg badań. Badania strukturalne miały na celu określenie faz krystalicznych w próbkach w zależności od temperatury wygrzewania (XRD), a także stwierdzenie obecności grup funkcyjnych w materiale (FT-IR). Ponadto przeprowadzono analizę walencyjności jonów wanadu w próbkach (XPS) oraz zbadano zmianę morfologii otrzymywanych nanostruktur w zależności od temperatury wygrzewania (SEM, TEM). W celu określenia optymalnych warunków syntezy nanostruktur oraz dekompozycji materiału wyjściowego w atmosferze utleniającej oraz obojętnej, przeprowadzono jednoczesny pomiar DSC/TG. Ponadto metodą spektrometrii mas, przeprowadzono analizę gazowych produktów rozkładu (EGA) wydzielanych podczas dekompozycji materiału. Dodatkowo temperaturę przejścia MIT w objętościowej formie ditlenku wanadu określono skaningową kalorymetrią różnicową. Właściwości elektryczne układu nanoprętów α-V_2O_5 uformowanych w objętościową pastylkę zbadano metodą spektroskopii impedancyjnej. Na podstawie otrzymanych wyników badań przeprowadzono podstawową analizę składowej rzeczywistej przewodności zmiennoprądowej i impedancji zespolonej. Właściwości elektrochemiczne nanostruktur pentatlenku diwanadu zbadano pod kątem zastosowań w bateriach Li-ion. W tym celu przeprowadzono badania metodami cyklicznej woltamperometrii, galwanostatycznego ładowania i rozładowania oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Natomiast właściwości mechaniczne pojedynczych nanokryształów pentatlenku diwanadu zbadano metodą nanoindentacji.

Przedstawione w niniejszej rozprawie otrzymane rezultaty badań potwierdzają postawione na wstępnym etapie realizacji pracy tezy badawcze, mianowicie:

1. Możliwe jest otrzymanie metodą zol-żel różnych struktur nanokrystalicznych w układzie V–O z jednego materiału wyjściowego.

Metodą zol-żel w formie objętościowej otrzymano z jednego materiału wyjściowego takie nanostruktury jak: obłe nanoziarna, nanostruktury o nieregularnym lub płytkowym kształcie, wydłużone nanokryształy oraz nanopręty. Natomiast w przypadku próbek cienkowarstwowych, wytworzono z jednego materiału wyjściowego nanostruktury o obłym

oraz nieregularnym kształcie, wydłużone nanokryształy, nanopręty oraz kryształy o grubości kilkuset nanometrów.

2. Zastosowanie różnych warunków syntezy takich, jak: temperatura wygrzewania i atmosfera powinny znacząco wpływać na morfologię otrzymywanych nanostruktur tlenków wanadu i stopień utlenienia wanadu.

W wyniku zmiany atmosfery wygrzewania, w formie objętościowej otrzymano trzy spośród czterech głównych tlenków wanadu. W atmosferze utleniającej otrzymano nanostruktury V_2O_5, w atmosferze obojętnej nanostruktury mieszaniny faz VO_2 i V_2O_3, a w redukującej nanostruktury V_2O_3. W formie cienkowarstwowej otrzymano w atmosferze utleniającej pentatlenek diwanadu, a w atmosferze redukującej V_6O_{13}, VO_2 lub mieszaninę tych faz. Temperatura wygrzewania miała znaczący wpływ na morfologię otrzymywanych nanostruktur. W przypadku nanostruktur V_2O_5 zarówno w materiale objętościowym jak i w próbkach cienkowarstwowych otrzymanych w atmosferze utleniającej, wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania w wyniku dojrzewania Ostwalda, obłe ziarna przekształcały się w nanopręty. W atmosferze obojętnej, wzrost temperatury wygrzewania prowadził do częściowej redukcji VO_2 do V_2O_3 oraz zmiany wielkości ziaren. W atmosferze redukującej zwiększenie temperatury wygrzewania prowadziło do wzrostu nanostruktur o nieregularnym kształcie. Natomiast poprzez wzrost temperatury redukcji cienkich warstw w zależności od materiału wyjściowego (warstwy amorficzne lub krystaliczne), otrzymywano odpowiednio: strukturę połączonych ze sobą ziaren lub odseparowane od siebie wydłużone nanokryształy o przekroju prostokątnym.

3. Wytworzone struktury nanokrystaliczne w układzie V–O powinny cechować się podobnymi bądź lepszymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi względem komercyjnie dostępnego materiału.

Właściwości elektryczne układu nanoprętów pentatlenku diwanadu są porównywalne do danych literaturowych. Natomiast ogniwa Li-ion z tymi nanostrukturami jako materiałem katodowym cechują się lepszą stabilnością cykliczną przy dużych wartościach prądu rozładowania (rzędu 2C, 5C) niż większość podobnych struktur prezentowanych w literaturze. W przypadku nanokryształów V_2O_5 na podłożach krzemowych można stwierdzić, że ich moduł Younga jest porównywalny z monokryształem pentatlenku diwanadu. Także temperatura przejścia MIT w objętościowej formie ditlenku wanadu odpowiada wartościom literaturowym.

Podsumowując, opracowana procedura otrzymywania różnych nanostruktur tlenków wanadu metodą zol-żel pozwala poprzez zmianę parametrów syntezy, na wytwarzanie struktur o właściwościach zbliżonych bądź lepszych do ich komercyjnie dostępnych materiałów. Ponadto otrzymane nanopręty pentatlenku diwanadu mogą znaleźć zastosowanie w nowej generacji bateriach Li-ion. Ze względu na prostotę przedstawionej metody można uznać, że jest ona obiecująca do wytwarzania różnych nanostrutkru tlenków wanadu na szerszą skalę.

Bibliografia

[1] B.M. Weckhuysen, D.E. Keller, Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis, Catal. Today. 78 (2003) 25–46. doi:10.1016/S0920-5861(02)00323-1.

[2] M.J. Armstrong, C. O'Dwyer, W.J. Macklin, J.D. Holmes, Evaluating the performance of nanostructured materials as lithium-ion battery electrodes, Nano Res. 7 (2014) 1–62. doi:10.1007/s12274-013-0375-x.

[3] M.-H. Yang, B.-M. Lin, S.-F. Yeh, J.-S. Tsai, Design of High Power Lithium Ion Battery for HEV Application, World Electr. Veh. J. 1 (2007) 161–164. http://www.evs24.org/wevajournal/php/download.php?f=vol1/WEVA-029.pdf.

[4] X. Zhang, M. Wu, S. Gao, Y. Xu, X. Cheng, H. Zhao, i in., Facile synthesis of uniform flower-like V2O5 hierarchical architecture for high-performance Li-ion battery, Mater. Res. Bull. 60 (2014) 659–664. doi:10.1016/j.materresbull.2014.09.046.

[5] N. Xu, X. Ma, M. Wang, T. Qian, J. Liang, W. Yang, i in., Stationary Full Li-Ion Batteries with Interlayer-Expanded V6O13 Cathodes and Lithiated Graphite Anodes, Electrochim. Acta. 203 (2016) 171–177. doi:10.1016/j.electacta.2016.04.044.

[6] H.A. Wriedt, The O-V (Oxygen-Vanadium) System, Bull. Alloy Phase Diagrams. 10 (1989) 271–277. doi:10.1007/BF02877512.

[7] Y.-B. Kang, Critical evaluation and thermodynamic optimization of the VO–VO2.5 system, J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 3187–3198. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.045.

[8] N. Bahlawane, D. Lenoble, Vanadium oxide compounds: Structure, properties, and growth from the gas phase, Chem. Vap. Depos. 20 (2014) 299–311. doi:10.1002/cvde.201400057.

[9] U. Schwingenschlögl, V. Eyert, The vanadium Magnéli phases VnO2n−1, Ann. Phys. 13 (2004) 475–510. doi:10.1002/andp.200410099.

[10] S. Surnev, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, Vanadium oxide surface studies, Prog. Surf. Sci. 73 (2003) 117–165. doi:10.1016/j.progsurf.2003.09.001.

[11] I. Kawada, M. Nakano, S. Masanobu, I. Motohiko, K. Noboru, M. Nakahira, Phase transition of V6O13, J. Less-Common Met. 32 (1973) 171–172.

[12] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz, red., V(n)O(2n+1) (n>=3): crystal structure of V4O9, w: Non-Tetrahedrally Bond. Bin. Compd. II, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2000: ss. 1–2. doi:10.1007/10681735_309.

[13] W.R. Robinson, High-temperature crystal chemistry of V2O3 and 1% chromium-doped V2O3, Acta Crystallogr. Sect. B. 31 (1975) 1153–1160. doi:10.1107/S0567740875004700.

[14] S. Westman, Note on a phase transition in VO_2, Acta Chem. Scand. 15 (1961) 217. doi:10.3891/acta.chem.scand.15-0217.

[15] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, Cryst. Struct. 1 (1963) 85–237.

[16] N.A. Chernova, M. Roppolo, A.C. Dillon, M.S. Whittingham, Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics, J. Mater. Chem. 19 (2009) 2526–2552. doi:10.1039/b819629j.

[17] **M. Prześniak-Welenc**, J. Karczewski, J. Smalc-Koziorowska, M. Łapiński, W. Sadowski, B. Kościelska, The influence of nanostructure size on V2O5 electrochemical properties as cathode materials for lithium ion batteries, RSC Adv. 6 (2016) 55689–55697. doi:10.1039/C6RA05695D.

[18] B. Fisher, J. Genossar, G.M. Reisner, Systematics in the metal-insulator transition temperatures in vanadium oxides, Solid State Commun. 226 (2016) 29–32. doi:10.1016/j.ssc.2015.10.015.

[19] A.L. Pergament, G.B. Stefanovich, A.A. Velichko, Oxide Electronics and Vanadium

Dioxide Perspective : A Review, J. Sel. Top. Nano Electron. Comput. 1 (2013) 24–43. doi:10.15393/j8.art.2013.3002.
[20] F.J. Morin, Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature, Phys. Rev. Lett. 3 (1959) 34–36. doi:10.1103/PhysRevLett.3.34.
[21] P. Balog, D. Orosel, Z. Cancarevic, C. Schön, M. Jansen, V2O5 phase diagram revisited at high pressures and high temperatures, J. Alloys Compd. 429 (2007) 87–98. doi:10.1016/j.jallcom.2006.04.042.
[22] V. Shklover, T. Haibach, F. Ried, R. Nesper, P. Novák, Crystal Structure of the Product of Mg2+ Insertion into V2O5 Single Crystals, J. Solid State Chem. 323 (1996) 317–323.
[23] K. Momma, F. Izumi, VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, J. Appl. Crystallogr. 44 (2011) 1272–1276. doi:10.1107/S0021889811038970.
[24] J. Haber, M. Witko, R. Tokarz, Vanadium pentoxide I. Structures and properties, Appl. Catal. A Gen. 157 (1997) 3–22. doi:10.1016/S0926-860X(97)00017-3.
[25] R. Enjalbert, J. Galy, A refinement of the structure of V2O5, Acta Crystallogr. C42 (1986) 1467–1469.
[26] K. Takahashi, Y. Wang, G. Cao, Growth and electrochromic properties of single-crystal V2O5 nanorod arrays, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 1–3. doi:10.1063/1.1857087.
[27] S.F. Cogan, N.M. Nguyen, S.J. Perrotti, R.D. Rauh, Optical properties of electrochromic vanadium pentoxide, J. Appl. Phys. 66 (1989) 1333–1337. doi:10.1063/1.344432.
[28] N.F. Mott, Conduction in glasses containing transition metal ions, J. Non. Cryst. Solids. 1 (1968) 1–17. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(68)90002-1.
[29] J. Livage, Vanadium Pentoxide Gels, Chem. Mater. 3 (1991) 578–593.
[30] N. Fateh, G. Fontalvo, C. Mitterer, Structural and mechanical properties of dc and pulsed dc reactive magnetron sputtered V2O5 film, J. Phys. D. Appl. Phys. 40 (2007) 7716–7719. doi:10.1088/0022-3727/40/24/019.
[31] Y. Zhu, Y. Zhang, L. Dai, F.C. Cheong, V. Tan, C.H. Sow, i in., Mechanical characterization of hotplate synthesized vanadium oxide nanobelts, Acta Mater. 58 (2010) 415–420. doi:10.1016/j.actamat.2009.09.018.
[32] F. Jachmann, C. Hucho, High elastic modulus in b-axis-oriented single crystal V2O5, Solid State Commun. 135 (2005) 440–443. doi:10.1016/j.ssc.2005.05.027.
[33] J. Muster, G.T. Kim, V. Krstic, J.G. Park, Y.W. Park, S. Roth, i in., Electrical Transport Through individual Vanadium Pentoxide Nanowires, Adv. Mater. 12 (2000) 420–424.
[34] T. Watanabe, Y. Ikeda, T. Ono, M. Hibino, M. Hosoda, K. Sakai, i in., Characterization of vanadium oxide sol as a starting material for high rate intercalation cathodes, Solid State Ionics. 151 (2002) 313–320. doi:10.1016/S0167-2738(02)00729-4.
[35] C. Ban, N.A. Chernova, M.S. Whittingham, Electrospun nano-vanadium pentoxide cathode, Electrochem. commun. 11 (2009) 522–525. doi:10.1016/j.elecom.2008.11.051.
[36] J. Pan, M. Li, Y. Luo, H. Wu, L. Zhong, Q. Wang, i in., Microwave-assisted hydrothermal synthesis of V2O5 nanorods assemblies with an improved Li-ion batteries performance, Mater. Res. Bull. 74 (2016) 90–95. doi:10.1016/j.materresbull.2015.10.020.
[37] J.P. Dunn, P.R. Koppula, H.G. Stenger, I.E. Wachs, Oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide over supported vanadia catalysts, Appl. Catal. B Environ. 19 (1998) 103–117. doi:10.1016/S0926-3373(98)00060-5.
[38] N.A. Szreder, P. Kupracz, **M. Prześniak-Welenc**, J. Karczewski, M. Gazda, K. Siuzdak, i in., Electronic and ionic relaxations in strontium – borate glass and glass-

ceramics containing bismuth and vanadium oxides, Solid State Ionics. 282 (2015) 37–48. doi:10.1016/j.ssi.2015.09.021.
[39] N.A. Szreder, P. Kupracz, **M. Prześniak-Welenc**, J. Karczewski, M. Gazda, R.J. Barczyński, Nonlinear and linear impedance of bismuth vanadate ceramics and its relation to structural properties, Solid State Ionics. 271 (2015) 86–90. doi:10.1016/j.ssi.2014.10.028.
[40] J.S. Braithwaite, C.R.A. Catlow, J.H. Harding, J.D. Gale, A theoretical study of lithium intercalation into V6O13 - a combined classical and quantum mechanical approach, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 4052–4059. doi:10.1039/b103928h.
[41] P.D. Dernier, Structural investigation of the metal-insulator transition in V6O13, Mater. Res. Bull. 9 (1974) 955–963. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(74)90176-7.
[42] T. Toriyama, T. Nakayama, T. Konishi, Y. Ohta, Charge and orbital orderings associated with metal-insulator transition in V6O13, Phys. Rev. B. 90 (2014) 085131(1–9). doi:10.1103/PhysRevB.90.085131.
[43] R.J. Swope, J.R. Smyth, A.C. Larson, H in rutile-type compounds: I. Single-crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile, Am. Mineral. 80 (1995) 448–453. doi:10.2138/am-1995-5-604.
[44] C. Leroux, G. Nihoul, G. Van Tendeloo, From VO2(B) to VO2(R): Theoretical structures of VO2 polymorphs and in situ electron microscopy, Phys. Rev. B. 57 (1998) 5111–5121. doi:10.1103/PhysRevB.57.5111.
[45] C. Piccirillo, R. Binions, I.P. Parkin, Nb-doped VO2 thin films prepared by aerosol-assisted chemical vapour deposition, Eur. J. Inorg. Chem. (2007) 4050–4055. doi:10.1002/ejic.200700284.
[46] D. Liu, H. Cheng, X. Xing, C. Zhang, W. Zheng, Thermochromic properties of W-doped VO2 thin films deposited by aqueous sol-gel method for adaptive infrared stealth application, Infrared Phys. Technol. 77 (2016) 339–343. doi:10.1016/j.infrared.2016.06.019.
[47] T.J. Hanlon, J.A. Coath, M.A. Richardson, Molybdenum-doped vanadium dioxide coatings on glass produced by the aqueous sol-gel method, Thin Solid Films. 436 (2003) 269–272. doi:10.1016/S0040-6090(03)00602-3.
[48] L. Whittaker, C. Jaye, Z. Fu, D.A. Fischer, S. Banerjee, Depressed phase transition in solution-grown VO2 nanostructures, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 8884–8894. doi:10.1021/ja902054w.
[49] M.B. Sahana, M.S. Dharmaprakash, S. a. Shivashankar, Microstructure and properties of VO2 thin films deposited by MOCVD from vanadyl acetylacetonate, J. Mater. Chem. 12 (2001) 333–338. doi:10.1039/b106563g.
[50] Y.Y. Luo, L.Q. Zhu, Y.X. Zhang, S.S. Pan, S.C. Xu, M. Liu, i in., Optimization of microstructure and optical properties of VO2 thin film prepared by reactive sputtering, J. Appl. Phys. 113 (2013) 183520(1–7). doi:10.1063/1.4803840.
[51] Ü.Ö.A. Arier, B.Ö. Uysal, The electrochromic performances of single phase VO2 nanoparticled films, Surf. Coatings Technol. 302 (2016) 482–486. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.06.059.
[52] M. Meenakshi, V. Gowthami, P. Perumal, R. Sivakumar, C. Sanjeeviraja, Influence of Dopant Concentration on the Electrochromic Properties of Tungsten Oxide Thin Films, Electrochim. Acta. 174 (2015) 302–314. doi:10.1016/j.electacta.2015.05.187.
[53] S. Autier-Laurent, B. Mercey, D. Chippaux, P. Limelette, C. Simon, Strain-induced pressure effect in pulsed laser deposited thin films of the strongly correlated oxide V2O3, Phys. Rev. B. 74 (2006) 195109(1–5). doi:10.1103/PhysRevB.74.195109.
[54] D. Grieger, M. Fabrizio, Low-temperature magnetic ordering and structural distortions in vanadium sesquioxide (V2O3), Phys. Rev. B. 92 (2015) 1–11.

doi:10.1103/PhysRevB.92.075121.
[55] Y. Guo, J. Robertson, Analysis of metal insulator transitions in VO2 and V2O3 for RRAMs, Microelectron. Eng. 109 (2013) 278–281. doi:10.1016/j.mee.2013.03.015.
[56] D. Ruzmetov, G. Gopalakrishnan, C. Ko, V. Narayanamurti, S. Ramanathan, Three-terminal field effect devices utilizing thin film vanadium oxide as the channel layer, J. Appl. Phys. 107 (2010) 114516(1–8). doi:10.1063/1.3408899.
[57] G. Guzman, F. Beteille, R. Morineau, J. Livage, Electrical switching in VO2 sol-gel films, J. Mater. Chem. 6 (1996) 505–506.
[58] Y. Ningyi, L. Jinhua, L. Chenglu, Valence reduction process from sol-gel V2O5 to VO2 thin films, Appl. Surf. Sci. 191 (2002) 176–180. doi:10.1016/S0169-4332(02)00180-0.
[59] I.E. Wachs, M.B. Weckhuysen, Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports, Appl. Catal. A Gen. 157 (1997) 67–90.
[60] S. Pavasupree, Y. Suzuki, A. Kitiyanan, S. Pivsa-Art, S. Yoshikawa, Synthesis and characterization of vanadium oxides nanorods, J. Solid State Chem. 178 (2005) 2152–2158. doi:10.1016/j.jssc.2005.03.034.
[61] A. Dhayal Raj, T. Pazhanivel, P. Suresh Kumar, D. Mangalaraj, D. Nataraj, N. Ponpandian, Self assembled V2O5 nanorods for gas sensors, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) 531–537. doi:10.1016/j.cap.2009.07.015.
[62] N. Asim, S. Radiman, M.A. Yarmo, M.S. Banaye Golriz, Vanadium pentoxide: Synthesis and characterization of nanorod and nanoparticle V2O5 using CTAB micelle solution, Microporous Mesoporous Mater. 120 (2009) 397–401. doi:10.1016/j.micromeso.2008.12.013.
[63] C.V.S. Reddy, J. Wei, Z. Quan-Yao, D. Zhi-Rong, C. Wen, S. Mho, i in., Cathodic performance of (V2O5+PEG) nanobelts for Li ion rechargeable battery, J. Power Sources. 166 (2007) 244–249. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.01.010.
[64] M. Qin, Q. Liang, A. Pan, S. Liang, Q. Zhang, Y. Tang, i in., Template-free synthesis of vanadium oxides nanobelt arrays as high-rate cathode materials for lithium ion batteries, J. Power Sources. 268 (2014) 700–705. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.06.103.
[65] M.E. Spahr, P. Stoschitzki-Bitterli, R. Nesper, O. Haas, P. Novák, Vanadium Oxide Nanotubes. A New Nanostructured Redox-Active Material for the Electrochemical Insertion of Lithium, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 2780–2783. doi:10.1149/1.1392008.
[66] B. Sipos, M. Duchamp, A. Magrez, L. Forro, N. Barisic, A. Kis, i in., Mechanical and electronic properties of vanadium oxide nanotubes, J. Appl. Phys. 105 (2009) 74317(1–5). doi:10.1063/1.3103280.
[67] N. Fateh, G. Fontalvo, C. Mitterer, Structural and mechanical properties of dc and pulsed dc reactive magnetron sputtered V2O5 films, J. Phys. D. Appl. Phys. 40 (2007) 7716–7719. doi:10.1088/0022-3727/40/24/019.
[68] J. Cui, D. Da, W. Jiang, Structure characterization of vanadium oxide thin films prepared by magnetron sputtering methods, Appl. Surf. Sci. 133 (1998) 225–229. doi:10.1016/S0169-4332(98)00201-3.
[69] X.J. Wang, H.D. Li, Y.J. Fei, X. Wang, Y.Y. Xiong, Y. Nie, i in., XRD and Raman study of vanadium oxide thin films deposited on fused silica substrates by RF magnetron sputtering, Appl. Surf. Sci. 177 (2001) 8–14. doi:10.1016/S0169-4332(00)00918-1.
[70] Q. Su, W. Lan, Y.Y. Wang, X.Q. Liu, Structural characterization of β-V2O5 films prepared by DC reactive magnetron sputtering, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 4177–4179. doi:10.1016/j.apsusc.2008.11.002.
[71] D. Vernardou, M. Apostolopoulou, D. Louloudakis, N. Katsarakis, E. Koudoumas, Hydrothermally grown β-V2O5 electrode at 95C, J. Colloid Interface Sci. 424 (2014)

1–6. doi:10.1016/j.jcis.2014.03.004.
[72] K. Jeyalakshmi, S. Vijayakumar, S. Nagamuthu, G. Muralidharan, Effect of annealing temperature on the supercapacitor behaviour of β-V2O5 thin films, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 760–766. doi:10.1016/j.materresbull.2012.11.054.
[73] V.P. Filonenko, M. Sundberg, P.-E. Werner, I.P. Zibrov, Structure of a high-pressure phase of vanadium pentoxide, β-V2O5., Acta Crystallogr. B. 60 (2004) 375–381. doi:10.1107/S0108768104012881.
[74] D. Vasanth Raj, N. Ponpandian, D. Mangalaraj, C. Viswanathan, Effect of annealing and electrochemical properties of sol-gel dip coated nanocrystalline V2O5 thin films, Mater. Sci. Semicond. Process. 16 (2013) 256–262. doi:10.1016/j.mssp.2012.11.001.
[75] M. Niederberger, M.H. Bartl, G.D. Stucky, Benzyl alcohol and transition metal chlorides as a versatile reaction system for the nonaqueous and low-temperature synthesis of crystalline nano-objects with controlled dimensionality, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 13642–13643. doi:10.1021/ja027115i.
[76] Z. Huang, H. Zeng, L. Xue, X. Zhou, Y. Zhao, Q. Lai, Synthesis of vanadium oxide, V6O13 hollow-flowers materials and their application in electrochemical supercapacitors, J. Alloys Compd. 509 (2011) 10080–10085. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.042.
[77] C. Lampe-Önnerud, P. Nordblad, J.O. Thomas, Chemical intercalation of lithium into a V6O13 host, Solid State Ionics. 81 (1995) 189–199. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(95)00181-5.
[78] K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, Electrochemical properties of non-stoichiometric V6O13, Electrochim. Acta. 28 (1983) 1829–1833. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(83)87022-4.
[79] H.M. Zeng, Y. Zhao, Y.J. Hao, Q.Y. Lai, J.H. Huang, X.Y. Ji, Preparation and capacitive properties of sheet V6O13 for electrochemical supercapacitor, J. Alloys Compd. 477 (2009) 800–804. doi:10.1016/j.jallcom.2008.10.100.
[80] A. Gorenstein, A. Khelfa, J.P. Guesdon, G.A. Nazri, O.M. Hussain, I. Ivanov, i in., The growth and electrochemical properties of V6013 flash-evaporated films, Solid State Ionics. 76 (1995) 133–141. doi:10.1016/0167-2738(94)00237-M.
[81] M. Pan, H. Zhong, S. Wang, J. Liu, Z. Li, X. Chen, i in., Properties of VO2 thin film prepared with precursor VO(acac)2, J. Cryst. Growth. 265 (2004) 121–126. doi:10.1016/j.jcrysgro.2003.12.065.
[82] D.A. Vinichenko, V.P. Zlomanov, V.A. Vasil'ev, D.S. Seregin, O.Y. Berezina, Synthesis of vanadium dioxide films by a modified sol-gel process, Inorg. Mater. 47 (2011) 279–284. doi:10.1134/S0020168511030216.
[83] J. Wu, W. Huang, Q. Shi, J. Cai, D. Zhao, Y. Zhang, i in., Effect of annealing temperature on thermochromic properties of vanadium dioxide thin films deposited by organic sol-gel method, Appl. Surf. Sci. 268 (2013) 556–560. doi:10.1016/j.apsusc.2013.01.007.
[84] O. Berezina, D. Kirienko, A. Pergament, G. Stefanovich, A. Velichko, V. Zlomanov, Vanadium oxide thin films and fibers obtained by acetylacetonate sol–gel method, Thin Solid Films. 574 (2015) 15–19. doi:10.1016/j.tsf.2014.11.058.
[85] J. Piao, S. Takahashi, S. Kohiki, Preparation and Characterization of V2O3 Powder and Film, Japanese J. Appl. Physics,. 37 (1998) 6519–6523.
[86] J. Qi, G. Ning, Y. Zhao, Synthesis and characterization of V2O3 microcrystal particles controlled by thermodynamic parameters, Mater. Sci. 28 (2010) 535–543.
[87] N. Pinna, M. Antonietti, M. Niederberger, A novel nonaqueous route to V2O3 and Nb2O5 nanocrystals, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 250 (2004) 211–213. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.04.078.
[88] Y.X. Guo, C.W. Zou, Y.F. Liu, Y.Q. Xu, X.L. Wang, J.Y. Yu, i in., Facile preparation

of vanadium oxide thin films on sapphire(0001) by sol-gel method, J. Sol-Gel Sci. Technol. 70 (2014) 40–46. doi:10.1007/s10971-014-3271-2.
[89] **M. Prześniak**, Praca magisterksa: Wytwarzanie metodą zol – żel i struktura cienkich warstw VxOy, Gdańsk, 2012.
[90] C.J. Brinker, Glasses and Glass Ceramics from Gels Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure, J. Non. Cryst. Solids. 100 (1988) 31–50. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(88)90005-1.
[91] C.J. Brinker, C.S. Ashley, R.A. Cairncross, K.S. Chen, A.J. Hurd, S.T. Reed, i in., Sol—gel derived ceramic films — fundamentals and applications, 1996. doi:10.1007/978-94-009-1501-5_6.
[92] A.C. Pierre, Introduction to Sol-Gel Processing, 1998. doi:10.1007/978-1-4615-5659-6.
[93] C. Koch, I. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprek, Structural Nanocrystalline Materials. Fundamentals and Applications, Second, Cambridge University Press, New York, 2007. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
[94] G.J. Fang, Z.L. Liu, Y.Q. Wang, H.H. Liu, K.L. Yao, Orientated growth of V2O5 electrochromic thin films on transparent conductive glass by pulsed excimer laser ablation technique, J. Phys. D. Appl. Phys. 33 (2000) 3018–3021. doi:http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/33/23/302.
[95] S. Guimond, J.M. Sturm, D. Göbke, Y. Romanyshyn, M. Naschitzki, H. Kuhlenbeck, i in., Well-Ordered V2O5(001) Thin Films on Au(111): Growth and Thermal Stability, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 11835–11846.
[96] W. Jin, S. Yan, L. An, W. Chen, S. Yang, C. Zhao, i in., Enhancement of ethanol gas sensing response based on ordered V2O5 nanowire microyarns, Sensors Actuators B Chem. 206 (2015) 284–290. doi:10.1016/j.snb.2014.09.064.
[97] B. Bhushan, Springer Handbook of Nanotechnology, Springer Berlin Heidelberg, Germany, 2004.
[98] L.-C. Tien, Y.-J. Chen, Effect of surface roughness on nucleation and growth of vanadium pentoxide nanowires, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 3584–3588. doi:10.1016/j.apsusc.2011.11.120.
[99] M. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec, Krystalografia, 3. wyd., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007.
[100] B.V. Crist, Handbook of Monochromatic XPS Spectra, Wiley, Chichester, 2000.
[101] A.C. Fischer-Cripps, Nanoindentation, 3. wyd., Springer, London, 2011. doi:10.1007/978-1-4419-9872-9.
[102] A.C. Fischer-Cripps, The IBIS Handbook of Nanoindentation, Fischer-Cripps Laboratories Pty Ltd P.O., Forestville, 2009. www.ibisonline.com.au.
[103] K.R. Williams, Silicon wet isotropic etch rates, w: R. Hull (Red.), Properities Cryst. Silicon, INSPEC, London, 1998: ss. 811–814.
[104] **M. Prześniak-Welenc**, M. Łapiński, T. Lewandowski, B. Kościelska, L. Wicikowski, W. Sadowski, The Influence of Thermal Conditions on V2O5 Nanostructures Prepared by Sol-Gel Method, J. Nanomater. Article ID (2015) 8 pages.
[105] **M. Prześniak-Welenc**, N.A. Szreder, A. Winiarski, M. Łapiński, B. Kościelska, R.J. Barczyński, i in., Electrical conductivity and relaxation processes in V2O5 nanorods prepared by sol-gel method, Phys. Status Solidi. 252 (2015) 2111–2116. doi:10.1002/pssb.201552113.
[106] D.W. Su, S.X. Dou, G.X. Wang, Hierarchical orthorhombic V2O5 hollow nanospheres as high performance cathode materials for sodium-ion batteries, J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 11185–11194. doi:10.1039/c4ta01751j.
[107] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, Spektroskopowe Metody Identyfikacji Związków Organicznych, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007.
[108] G. Davidson, Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds,

Volume 33, Royal Society of Chemistry, North Yorkshire, 2000.
[109] R. Abazari, S. Sanati, L.A. Saghatforoush, Non-aggregated divanadium pentoxide nanoparticles: A one-step facile synthesis. Morphological, structural, compositional, optical properties and photocatalytic activities, Chem. Eng. J. 236 (2014) 82–90. doi:10.1016/j.cej.2013.09.056.
[110] P. Ragupathy, S. Shivakumara, H.N. Vasan, N. Munichandraiah, Preparation of Nanostrip V2O5 by the Polyol Method and Its Electrochemical Characterization as Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 16700–16707. doi:10.1021/jp804182z.
[111] B. Wojtkowiak, M. Chabanel, Spektrochemia Molekularna, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1984.
[112] R. Pampuch, Zarys nauki o materiałach Materiały ceramiczne, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1977.
[113] L. Ratke, P.W. Voorhees, Growth and Coarsening Ostwald Ripening in Material Processing, 1. wyd., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 2002. doi:10.1007/978-3-662-04884-9.
[114] C.W. Zou, X.D. Yan, J. Han, R.Q. Chen, W. Gao, Microstructures and optical properties of β-V2O5 nanorods prepared by magnetron sputtering, J. Phys. D. Appl. Phys. 42 (2009) 145402 (5pp). doi:10.1088/0022-3727/42/14/145402.
[115] A.M. Glushenkov, V.I. Stukachev, M.F. Hassan, G.G. Kuvshinov, H.K. Liu, Y. Chen, A Novel Approach for Real Mass Transformation from V2O5 Particles to Nanorods, Cryst. Growth Des. 8 (2008) 3662–3665. doi:10.1021/cg800257d.
[116] K. Honma, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi, Fabrication, microstructure and electrical conductivity of V2O5 ceramics, Mater. Res. Bull. 31 (1996) 531–537.
[117] J. Mendialdua, R. Casanova, Y. Barbaux, XPS studies of V2O5, V6O13, VO2 and V2O3, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 71 (1995) 249–261. doi:10.1016/0368-2048(94)02291-7.
[118] R.L. Blaine, H.E. Kissinger, Homer Kissinger and the Kissinger equation, Thermochim. Acta. 540 (2012) 1–6. doi:10.1016/j.tca.2012.04.008.
[119] W.-J. Shen, K.W. Sun, C.S. Lee, Electrical characterization and Raman spectroscopy of individual vanadium pentoxide nanowire, J. Nanoparticle Res. 13 (2011) 4929–4936. doi:10.1007/s11051-011-0471-3.
[120] W.K. Lee, J.F. Liu, A.S. Nowick, Limiting behavior of ac conductivity in ionically conducting crystals and glasses: A new universality, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 1559–1561. doi:10.1103/PhysRevLett.67.1559.
[121] B.S. Lim, A. V. Vaysleyb, A.S. Nowick, Nature of the constant-loss dielectric response of various crystals and glasses, Appl. Phys. A Solids Surfaces. 56 (1993) 8–14. doi:10.1007/BF00351896.
[122] T. Allersma, R. Hakim, T.N. Kennedy, J.D. Mackenzie, Structure and Physical Properties of Solid and Liquid Vanadium Pentoxide, J. Chem. Phys. 46 (1967) 154–160. doi:doi:10.1063/1.1840366.
[123] C. Sanchez, M. Henryt, J. Livage, Free and bound polarons in vanadium pentoxide, Physics (College. Park. Md). 15 (1982) 7133–7141. doi:10.1088/0022-3719/15/35/011.
[124] K.S. Cole, R.H. Cole, Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics, J. Chem. Phys. 9 (1941) 341–351. doi:10.1063/1.1750906.
[125] J.R. Macdonald, D.R. Franceschetti, Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems, edited by J. R. Macdonald, Wiley, New York, 1987.
[126] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, Wiley, New Jersey, 2005. doi:10.1002/0471716243.
[127] M. Hussain, M. Nadeem, H. Sun, S. Karim, A. Nisar, M. Khan, i in., Electrical transport properties of single crystal vanadium pentoxide nanowires, Mater. Chem.

Phys. 159 (2015) 19–24. doi:10.1016/j.matchemphys.2015.03.036.
[128] L.-C. Tien, Y.-J. Chen, Influence of growth ambient on the surface and structural properties of vanadium oxide nanorods, Appl. Surf. Sci. 274 (2013) 64–70. doi:10.1016/j.apsusc.2013.02.092.
[129] A. Odani, V.G. Pol, S.V. Pol, M. Koltypin, A. Gedanken, D. Aurbach, Testing carbon-coated VOx prepared via reaction under autogenic pressure at elevated temperature as li-insertion materials, Adv. Mater. 18 (2006) 1431–1436. doi:10.1002/adma.200501611.
[130] E. Khoo, J. Wang, J. Ma, P.S. Lee, Electrochemical energy storage in a β-Na0.33V2O5 nanobelt network and its application for supercapacitors, J. Mater. Chem. 20 (2010) 8368–8374. doi:10.1039/c0jm00652a.
[131] A. Pan, J.-G. Zhang, Z. Nie, G. Cao, B.W. Arey, G. Li, i in., Facile synthesized nanorod structured vanadium pentoxide for high-rate lithium batteries, J. Mater. Chem. 20 (2010) 9193–9199. doi:10.1039/c0jm01306d.
[132] H. Wang, D. Ma, Y. Huang, X. Zhang, Electrospun V2O5 nanostructures with controllable morphology as high-performance cathode materials for lithium-ion batteries., Chem. Eur. J. 18 (2012) 8987–8993. doi:10.1002/chem.201200434.
[133] M.M. Rahman, A.Z. Sadek, I. Sultana, X.J. Dai, M.R. Field, D.G. McCulloch, i in., Self-assembled V2O5 interconnected microspheres produced in a fish-water electrolyte medium as a highperformance lithium-ion-battery cathode, Nano Res. 8 (2015) 3591–3603. doi:10.1007/s12274-015-0859-y.
[134] S.H. Ng, S.Y. Chew, J. Wang, D. Wexler, Y. Tournayre, K. Konstantinov, i in., Synthesis and electrochemical properties of V2O5 nanostructures prepared via a precipitation process for lithium-ion battery cathodes, J. Power Sources. 174 (2007) 1032–1035. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.166.
[135] S. Liang, M. Qin, Y. Tang, Q. Zhang, X. Li, X. Tan, i in., Facile synthesis of nanosheet-structured V2O5 with enhanced electrochemical performance for high energy lithium-ion batteries, Met. Mater. Int. 20 (2014) 983–988. doi:10.1007/s12540-014-5025-7.
[136] S. Liang, Y. Hu, Z. Nie, H. Huang, T. Chen, A. Pan, i in., Template-free synthesis of ultra-large V2O5 nanosheets with exceptional small thickness for high-performance lithium-ion batteries, Nano Energy. 13 (2015) 58–66. doi:10.1016/j.nanoen.2015.01.049.
[137] K.M. Shaju, G. V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, Li-ion kinetics and polarization effect on the electrochemical performance of Li(Ni1/2Mn1/2)O2, Electrochim. Acta. 49 (2004) 1565–1576. doi:10.1016/j.electacta.2003.11.018.
[138] S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow, Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries, Electrochim. Acta. 49 (2004) 1057–1061. doi:10.1016/j.electacta.2003.10.016.
[139] L. Mai, L. Xu, C. Han, X. Xu, Y. Luo, S. Zhao, i in., Electrospun ultralong hierarchical vanadium oxide nanowires with high performance for lithium ion batteries, Nano Lett. 10 (2010) 4750–4755. doi:10.1021/nl103343w.
[140] J.M. Cocciantelli, M. Menetrier, C. Delmas, J.P. Doumerc, M. Pouchard, M. Broussely, i in., On the δ-γ irreversible transformation in Li//V2O5 secondary batteries, Solid State Ionics. 78 (1995) 143–150. doi:16/0167-2738(95)00015-X.
[141] J.P. Dunn, H.G. Stenger, I.E. Wachs, Oxidation of sulfur dioxide over supported vanadia catalysts: molecular structure – reactivity relationships and reaction kinetics, Catal. Today. 51 (1999) 301–318. doi:10.1016/S0920-5861(99)00052-8.
[142] M. Schraml-Marth, A. Wokaun, M. Pohl, H.-L. Krauss, Spectroscopic investigation of the structure of silica-supported vanadium oxide catalysts at submonolayer coverages, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87 (1991) 2635–2646. doi:10.1039/ft9918702635.

[143] M.L. Ferreira, M. Volpe, A combined theoretical and experimental study of supported vanadium oxide catalysts, J. Mol. Catal. A Chem. 184 (2002) 349–360. doi:10.1016/S1381-1169(02)00026-2.
[144] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564–1583. doi:10.1557/JMR.1992.1564.
[145] G. Beamson, N. Moslemzadeh, P. Weightman, J.F. Watts, Al Kα and Cu Kα1 excited XPS of vanadium oxide and VF3 powders: Measurement of the V 1s - KLL Auger parameters, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 162 (2008) 19–24. doi:10.1016/j.elspec.2007.08.001.
[146] E. Cazzanelli, G. Mariotto, S. Passerini, W.H. Smyrl, a. Gorenstein, Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films deposited by reactive RF sputtering, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 56 (1999) 249–258. doi:10.1016/S0927-0248(98)00135-4.
[147] M. Demeter, M. Neumann, W. Reichelt, Mixed-valence vanadium oxides studied by XPS, Surf. Sci. 454 (2000) 41–44. doi:10.1016/S0039-6028(00)00111-4.
[148] F. Gracia, F. Yubero, J.P. Espinós, A.R. González-Elipe, First nucleation steps of vanadium oxide thin films studied by XPS inelastic peak shape analysis, Appl. Surf. Sci. 252 (2005) 189–195. doi:10.1016/j.apsusc.2005.01.115.
[149] G.A. Sawatzky, D. Post, X-ray photoelectrom and Auger spectroscopy study of some vanadium oxides, Phys. Rev. B. 20 (1979) 1546–1555.
[150] G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G.B. Marin, R. De Gryse, Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V5+ to V0+), J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 135 (2004) 167–175. doi:10.1016/j.elspec.2004.03.004.
[151] D.-H. Youn, H.-T. Kim, B.-G. Chae, Y.-J. Hwang, J.-W. Lee, S.-L. Maeng, i in., Phase and structural characterization of vanadium oxide films grown on amorphous SiO2/Si substrates, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 22 (2004) 719–724. doi:10.1116/1.1723217.
[152] S. Lu, L. Hou, F. Gan, Preparation and optical properties of phase-change VO2 thin films, J. Mater. Sci. 28 (1993) 2169–2177. doi:10.1007/BF00367579.
[153] D.S. Su, R. Schlögl, Thermal decomposition of divanadium pentoxide V2O5: Towards a nanocrystalline V2O3 phase, Catal. Letters. 83 (2002) 115–119. doi:10.1023/A:1021042232178.
[154] D.P. Partlow, S.R. Gurkovich, K.C. Radford, L.J. Denes, Switchable vanadium oxide films by a sol-gel process, J. Appl. Phys. 70 (1991) 443–452. doi:10.1063/1.350272.
[155] D. Gebauer, M. Kellermeier, J.D. Gale, L. Bergström, H. Cölfen, Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallisation., Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 2348–2371. doi:10.1039/c3cs60451a.

Spis tabel

Tabela 1.1 Parametry komórek elementarnych tlenków widocznych na rysunku 1.1. Na podstawie [6,11–15]. 11

Tabela 1.2 Temperatura przejścia MIT w tlenkach z serii V_nO_{2n-1}. Na podstawie [9,18–20]. 12

Tabela 2.1 Zestawienie odczynników chemicznych użytych do syntezy materiału wyjściowego. 31

Tabela 2.2 Zestawienie temperatur wygrzewania próbek objętościowych w zależności od użytej atmosfery. 33

Tabela 2.3 Zestawienie temperatur wygrzewania i ilości naniesionych powłok w zależności od użytej atmosfery. 34

Tabela 3.1 Zestawienie wielkości krystalitów w próbkach objętościowych w zależności od temperatury wygrzewania w atmosferze N_2O_2. 39

Tabela 3.2 Częstości grupowe drgań czynnych w średniej podczerwieni dla pasm występujących w badanych próbkach (na podstawie [107–109,111]) 42

Tabela 3.3 Zestawienie rozmiarów i kształtów kryształów V_2O_5 otrzymanych w atmosferze N_2O_2 w zakresie temperatur wygrzewania 250–650°C. 50

Tabela 3.4 Położenia poszczególnych procesów termicznych, widocznych na rysunku 3.22. 56

Tabela 3.5 Zestawienie zmian masy próbki widocznych na krzywej TG (rysunek 3.22). 56

Tabela 3.6 Położenie maksimów krystalizacji pierwotnej T_{P1} i wtórnej T_{P2} w zależności od szybkości wzrostu temperatury oraz energie aktywacji odpowiadające poszczególnym procesom. 58

Tabela 3.7 Porównanie położeń kolejnych maksimów katodowych na krzywej CV ogniw $Li/Li^+/L_xV_2O_5$ z danymi literaturowymi. Na podstawie [4,131,132,135,136]. 69

Tabela 3.8 Wartość pojemności rozładowania ogniw $Li/Li^+/L_{ix}V_2O_5$ w zależności od szybkości prądu rozładowania. 72

Tabela 3.9 Zestawienie uśrednionej wielkości krystalitów w próbkach cienkowarstwowych w zależności od użytego podłoża i temperatury wygrzewania. 79

Tabela 3.10 Zestawienie rozmiarów i kształtów kryształów V_2O_5 w zależności od temperatury wygrzewania i rodzaju użytego podłoża. 83

Tabela 3.11 Parametr S_q w zależności od czasu trawienia podłoża. 85

Tabela 3.12 Rozmiar krystalitów α-V_2O_5 w próbkach cienkowarstwowych w zależności od czasu trawienia podłoży krzemowych. 87

Tabela 3.13 Porównanie modułu Younga z danymi literaturowymi. 91

Tabela 4.1 Zestawienie wielkości krystalitów faz VO_2 i V_2O_3 w zależności od temperatury wygrzewania. 93

Tabela 4.2 Koncentracja faz α-VO_2 i h-V_2O_3 w wybranych próbkach w zależności od temperatury wygrzewania. 96

Tabela 4.3 Zestawienie rozmiarów i kształtów kryształów, w materiale objętościowym, otrzymanych w atmosferze Ar w zakresie temperatur 500–1000°C. 98

Tabela 4.4 Położenia poszczególnych minimów endotermicznych widocznych na rysunku 4.5. 99

Tabela 4.5 Zestawienie zmian masy próbki widocznych na krzywej TG (rysunek 4.5). 100

Tabela 5.1 Zestawienie wielkości krystalitów w próbkach objętościowych w zależności od temperatury wygrzewania w atmosferze Ar/H_2. 104

Tabela 5.2 Zestawienie rozmiarów i kształtów kryształów w materiale objętościowym otrzymanych w atmosferze Ar/H_2 w zakresie temperatur 600–750°C..... 105

Tabela 5.3 Zestawienie wielkości krystalitów poszczególnych faz próbek cienkowarstwowych w zależności od temperatury wygrzewania w atmosferze Ar/H_2..... 108

Spis rysunków

Rysunek 1.1 Diagram fazowy układ równowagi V – O. Na podstawie [7]. 10

Rysunek 1.2 Struktura rombowa α-V_2O_5 oraz pojedyncza jednostka VO_6 z wyszczególnionymi tlenami oraz długościami wiązań. Strukturę wygenerowano na podstawie [22] w programie VESTA [23]. 13

Rysunek 1.3 Struktura V_6O_{13} składająca się z dwóch elementów. Pierwszy jest zaznaczony kolorem zielonym (V_1), drugi kolorem niebieskim i różowym (V_2 i V_3). Strukturę wygenerowano na podstawie [41] w programie VESTA [23]. 15

Rysunek 1.4. Struktura jednoskośna i struktura rutylu VO_2 z zaznaczonymi długościami wiązań. Struktury wygenerowano na podstawie [15,43] w programie VESTA [23]..... 16

Rysunek 1.5. Struktura romboedryczna (struktura korundu) V_2O_3. Strukturę wygenerowano na podstawie [13] w programie VESTA [23]. 18

Rysunek 1.6 Schematyczne przedstawienie możliwych struktur tlenków wanadu na powierzchni nośnika w zależności od ilości wanadu znajdującego się w osadzonej warstwie. Na podstawie [1,15] 19

Rysunek 1.7 Schematyczne przedstawienie etapów w syntezie materiałów metodą zol-żel. Na podstawie [93]. 23

Rysunek 2.1 Schemat blokowy przedstawiający w uproszczony sposób kolejne etapy syntezy poszczególnych próbek. 30

Rysunek 2.2 Program temperaturowy wykorzystany w procedurze otrzymywania próbek cienkowarstwowych oraz objętościowych. 32

Rysunek 2.3 Próbki proszkowe otrzymane w wyniku wygrzewania w atmosferze utleniającej. 33

Rysunek 2.4 Wybrane próbki proszkowe otrzymane w wyniku wygrzewania w atmosferze obojętnej. 33

Rysunek 2.5 Wybrane próbki proszkowe otrzymane w wyniku wygrzewania w atmosferze redukującej. 34

Rysunek 3.1 Widma dyfrakcyjne próbek objętościowych otrzymanych w atmosferze N_2O_2 w zakresie temperatur 200–300°C. 37

Rysunek 3.2 Wybrane widma dyfrakcyjne próbek objętościowych otrzymanych w atmosferze N_2O_2 w zakresie temperatur 350–650°C. Wstawka przedstawia widmo referencyjne karty JCPDS nr 41–1426, która odpowiada α-V_2O_5 o strukturze rombowej z grupą przestrzenną Pmmn (Nr 59)..... 37

Rysunek 3.3 Obliczone widmo dyfrakcyjne α-V_2O_5 o strukturze rombowej i grupie przestrzennej Pmmn (Nr 59) [22]. 38

Rysunek 3.4 Widmo dyfrakcyjne kserożelu otrzymanego z $OV(OC_3H_7)_3$ wygrzewanego w temperaturze 600°C w atmosferze N_2O_2. 38

Rysunek 3.5 Rozmiar krystalitów fazy α-V_2O_5 w zależność od temperatury wygrzewania próbek. 40

Rysunek 3.6 Widmo FTIR kserożelu nie poddawanego wygrzewaniu. 41

Rysunek 3.7 Widma FTIR wybranych próbek objętościowych otrzymanych w atmosferze N_2O_2. Gdzie: OH, R, V_2O_5 – zakresy występowania grup funkcyjnych pochodzących odpowiednio od: wody, reszt organicznych oraz pentatlenku diwanadu. 43

Rysunek 3.8 Widma XPS próbek wygrzewanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze a) 550°C i b) 650°C. 44

Rysunek 3.9 Obrazy SEM próbek objętościowych wygrzewanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze a) 100°C i b) 200°C. 45

Rysunek 3.10 Obrazy SEM próbek objętościowych wygrzewanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze a) 250°C i b) 300°C. 46

Rysunek 3.11 Obrazy SEM próbki objętościowej wygrzewanej w atmosferze N_2O_2 w temperaturze 350°C (a,b). Kolorem żółtym zaznaczono obszar, dla którego uzyskano obraz o większym powiększeniu (b). 46

Rysunek 3.12 Obrazy SEM próbki objętościowej wygrzewanej w atmosferze N_2O_2 w temperaturze 400°C (a,b). Kolorem żółtym zaznaczono obszar, dla którego uzyskano obraz o większym powiększeniu (b). 47

Rysunek 3.13 Obrazy SEM kryształów otrzymanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze 450°C (a,b). Kolorem żółtym zaznaczono obszar, dla którego uzyskano obraz o większym powiększeniu (b). Czerwone strzałki wskazują kolejne stopnie wzrostowe kryształu. 47

Rysunek 3.14 Obrazy SEM kryształów otrzymanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze 500°C (a,b). Kolorem żółtym zaznaczono obszar, dla którego uzyskano obraz o większym powiększeniu (b). Czerwone strzałki wskazują kolejne stopnie wzrostowe kryształu. 48

Rysunek 3.15 Obrazy SEM kryształów otrzymanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze 550°C (a, b). Kolorem żółtym zaznaczono obszar, dla którego uzyskano obraz o większym powiększeniu (b). Czerwone strzałki wskazują kolejne stopnie wzrostowe kryształu. 48

Rysunek 3.16 Obrazy SEM nanoprętów otrzymanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze 600°C (a, b). Kolorem żółtym zaznaczono obszar, dla którego uzyskano obraz o większym powiększeniu (b). Czerwone strzałki wskazują kolejne stopnie wzrostowe kryształu. 49

Rysunek 3.17 Obrazy SEM nanoprętów otrzymanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze 650°C, a) widok ogólny, b) obraz pojedynczych nanoprętów. 49

Rysunek 3.18 Obrazy TEM pojedynczego nanopręta V_2O_5 (a,b). Kolorem żółtym zaznaczono obszar, dla którego uzyskano obraz o większym powiększeniu (b). 52

Rysunek 3.19 Obraz TEM dwóch złączonych ze sobą nanoprętów V_2O_5 (a). SEAD otrzymane z zaznaczonych obszarów poszczególnych nanoprętów (b,c). 52

Rysunek 3.20 Schemat przedstawiający typowy nanopręt α-V_2O_5 otrzymany w temperaturze 650°C. 53

Rysunek 3.21 Schemat poglądowy zmian morfologii struktur α-V_2O_5 w zależności od temperatury wygrzewania. 54

Rysunek 3.22 Krzywe DSC/TG kserożelu uzyskane w atmosferze utleniającej. 55

Rysunek 3.23 Krzywa TG wraz z krzywymi prądu jonowego: wody m/z 18, tlenu m/z 32 oraz ditlenku węgla m/z 44. 57

Rysunek 3.24 Zależność $\ln(\beta/T_P^2)$ od $1000/T_P$ dla krystalizacji a) pierwotnej i b) wtórnej..... 58

Rysunek 3.25 Schemat poglądowy oraz zdjęcie próbki, przygotowanej do badań właściwości elektrycznych metodą spektroskopii impedancyjnej. 59

Rysunek 3.26 Wykres przewodności właściwej w funkcji częstości i temperatury dla nanoprętów V_2O_5 uformowanych w objętościową pastylkę. 60

Rysunek 3.27 Stałoprądowa przewodność elektryczna w funkcji $1000T^{-1}$ oraz energia aktywacji dla nanoprętów α-V_2O_5 uformowanych w objętościową pastylkę..... 61

Rysunek 3.28 Przykładowy wykresy Nyquista dla pomiaru przeprowadzonego w temperaturze -100°C. Wstawka przedstawia obwód zastępczy użyty do dopasowania danych gdzie: R_1, R_2 – współczynniki oraz odpowiadające im elementy CPE1, CPE2. 63

Rysunek 3.29 Przewodność w funkcji $1000T^{-1}$ oraz wyznaczona energia aktywacji dla procesów relaksacyjnych zachodzących w nanoprętach α-V_2O_5. 64

Rysunek 3.30 Zależność temperaturowa dla parametru dyspersji α w nanoprętach α-V_2O_5... 64

Rysunek 3.31 Obrazy SEM elektrod z nanostrukturami α-V_2O_5 otrzymanymi w temperaturze a) 550°C i b) 650°C jako materiałem aktywnym. 66

Rysunek 3.32 Woltamperogramy cykliczne ogniw $Li/Li^+/L_xV_2O_5$ z nanostrukturami otrzymanymi w temperaturze a) 550°C i b) 650°C jako materiałem aktywnym. 67

Rysunek 3.33 Obrazy SEM elektrody z nanostrukturami α-V_2O_5 otrzymanymi w temperaturze 550°C jako materiałem aktywnym a) przed i b) po 15 cyklach CV..... 69

Rysunek 3.34 Obrazy SEM elektrody z nanostrukturami α-V_2O_5 otrzymanymi w temperaturze 650°C jako materiałem aktywnym a) przed i b) po 15 cyklach CV..... 70

Rysunek 3.35 Krzywe ładowania i rozładowania dla kolejnych 30 cykli przy szybkości rozładowania prądem C/5 (1C = 294 $mA \cdot g^{-1}$) ogniw $Li/Li^+/Li_xV_2O_5$ z α-V_2O_5 jako materiałem aktywnym otrzymanym w temperaturze a) 550°C i b) 650°C. 71

Rysunek 3.36 Pojemność rozładowania ogniw $Li/Li^+/Li_xV_2O_5$ w kolejnych cyklach dla różnych wartości prądu rozładowania. 72

Rysunek 3.37 Pojemność rozładowania ogniw $Li/Li^+/Li_xV_2O_5$ w kolejnych cyklach przy szybkości rozładowania prądem a) C/5 i b) 2C (gdzie 1C = 294 $mA \cdot g^{-1}$). 73

Rysunek 3.38 Przykładowe wykresy Nyquista *ogniwa550* przed cyklami (zielone trójkąty) i po 10 cyklach (niebieskie kółka). Wstawka przedstawia obwód zastępczy użyty do dopasowania danych gdzie: Re – opór omowy, R_{sf} – rezystancja związana z procesem powierzchniowej wymiany ładunku oraz odpowiadająca jej pojemność C_{sf}, R_b – rezystancja odpowiadająca procesom objętościowego procesu wymiany ładunku i związaną z nią pojemnością C_b, R_{ct} – rezystancja warstwy podwójnej i odpowiadająca jej pojemność C_{dl}, W – element Warburga związany z dyfuzją. 75

Rysunek 3.39 Wybrane widma dyfrakcyjne próbek cienkowarstwowych osadzonych na podłożach szklanych otrzymanych w atmosferze N_2O_2 w zakresie temperatur wygrzewania 100–650°C. 78

Rysunek 3.40 Wybrane widma dyfrakcyjne próbek cienkowarstwowych osadzonych na podłożach Si (111) otrzymanych w atmosferze N_2O_2 w zakresie temperatur wygrzewania 100–650°C. 78

Rysunek 3.41 Rozmiar krystalitów fazy α-V_2O_5 w próbkach cienkowarstwowych w zależności od rodzaju użytego podłoża i temperatury wygrzewania. 79

Rysunek 3.42 Obrazy SEM próbek cienkowarstwowych osadzonych na a) szkle kwarcowym i b) krzemie wygrzewanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze 200°C. 80

Rysunek 3.43 Obrazy SEM próbek cienkowarstwowych osadzonych na a) szkle kwarcowym i b) krzemie wygrzewanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze w 300°C. 81

Rysunek 3.44 Obrazy SEM próbek cienkowarstwowych osadzonych na a) szkle kwarcowym i b) krzemie wygrzewanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze w 400°C. 81

Rysunek 3.45 Obrazy SEM próbek cienkowarstwowych osadzonych na a) szkle kwarcowym i b) krzemie wygrzewanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze w 450°C. 81

Rysunek 3.46 Obrazy SEM próbek cienkowarstwowych osadzonych na a) szkle kwarcowym i b) krzemie wygrzewanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze w 480°C. 82

Rysunek 3.47 Obrazy SEM próbek cienkowarstwowych osadzonych na a) szkle kwarcowym i b) krzemie wygrzewanych w atmosferze N_2O_2 w temperaturze w 600°C. 82

Rysunek 3.48 Obrazy SEM przełomu próbki cienkowarstwowej osadzonej na krzemie i wygrzewanej w atmosferze N_2O_2 w temperaturze 600°C. Kolorem czerwonym zaznaczono obszar, dla którego uzyskano zdjęcie o większym powiększeniu. 84

Rysunek 3.49 Obrazy AFM powierzchni podłoży krzemowych po trawieniu w czasie a) 20 s b) 80 s. 85

Rysunek 3.50 Dyfraktogramy próbek cienkowarstwowych naniesionych na trawione podłoża krzemowe i wygrzewane w temperaturze 600°C. 86

Rysunek 3.51 Dyfraktogram próbki cienkowarstwowej naniesionej na podłoże krzemowe trawione w czasie 80 sekund i wygrzewanej w temperaturze 600°C. 86

Rysunek 3.52 Rozmiar krystalitów α-V_2O_5 w próbkach cienkowarstwowych w zależności od czasu trawienia podłoży krzemowych. 87

Rysunek 3.53 Obrazy SEM próbek cienkowarstwowych osadzonych na podłożach krzemowych, trawionych w czasie a) 50 s b) 70 s c) 80 s i d) 90 s. 88

Rysunek 3.54 Obraz AFM 3D nanokryształu α-V_2O_5. Niebieską strzałką oznaczono kierunek przykładanej siły oraz badaną płaszczyznę kryształu, podczas nanowgłębnikowania. 90

Rysunek 3.55 Przykładowa krzywa zależności siły i przemieszenia (Fn/Pd) dla nanokryształu α-V_2O_5 dla zagłębienia 25 nm. 90

Rysunek 4.1 Wybrane widma dyfrakcyjne próbek objętościowych otrzymanych w atmosferze Ar w zakresie temperatur 300–1000°C. 93

Rysunek 4.2 Wielkość krystalitów faz α-VO_2 i h-V_2O_3 w zależności od temperatury wygrzewania próbek. Dla jakościowej analizy wyników poprowadzono linie pomocnicze. .. 94

Rysunek 4.3 Widma XPS próbek wygrzewanych w atmosferze Ar w temperaturze a) 400°C, b) 600°C, c) 800°C i d) 1000°C. 95

Rysunek 4.4 Obrazy SEM próbek objętościowych wygrzewanych w atmosferze Ar w temperaturze a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700°C, e) 800°C, f) 1000°C. 97

Rysunek 4.5 Krzywe DSC/TG kserożelu uzyskane w atmosferze obojętnej. 99

Rysunek 4.6 Krzywa TG wraz z krzywymi prądu jonowego węgla m/z 12, tlenu m/z 32 oraz ditlenku węgla m/z 44. 100

Rysunek 4.7 Wybrane krzywe DSC krystalicznych próbek otrzymanych w atmosferze argonu. 101

Rysunek 5.1 Widma dyfrakcyjne próbek objętościowych otrzymanych w atmosferze Ar/H_2 w zakresie 350–450°C. 102

Rysunek 5.2 Wybrane widma dyfrakcyjne próbek objętościowych otrzymanych w atmosferze Ar/H_2 w zakresie 500–750°C. Wstawka przedstawia widmo referencyjne karty JCPDS nr 01–071–0344, która odpowiada V_2O_3 o strukturze romboedrycznej z grupą przestrzenną R3c (Nr 167). 103

Rysunek 5.3 Rozmiar krystalitów fazy h-V_2O_3 w próbkach objętościowych w zależności od temperatury wygrzewania, otrzymanych w atmosferze Ar/H_2 104

Rysunek 5.4 Obrazy SEM próbek objętościowych otrzymanych w atmosferze Ar/H_2 w temperaturze a) 500°C, b) 600°C, c) 650°C, d) 750°C. 105

Rysunek 5.5 Widma dyfrakcyjne pierwszej serii próbek cienkowarstwowych (Seria I) otrzymanych w atmosferze Ar/H_2 w zakresie temperatur 500–700°C. 107

Rysunek 5.6 Widma dyfrakcyjne drugiej serii próbek cienkowarstwowych (Seria II) otrzymanych w atmosferze Ar/H_2 w zakresie temperatur 500–700°C. 107

Rysunek 5.7 Obrazy SEM próbek cienkowarstwowych wygrzewanych w atmosferze Ar/H_2 w temperaturze 600°C a) Seria I, c) Seria II oraz w temperaturze 700°C b) Seria I, d) Seria II. 109