

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

# Wpływ atmosfery i temperatury na przewodnictwo elektryczne tlenku wanadu (V)

## *The influence of gaseous atmosphere and temperature on the electrical conductivity of vanadium oxide (V)*

Pamela Mysłajek, Magdalena Nita, Rafał Siudut, Małgorzata Dziubaniuk, Jan Wyrwa

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

---

**ABSTRAKT:** W niniejszej pracy zastosowano technikę spektroskopii impedancyjnej do określenia wpływu atmosfery gazowej na przewodnictwo elektryczne tlenku wanadu (V)  $V_2O_5$ . Pierwszym etapem badań było przygotowanie warstwy i pastylki wykonanych z tlenku wanadu (V). Przy użyciu spektrometru częstotliwościowego wykonano pomiary w zakresie temperatur 20–400°C w dwóch atmosferach: powietrza oraz argonie. Wyniki zestawiono w postaci wykresów Nyquist’a, Bode’ego oraz wykresów Arrheniusa, na podstawie których obliczono wartości energii aktywacji dla próbek z elektrodą platynową.

**ABSTRACT:** In this study, the impedance spectroscopy technique was used to determine the influence of the gas atmosphere on the electrical conductivity of vanadium (V) oxide  $V_2O_5$ . The first stage of the research was to prepare a layer and pellets made of vanadium (V) oxide. The frequency spectrometer was used, which was measured in the temperature range of 20–400°C in two atmospheres: air and argon. The results were summarized in the form of Nyquist, Bode and Arrhenius diagrams on the basis of which the activation energy values were calculated for the samples with the platinum electrode.

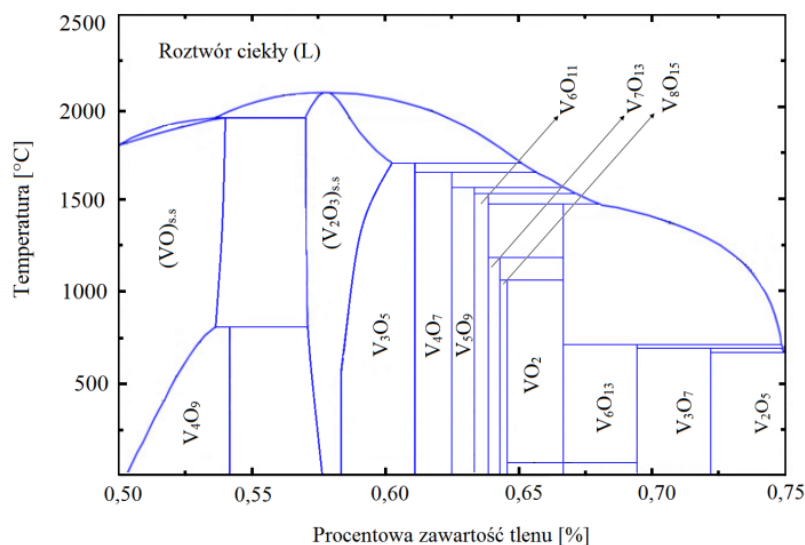
---

**Słowa kluczowe:** elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, tlenek wanadu (V)

### 1. Wstęp

Wanad o konfiguracji elektronowej [Ar]  $3d^34s^2$  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 [1]. Zawierał on ponad 20 związków, w których zawartość tlenu przekracza 60%. Na jego podstawie oraz kolejnych doniesień literaturowych w 2012 roku, Kang [2] zaprezentował nowy układ fazowy z wykluczeniem niestabilnych i niepotwierdzonych faz tlenków wanadu. Układ ten przedstawiono na **Rysunku 1**.

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 [3,4]. 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 [5]. W rezultacie powstają serie tlenków z powiązаныmi stechiometriami, takie jak fazy Magnéli i Wadsleya.

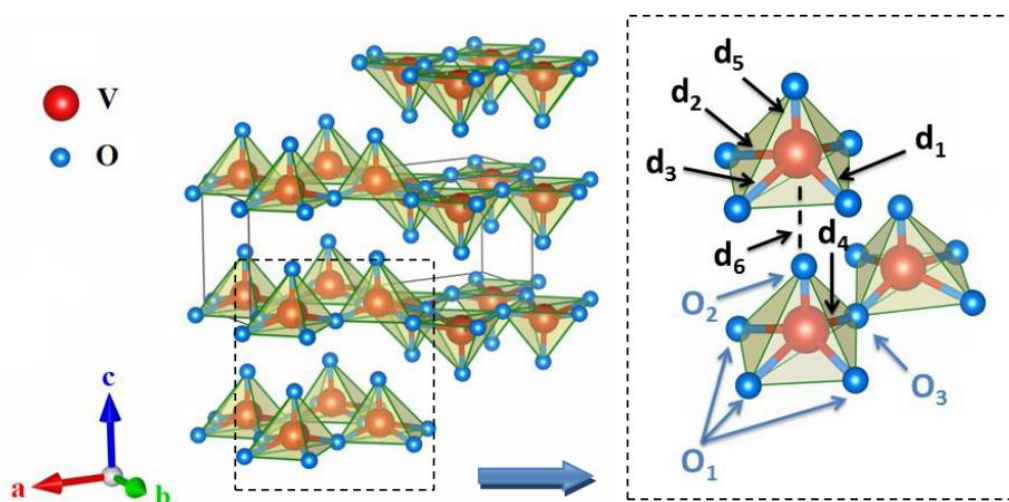


**Rysunek 1.** Diagram fazowy układ równowagi V-O [2].

$V_2O_5$  zalicza się do warstwowych tlenków wanadu. Warstwowa struktura tlenków pozwala na odwracalną interkalację jonów, dzięki czemu znajdują one zastosowanie między innymi jako materiał katodowy w bateriach jonowych [3,6].

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 [7].

Wanad na piątym stopniu utlenienia tworzy tlenek wanadu (V) ( $V_2O_5$ ), 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:  $\alpha$ - $V_2O_5$  (struktura rombowa),  $\beta$ - $V_2O_5$  (struktura jednoskośna lub tetragonalna) oraz  $\delta$ - $V_2O_5$  (modyfikacja struktury  $\beta$ - $V_2O_5$ ) [8].



**Rysunek 2.** Struktura rombowa  $\alpha$ - $V_2O_5$  z wyszczególnionymi tlenami oraz długościami wiązań. Strukturę wygenerowano na podstawie [9] w programie VESTA [10].

Najbardziej stabilną formą jest  $\alpha$ - $V_2O_5$  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 zniekształconych oktaedrów (sześć wiązań V–O). **Rysunek 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. W sieci przestrzennej tlenek wanadu (V) można wyróżnić warstwy wanadowo-tlenowe. W kierunku równoległym do tych płaszczyzn kryształy  $V_2O_5$  wykazują bardzo dobrą łupliwość [11,12].

Tlenek wanadu (V) w stanie stałym ma barwę pomarańczowoczerwoną, jest półprzewodnikiem o przewodności w przedziale  $10^{-2}$ – $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$  [11,13,14]. Transport elektronowy w zakresie niskich temperatur można opisać zgodnie z modelem Motta jako przeskok (z ang. hopping) małych polaronów pomiędzy centrami  $V^{4+}$  i  $V^{5+}$  [15,16]. Ponadto, ze względu na warstwową strukturę, kryształy  $\alpha$ - $V_2O_5$  wykazują anizotropię swoich właściwości. Dla przykładu, proces przewodnictwa w kierunku osi a i c różni się od tego w kierunku osi b [11], również moduł sprężystości dla każdego kierunku jest inny [17-19]. Struktura warstwową tlenku wanadu (V) pozwala między innymi także na interkalację jonów litu, dlatego też znajduje on potencjalne zastosowanie w bateriach Li-ion jako materiał katodowy [6]. Zaletą tego tlenku jest stosunkowo duża pojemność teoretyczna  $294 \text{ mAh} \cdot g^{-1}$  przy interkalacji dwóch jonów litu  $Li^+$  na komórkę elementarną [20,21]. Natomiast wadą jest słaba stabilność strukturalna i mały współczynnik dyfuzji jonów litu około  $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot s^{-1}$  [22–24]. Aby przezwyciężyć te trudności,  $\alpha$ - $V_2O_5$  stosuje się jako materiał katodowy w postaci nanostrukturalnej, która zapewnia rozwiniętą powierzchnię i krótką ścieżkę dyfuzji dla transportu jonowego. Udowodniono, że nanostruktury  $\alpha$ - $V_2O_5$  w porównaniu do komercyjnie dostępnego tlenku wanadu (V), mają lepsze właściwości pod względem zastosowań w bateriach Li-ion. Na przykład, w publikacji [25] przeprowadzono serię badań porównawczych nanostrukturalnego materiału  $\alpha$ - $V_2O_5$  i tego komercyjnego o rozmiarach na poziomie mikrometrów. Otrzymane 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 [26]. Ponadto, tlenek ten znajduje zastosowanie jako składnik w ceramikach lub szklach o właściwościach ferroelektrycznych [27,28].

W niniejszej pracy przedmiotem badań był tlenek wanadu (V), z którego wykonano warstwę i pastylkę przeznaczoną do badań techniką elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Na podstawie uzyskanych widm impedancyjnych, dobrano odpowiednie układy zastępcze, które miały za zadanie pomóc w wyznaczeniu wartości impedancji. Pomiary wykonano w zakresie temperatur 293-673K, korzystając z wybranych atmosfer gazowych.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu atmosfery gazowej i temperatury na przewodnictwo elektryczne tlenku wanadu (V), przeprowadzając pomiary w zakresie temperatur 293-673K. Technika stosowaną podczas badań była elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS). Zakres badań obejmował:

- Przygotowanie próbek w postaci warstw oraz pastylek z proszku tlenku wanadu (V);
- Przygotowanie układu do pomiarów impedancji za pomocą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej;
- Pomiar impedancji w zakresie temperatur 293-673K w atmosferze: powietrza oraz argonie.

## 2. Opis eksperymentu

### 2.1. Preparatyka materiału w celu przeprowadzenia badań za pomocą techniki EIS

W początkowym etapie badań przygotowano pastę o odpowiedniej konsystencji, składającej się z tlenku wanadu (V) oraz alkoholu winylowego. W tym celu odważono 1g 98% tlenku wanadu (V) w postaci proszku, firmy ACROS. Następnie odważony reagent przeniesiono ilościowo do moździerza agatowego. Do przygotowanego proszku dodawano stopniowo 30 kropeł 20% alkoholu winylowego, cały czas ucierając. Czynność tę wykonywano do momentu otrzymania homogenicznej pasty.

Następnie przygotowano cienką, platynową płytkę o długości 3.86 mm oraz szerokości 2.23 mm. W kolejnym etapie na płytkę naniesiono jednostronnie przygotowaną pastę. Posłużono się siatką o bardzo dużym zagęszczeniu, poprzez którą, nakładano szpatułką warstwę pasty. W ostatnim etapie przygotowaną płytkę poddano procesowi spiekania, trwającego 24 godziny, w temperaturze 673K. Proszek tlenku wanadu (V) wykorzystano również do przygotowania pastylki o średnicy 5 mm i grubości 1.3 mm, którą wykonano na prasie hydraulicznej o nacisku 1 tony.



**Rysunek 3.** Próbkki warstwy i pastylki wykonanych z tlenku wanadu (V).

## 2.2. Techniki badawcze użyte w doświadczeniu

W czasie wykonywania pracy badawczej skorzystano z elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Badanie przeprowadzone tą techniką wymagało użycia spektrometru częstotliwościowego firmy SOLARTRON FRA 1260. Wykonano liczne pomiary w założonym wcześniej zakresie temperatur (293-673K), dla napięcia sinusoidalnego o amplitudzie 20 mV i częstotliwości (0.1-10<sup>7</sup> Hz) w atmosferach powietrza i argonu z elektrodą platynową. Wykonano trzy serie pomiarowe w powietrzu (seria nr 1), w argonie (seria nr 2), a następnie w celu sprawdzenia odwracalności procesów ponownie w atmosferze powietrza (seria nr 3).

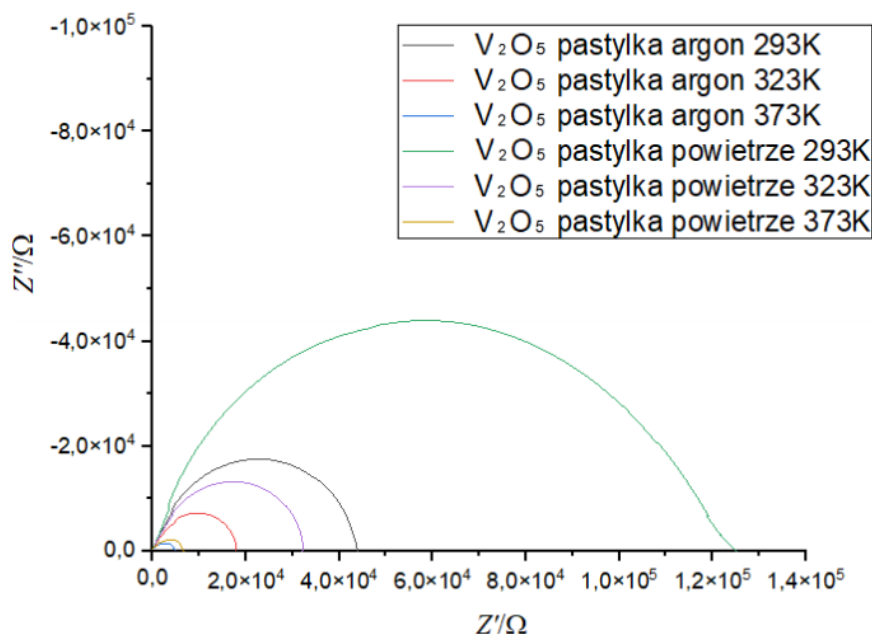


**Rysunek 4.** Aparatura do pomiaru przewodnictwa elektrycznego za pomocą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

## 3. Wyniki i dyskusja

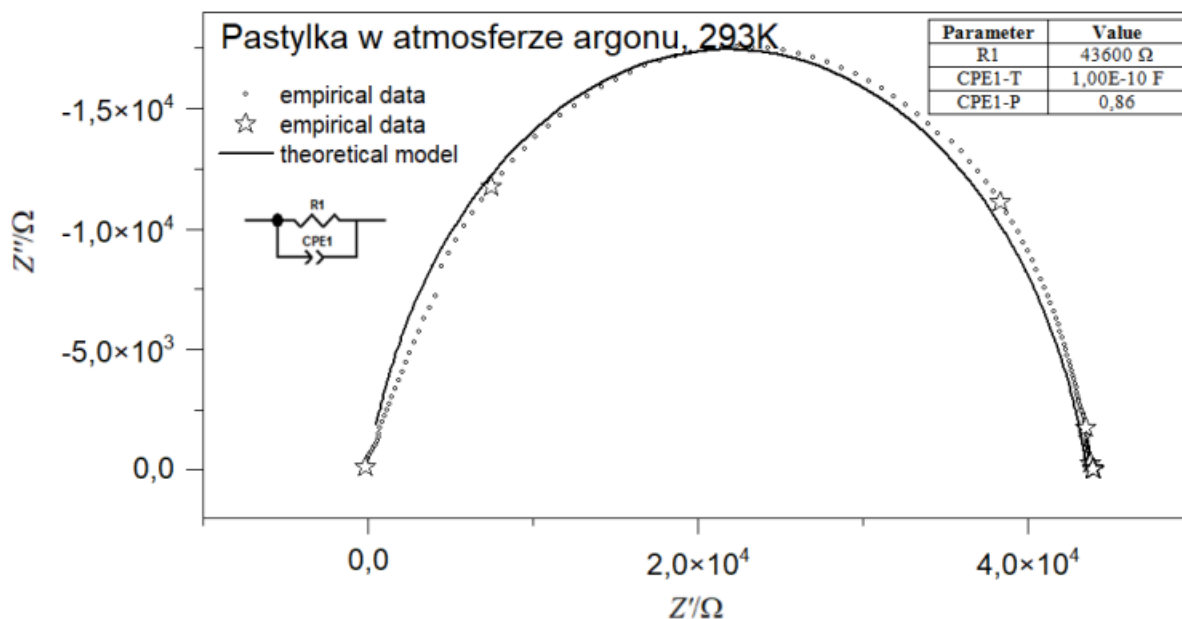
Na **Rysunku 5** przedstawiono wybrane wykresy Nyquist'a porównujące zachowanie się pastylki w atmosferze powietrza, powietrza po wodorze oraz mieszaninie gazów (10% wodoru, 90% argonu). Pomiary te zostały przeprowadzone w temperaturach 293K, 323K oraz 373K. Wszystkie przedstawione widma impedancyjne przyjmują kształt półokręgu. Kształt półokręgu może być

zależny od rodzaju zastosowanej elektrody oraz może oznaczać, iż reakcje elektrodowe są kontrolowane przez szybkość przeniesienia ładunku. Jednak w zależności od zastosowanej atmosfery, wartości częstotliwości przyjmują inne wartości w każdej temperaturze. Największą wartość częstotliwości pastylka przyjmuje w temperaturze 293K w powietrzu. Według danych literaturowych kształt widma impedancyjnego jest zależny od natężenia częstotliwości. W przypadku niskich wartości częstotliwości na kształt widma ma wpływ kontakt próbki z elektrodą, natomiast w przypadku średnich częstotliwości zależy to od granic ziaren [29].



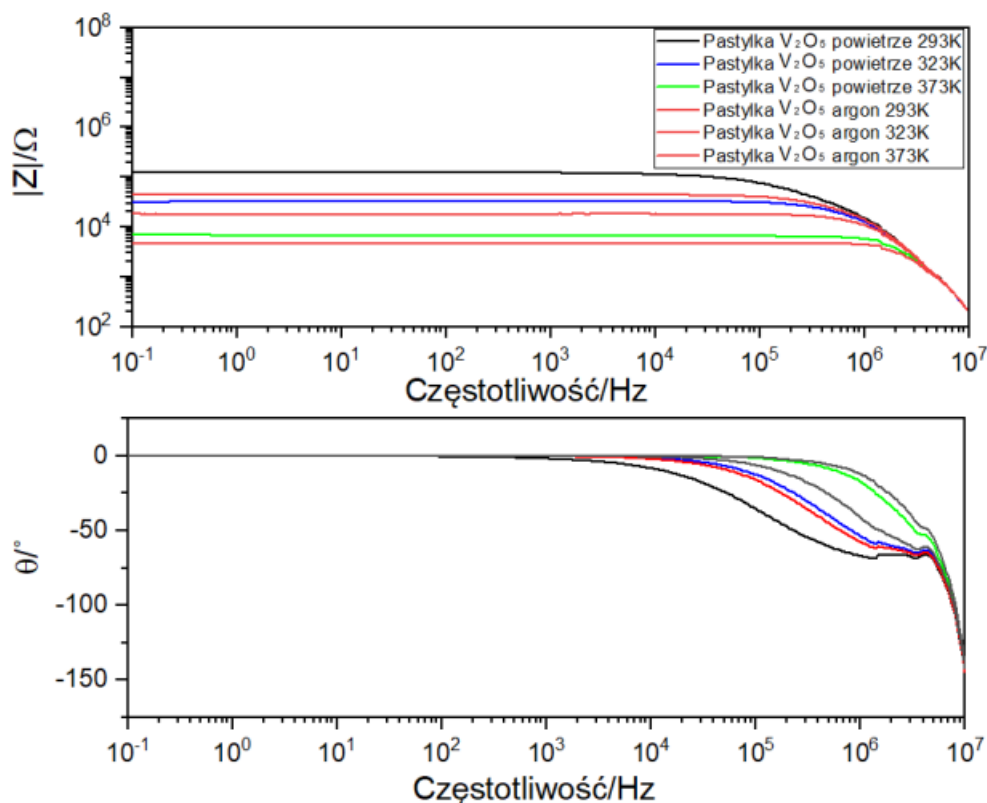
**Rysunek 5.** WykresyNyquist'a dla pastylki tlenku wanadu (V) z elektrodą platynową w temperaturach: 293K, 323K i 373K w atmosferach: powietrza i argonu.

Na **Rysunku 6** przedstawiono przykładowe dopasowanie elektryczne układu zastępczego. Pokazano również wartości dobranych parametrów układu zastępczego oraz schemat.



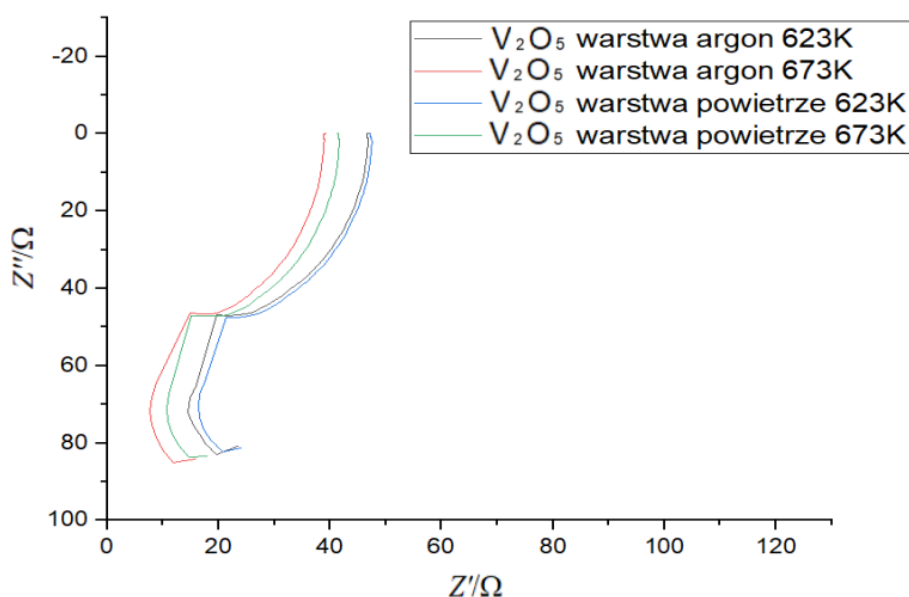
**Rysunek 6.** Przykładowe dopasowanie elektrycznego układu zastępczego dla pastylki tlenku wanadu (V) z elektrodą platynową w temperaturze 293K w atmosferze argonu.

Na **Rysunku 7** przedstawiono wykres Bodego dla pastylki w atmosferze powietrza oraz argonu dla temperatury 293K, 323K i 373K. Zauważono nieznaczny spadek wartości modułu impedancji pod wpływem wzrastającej temperatury, niezależnie od zastosowanej atmosfery. Ponadto nie zaobserwowano zmian przesunięć kąta fazowego wraz ze zmianą temperatury.



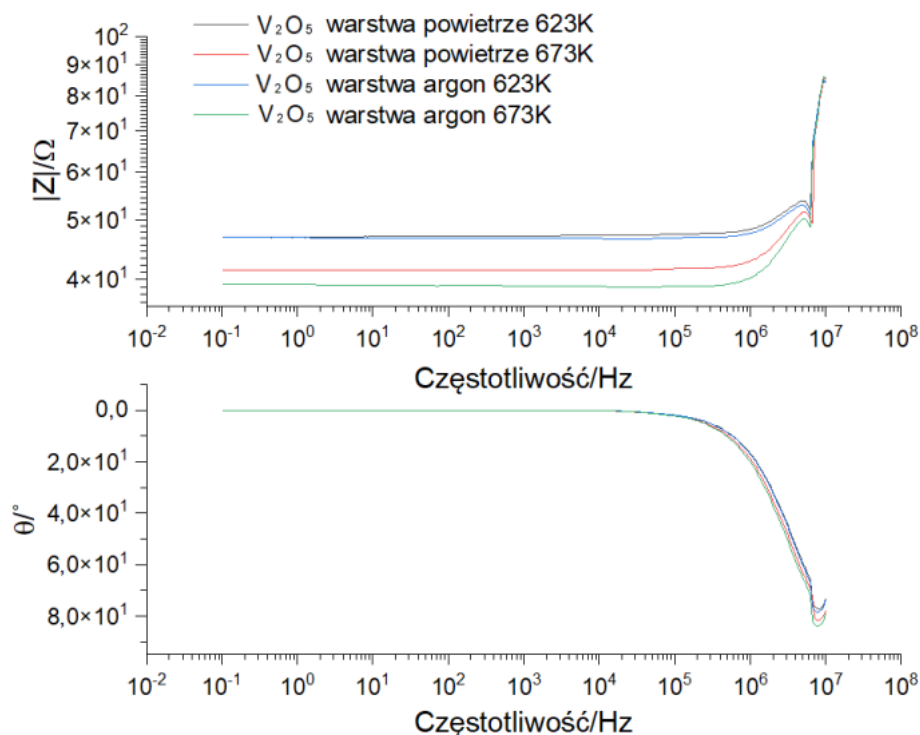
**Rysunek 7.** Wykresy Bode'ego dla pastylki tlenku wanadu (V) z elektrodą platynową w temperaturach: 293K, 323K i 373K w atmosferach: powietrza i argonu.

Natomiast wykres Nyquist'a dla warstwy tlenku wanadu (V), naniesionej na platynową płytkę został przedstawiony na **Rysunku 8**. W tym przypadku również zastosowano powietrze oraz argon jako atmosfery. W zaprezentowanych temperaturach widmo impedancyjne przyjmuje ten sam kształt. Ponadto częstotliwość przyjmują te same wartości w zastosowanej temperaturze, niezależnie od atmosfery.



**Rysunek 8.** Wykresy Nyquist'a dla warstwy tlenku wanadu (V) z elektrodą platynową w temperaturach: 623K i 673K w atmosferach: powietrza i argonu.

Na poniższym rysunku zaprezentowano wykres Bodego dla warstwy tlenku wanadu (V) w atmosferze powietrza oraz argonu dla temperatury 623K oraz 673K. Podobnie jak w przypadku pastylki, wraz ze wzrostem temperatury zaobserwowano nieznaczny spadek wartości modułu impedancji, niezależnie od atmosfery. Temperatura nie wpływa na przesunięcie kąta fazowego.



**Rysunek 9.** Wykresy Bode'ego dla warstwy tlenku wanadu (V) z elektrodą platynową w temperaturach: 623K i 673K w atmosferach: powietrza i argonu.

Na podstawie otrzymanych pomiarów impedancyjnych dokonano dalszych analiz. Analiza ta polegała na określeniu oporności próbek oraz sporządzeniu wykresów energii aktywacji pozwalającymi określić przewodnictwo elektryczne materiałów wykonanych z tlenku wanadu (V).

Wykres energii aktywacji składa się z zależności pomiędzy logarytmem naturalnym z iloczynu temperatury i przewodności od funkcji  $1000 \cdot T^{-1}$ . Wielkość tej energii wyliczono z wykorzystaniem wzoru Arrheniusa i stanowi ona sumę aktywacji ruchliwości nośników.

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp \frac{E_a}{kT} \quad (1)$$

gdzie:

$\sigma_0$  - przewodnictwo elektryczne [ $S \cdot cm^{-1}$ ],

$E_a$  - energia aktywacji [eV],

T - temperatura [K],

k - stała Boltzmana ( $k = 8,62 \cdot 10^{-5} eV \cdot K^{-1}$ ).

Korzystając z powyższej zależności (1) wyprowadzono wzór na energię aktywacji:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp \frac{E_a}{kT} / \cdot T \quad (2)$$

$$\sigma T = \sigma_0 \exp \frac{E_a}{kT} \quad /: \sigma_0 \quad (3)$$

$$\frac{\sigma T}{\sigma_0} = \exp \frac{E_a}{kT} \quad (4)$$

$$\ln \left( \frac{\sigma T}{\sigma_0} \right) = - \frac{E_a}{kT} \quad (5)$$

$$\ln(\sigma T) - \ln \sigma_0 = - \frac{E_a}{kT} \quad (6)$$

$$\ln(\sigma T) = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{kT} \quad (7)$$

Po wyprowadzeniu wzoru na energię aktywacji otrzymane równanie podstawiono do wzoru będącego zależnością funkcji  $\ln(\sigma T)$  od  $1000 \cdot T^{-1}$ . Funkcja ta ma charakter liniowy i ma postać:

$$y = b - ax \quad (8)$$

gdzie:

$$y = \ln(\sigma T) \quad (9)$$

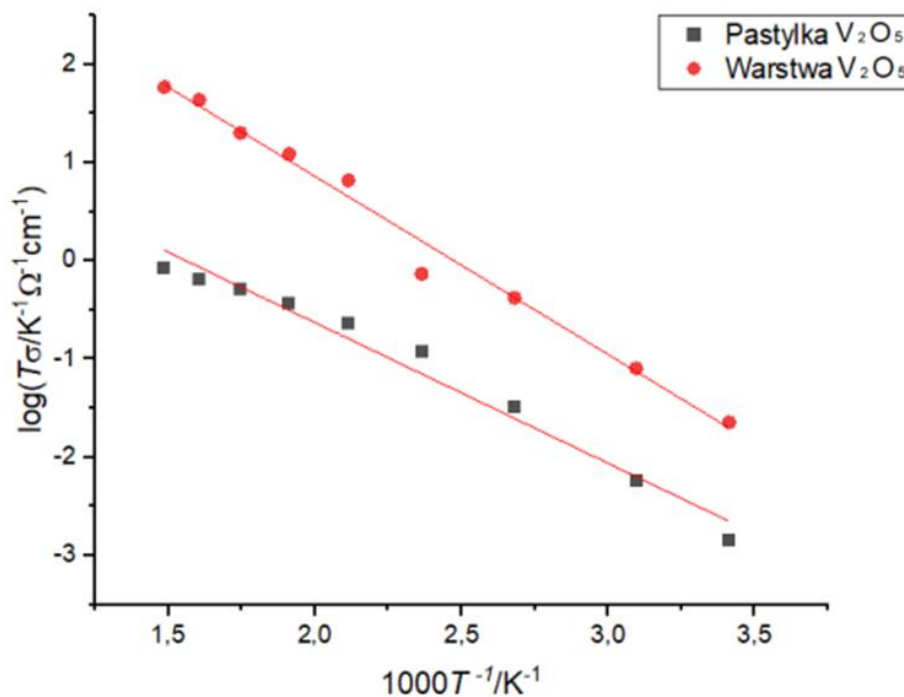
$$b = \ln \sigma_0 \quad (10)$$

$$a = - \frac{E_a}{k} \quad (11)$$

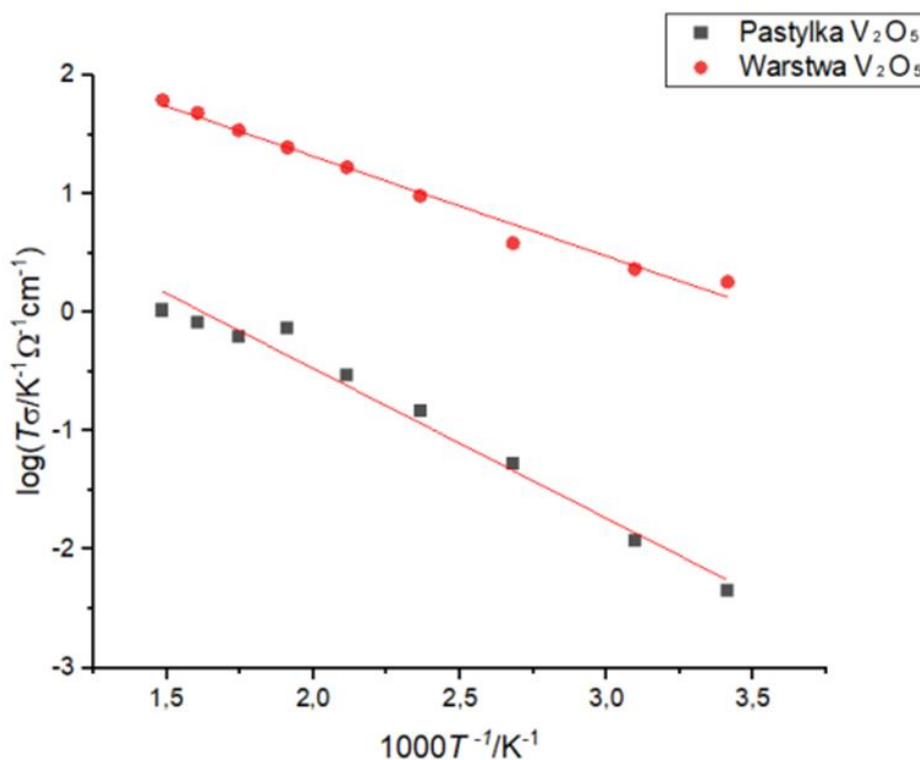
$$x = \frac{1}{T} \quad (12)$$



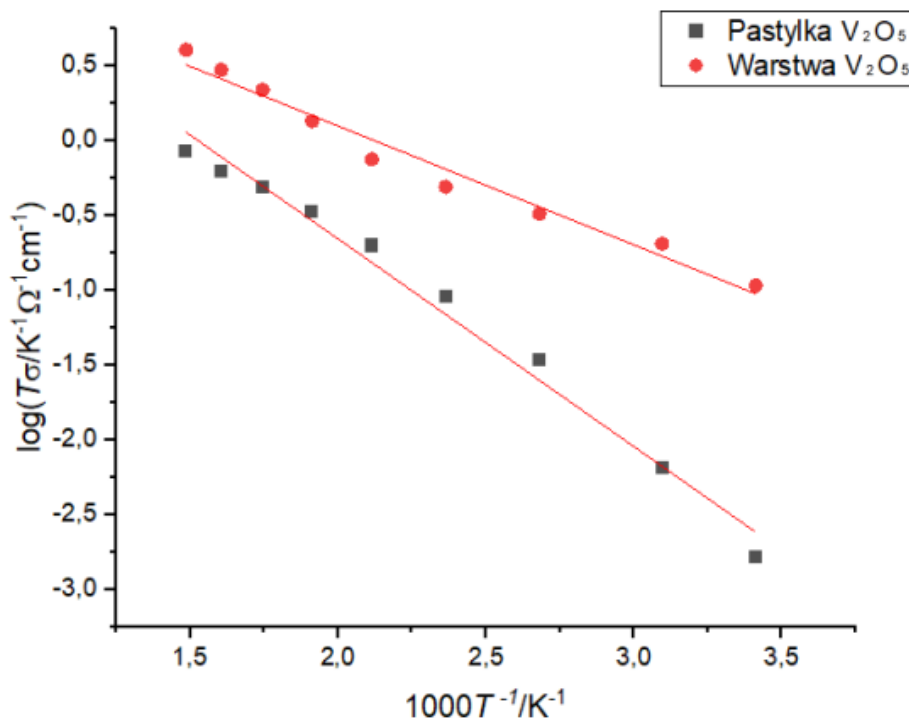
Wykresy Arrheniusa dla próbek pastylki i warstwy w poszczególnych atmosferach przedstawiono na **Rysunkach 10-12**, a wartości energii aktywacji w **Tabeli 1**.



**Rysunek 10.** Wykres Arrheniusa dla warstwy i pastylki tlenku wanadu (V) z elektrodą platynową w temperaturach 293-673K w atmosferze powietrza (seria pomiarowa nr 1).



**Rysunek 11.** Wykres Arrheniusa dla warstwy i pastylki tlenku wanadu (V) z elektrodą platynową w temperaturach 293-673K w atmosferze argonu (seria pomiarowa nr 2).



**Rysunek 12.** Wykres Arrheniusa dla warstwy i pastylki tlenku wanadu (V) z elektrodą platynową w temperaturach 293-673K w atmosferze powietrza (seria pomiarowa nr 3).

**Tabela 1.** Wyznaczone wartości energii aktywacji dla warstwy i pastylki tlenku wanadu (V).

	Warstwa	Pastylka
<b>Seria nr 1</b>	$0.36 \pm 0.01$ eV	$0.28 \pm 0.01$ eV
<b>Seria nr 2</b>	$0.17 \pm 0.01$ eV	$0.25 \pm 0.01$ eV
<b>Seria nr 3</b>	$0.16 \pm 0.01$ eV	$0.28 \pm 0.01$ eV

**Tabela 2.** Wyznaczone przewodnictwo elektryczne dla warstwy i pastylki tlenku wanadu (V).

Temperatura [K]	Seria nr 1		Seria nr 2		Seria nr 3	
	Warstwa	Pastylka	Warstwa	Pastylka	Warstwa	Pastylka
	Przewodnictwo [mS/cm]		Przewodnictwo [mS/cm]		Przewodnictwo [mS/cm]	
293	0.07	<0.01	6.17	0.02	0.37	<0.01
323	0.25	0.01	7.19	0.37	0.63	0.02
373	1.12	0.09	10.3	0.14	0.87	0.10
423	1.74	0.28	22.8	0.35	1.16	0.21
473	13.9	0.48	35.6	0.63	1.58	0.42
523	23.2	0.71	47.1	1.41	2.58	0.64
573	34.9	0.90	60.1	1.09	3.81	0.86
623	49.7	1.04	77.4	1.32	4.77	0.99
673	87.1	1.06	91.7	1.54	6.01	1.25

W **Tabeli 2** zaprezentowano wartości przewodnictwa elektrycznego dla warstwy i pastylki wykonanych z tlenku wanadu (V). Przewodność właściwa wzrasta wraz z temperaturą, w zakresie  $10^{-2}$  do  $10^2$  [mS/cm]. W atmosferze argonu wartości przewodnictwa warstwy tlenku przyjmują wyższe wartości przy niższych temperaturach, niż w atmosferze powietrza. Najwyższą wartość przewodnictwa wykazuje warstwa tlenku wanadu (V) w temperaturze 673K, w atmosferze powietrza. Natomiast najniższą wartość wykazuje pastylka w temperaturze 293K, w atmosferze powietrza, w trzeciej serii pomiarowej.

Energia aktywacji jest określana jako wielkość powstającej bariery energetycznej, jaką ma do pokonania układ reagujących ze sobą indywiduów chemicznych (np. atomów, cząsteczek, jonów), by doszło do reakcji chemicznej. Istnieje zatem związek pomiędzy energią aktywacji a szybkością reakcji. Wraz ze wzrostem energii aktywacji  $E_a$ , szybkość reakcji ulega zmniejszeniu. Dodatkowo katalizatory powodują obniżenie energii aktywacji, najczęściej poprzez powstawanie przejściowych kompleksów z użytymi substratami [29]. Energia aktywacji dla pastylki tlenku wanadu (V) ma taką samą wartość w seriach pomiarowych 1 i 3, co wskazuje na pełną odwracalność procesu. Natomiast dla tego samego materiału w postaci warstwy obserwuje się spadek energii aktywacji w porównaniu do pierwszej serii (warstwa intensywniej reaguje niż pastylka).

#### 4. Podsumowanie

Na wartość przewodnictwa tlenku wanadu (V) wpływała nie tylko temperatura i rodzaj zastosowanej atmosfery, ale też sposób przygotowania próbek (w postaci pastylki i warstwy). Do pomiaru przewodnictwa elektrycznego wykorzystano technikę spektroskopii impedancyjnej, która pozwala określić ich własności elektryczne. Wyniki pomiarów przedstawiono w postaci licznych wykresów impedancyjnych, których przebieg zmieniał się wraz ze wzrostem temperatury. Oprócz tego na podstawie wielkości oporności próbek wykonano wykresy Arrheniusa. Próbką w postaci pastylki wykazuje odwracalność procesów względem argonu, natomiast próbka w postaci warstwy posiada mniejszą energię aktywacji w atmosferze powietrza (seria nr 3) niż w argonie i powietrzu (seria nr 1). W atmosferze argonu wartości przewodnictwa warstwy tlenku przyjmują wyższe wartości przy niższych temperaturach, niż w atmosferze powietrza. Pastylka w atmosferze powietrza zarówno w pierwszej, jak i w drugiej serii pomiarowej osiąga niższe wartości niż warstwa tlenku wanadu (V). Na podstawie wykonanych analiz stwierdzono, iż tlenek wanadu (V) wykazuje właściwości półprzewodnika, ponieważ wraz ze wzrostem temperatury przewodnictwo materiału również rośnie [30].

#### Literatura

- [1] H.A. Wriedt, The O-V (Oxygen-Vanadium) System, Bull. Alloy Phase Diagrams. 10 (1989) 271-277
- [2] Y.-B. Kang, Critical evaluation and thermodynamic optimization of the VO–VO<sub>2.5</sub> system, J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 3187–3198
- [3] N. Bahlawane, D. Lenoble, Vanadium oxide compounds: Structure, properties, and growth from the gas phase, Chem. Vap. Depos. 20 (2014) 299–311
- [4] U. Schwingenschlögl, V. Eyert, The vanadium Magnéli phases V<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>, Ann. Phys. 13 (2004) 475–510
- [5] S. Surnev, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, Vanadium oxide surface studies, Prog. Surf. Sci. 73 (2003) 117-165
- [6] M. Prześniak-Welenc, J. Karczewski, J. Smalc-Koziorowska, M. Łapiński, W. Sadowski, B. Kościelska, The influence of nanostructure size on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrochemical properties as cathode materials for lithium ion batteries, RSC Adv. 6 (2016) 55689– 55697
- [7] M. Prześniak-Welenc, Rozprawa doktorska, Struktury nanokrystaliczne w układzie V-O: wytwarzanie i właściwości, Gdańsk, 2016
- [8] P. Balog, D. Orosel, Z. Cancarevic, C. Schön, M. Jansen, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phase diagram revisited at high pressures and high temperatures, J. Alloys Compd. 429 (2007) 87–98
- [9] V. Shklover, T. Haibach, F. Ried, R. Nesper, P. Novák, Crystal Structure of the Product of Mg<sup>2+</sup> Insertion into V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Single Crystals, J. Solid State Chem. 323 (1996) 317–323

- [10] K. Momma, F. Izumi, VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276
- [11] J. Haber, M. Witko, R. Tokarz, Vanadium pentoxide I. Structures and properties, *Appl. Catal. A Gen.* 157 (1997) 3–22
- [12] R. Enjalbert, J. Galy, A refinement of the structure of  $V_2O_5$ , *Acta Crystallogr. C* 42 (1986) 1467–1469
- [13] K. Takahashi, Y. Wang, G. Cao, Growth and electrochromic properties of singlecrystal  $V_2O_5$  nanorod arrays, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 1–3
- [14] 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
- [15] N.F. Mott, Conduction in glasses containing transition metal ions, *J. Non. Cryst. Solids.* 1 (1968) 1–17
- [16] J. Livage, Vanadium Pentoxide Gels, *Chem. Mater.* 3 (1991) 578–593
- [17] N. Fateh, G. Fontalvo, C. Mitterer, Structural and mechanical properties of dc and pulsed dc reactive magnetron sputtered  $V_2O_5$  film, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 40 (2007) 7716–7719
- [18] 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
- [19] F. Jachmann, C. Hucho, High elastic modulus in b-axis-oriented single crystal  $V_2O_5$ , *Solid State Commun.* 135 (2005) 440–443
- [20] 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
- [21] X. Zhang, M. Wu, S. Gao, Y. Xu, X. Cheng, H. Zhao, i in., Facile synthesis of uniform flower-like  $V_2O_5$  hierarchical architecture for high-performance Li-ion battery, *Mater. Res. Bull.* 60 (2014) 659–664
- [22] 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
- [23] 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
- [24] C. Ban, N.A. Chernova, M.S. Whittingham, Electrospun nano-vanadium pentoxide cathode, *Electrochem. commun.* 11 (2009) 522–525
- [25] J. Pan, M. Li, Y. Luo, H. Wu, L. Zhong, Q. Wang, i in., Microwave-assisted hydrothermal synthesis of  $V_2O_5$  nanorods assemblies with an improved Li-ion batteries performance, *Mater. Res. Bull.* 74 (2016) 90–95
- [26] 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
- [27] N.A. Szreder, P. Kupracz, M. Przeźniak-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
- [28] N.A. Szreder, P. Kupracz, M. Przeźniak-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
- [29] S. Strzałkowski, *Podstawy fizyki ciała stałego*, Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1981
- [30] [http://www.kew.agh.edu.pl/dokumenty/6.pdf?fbclid=IwAR12wajIJMsHagN5wqIzLUstVrcd50klv1Tk4rrO7xJG\\_wkgH0tJM5d2BK8](http://www.kew.agh.edu.pl/dokumenty/6.pdf?fbclid=IwAR12wajIJMsHagN5wqIzLUstVrcd50klv1Tk4rrO7xJG_wkgH0tJM5d2BK8) Ćwiczenia laboratoryjne „Metale, półprzewodniki, izolatory”, Akademia Górniczo-Hutnicza (dostęp dnia: 28.11.2020)