

Autoreferat

Właściwości termiczne wybranych ceramicznych przewodników jonowych zawierających pierwiastki metali ziem rzadkich

1) Dane osobowe:

Aleksandra Dorota Mielewczyk-Gryń

urodzona 4 lutego 1985 roku w Gdańsku, córka Doroty i Zdzisława, nazwisko rodowe: Mielewczyk

2) Wykształcenie:

- **2008-2013 doktor inżynier nauk fizycznych**, fizyka ciała stałego; tytuł rozprawy doktorskiej: *Właściwości strukturalne i transportowe ceramicznego przewodnika protonowego domieszkowanego niobianu lantanu*. Promotor: prof. dr inż. Maria Gazda
- **2003-2008 magister inżynier fizyki technicznej**, specjalność dyplomowania: fizyka i technika konwersji energii; tytuł pracy dyplomowej: *Przygotowanie i badanie przewodnika superjonowego dla czujników elektrokatalitycznych*. Promotor: prof. dr inż. Maria Gazda

3) Zatrudnienie:

- **2013-obecnie adiunkt ze stopniem doktora** Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska (urlop naukowy: 2013-2014 – staż na University of California Davis oraz styczeń-wrzesień 2015 – staż w Department of Materials Imperial Collage London).

Praca w projektach: *kierownik* projektu IP2015 051374 w programie Iuventus Plus; *kierownik polskiej części* projektu 2016/22/Z/ST5/00691

AK

w programie m.ERA.net (finansowanie w ramach NCN); *główny wykonawca* w projekcie 2016/23/B/ST5/02137 program OPUS;

- **2013-2014 postdoctoral fellow** Peter A. Rock *Thermochemistry Laboratory* University of California Davis, Stany Zjednoczone Ameryki Północnej (PG urlop naukowy)
- **2009-2013 asystent/wykładowca** Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska (urlop naukowy: marzec-czerwiec 2011 – staż w NTNU: Norwegian University of Science and Technology)

4) Wskazanie osiągnięcia naukowego:

- a) Tytuł osiągnięcia: *Właściwości termiczne tlenków zawierających pierwiastki metali ziem rzadkich*
- b) Wykaz prac wchodzących w skład osiągnięcia:
 - i) Publikacja 1 (P1): **A Mielewczyk-Gryń**, S Wachowski, M Prześniak-Welenc, K Dzierzgowski, A Regoutz, D.Payne, M Gazda *Water uptake analysis of the acceptor-doped lanthanum orthoniobates* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry accepted 2019
<https://doi.org/10.1007/s10973-019-08208-6>
 - ii) Publikacja 2 (P2): K Dzierzgowski, S Wachowski, M Gazda, **A Mielewczyk-Gryń** *Terbium substituted lanthanum orthoniobate: electrical and structural properties* Crystals 9 (2), 91 2019
 - iii) Publikacja 3 (P3): K Dzierzgowski, S Wachowski, W Gojtowska, I Lewandowska, Piotr Jasiński, M Gazda, **A Mielewczyk-Gryń** *Praseodymium substituted lanthanum orthoniobate: Electrical and structural properties* Ceramics International 44 (7), 8210-8215 2018
 - iv) Publikacja 4 (P4): **A Mielewczyk-Gryn**, S Wachowski, J Strychalska, K Zagórski, T Klimczuk, A Navrotsky, M Gazda *Heat capacities and thermodynamic properties of antimony substituted lanthanum orthoniobates* Ceramics International 42 (6), 7054-7059 2016
 - v) Publikacja 5 (P5): **A Mielewczyk-Gryn**, A Navrotsky *Enthalpies of formation of rare earth niobates, RE₃NbO₇* American Mineralogist 100 (7), 1578-1583 2016

- vi) Publikacja 6 (P6): S Wachowski, **A Mielewczyk-Gryn**, M Gazda *Effect of isovalent substitution on microstructure and phase transition of $LaNb_{1-x}M_xO_4$ ($M= Sb, V$ or Ta ; $x= 0.05-0.3$)* Journal of Solid State Chemistry 219, 201-209 2014
- vii) Publikacja 7 (P7): **A Mielewczyk-Gryn**, Sebastian Wachowski, KI Lilova, X Guo, Maria Gazda, A Navrotsky *Influence of antimony substitution on spontaneous strain and thermodynamic stability of lanthanum orthoniobate* Ceramics International 39 (4), 4239-4244 2015
- viii) Publikacja: 8 (P8) D Feng, PS Maram, **A Mielewczyk-Gryń**, A Navrotsky *Thermochemistry of rare earth perovskites $Na_3RE_{0.67-x}TiO_3$ ($RE= La, Ce$)* American Mineralogist 101 (5), 1025-1028 2016

Sumaryczny współczynnik oddziaływania (IF) zgłaszanych do oceny publikacji (zgodnie z rokiem wydania): 19.675

Dane bibliometryczne (na podstawie Web of Science):

- Indeks Hirsha (h-index): 9
- Ilość cytowań: 185 (bez samocytowań: 108)

Dane bibliometryczne (na podstawie Scopus):

- Indeks Hirsha (h-index): 10
- Ilość cytowań: 197

Całkowita liczba publikacji z listy JCR: 28

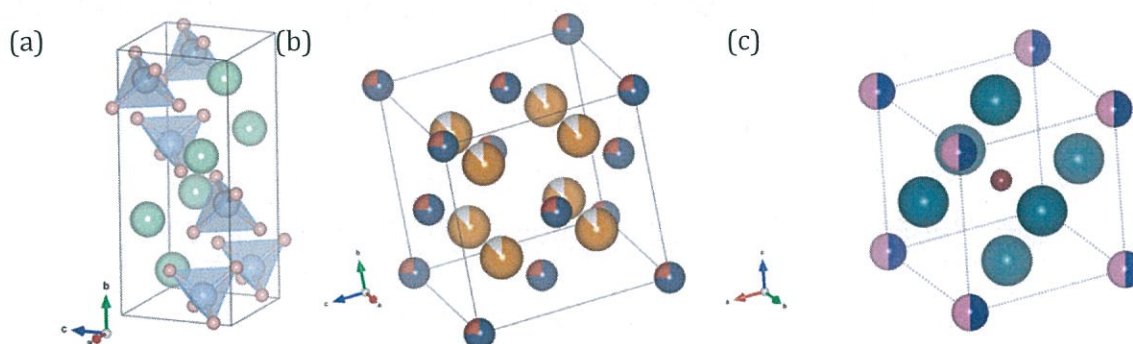
Sumaryczny IF wszystkich publikacji: 75.569 (średnio na jedną pracę 2.7)

5) Omówienie celu naukowego wymienionych prac i osiągniętych wyników.

5.1 Wprowadzenie

Materiały ceramiczne zawierające pierwiastki metali ziem rzadkich są dość szeroką grupą związków o ciekawych właściwościach i szczególnym znaczeniu aplikacyjnym. Właściwości tej grupy związków są bardzo różnorodne – od materiałów wykorzystywanych w optyce po materiały dla energetyki (Navrotsky et al. 2015). W moich pracach prowadzonych w ciągu ostatnich pięciu lat nacisk został położony

głównie na badania materiałów mających potencjalne zastosowanie w urządzeniach elektrochemicznych takich jak ogniwa paliwowe, elektrolizery czy też baterie. Materiały te można podzielić ze względu na ich strukturę krystaliczną w temperaturze pokojowej na trzy oddzielne grupy: materiały o strukturze fergusonitu (związki z grupy niobianów ziem rzadkich), perowskitu (związki z grupy tytanianów lantanowo/cerowo-sodowych oraz cyrkonianów baru) oraz fluorytu (niobiany oraz tytaniany ziem rzadkich). Rysunek 1 przedstawia przykłady komórek elementarnych badanych związków.



Rysunek 1 Komórki elementarne przykładowych związków badanych podczas prac badawczych: (a) niobian lantanu $\text{LaNbO}_{4-\delta}$ o strukturze jednoskośnej – fergusonitu (dane krystalograficzne z (Tsunekawa et al. 1993)) (b) niobian itru o strukturze regularnej $\text{Y}_3\text{NbO}_{7\pm\delta}$ – fluorytu (dane krystalograficzne z (ROOKSBY & WHITE 1964)), (b) tytanian sodowo-lantanowy $\text{Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ o strukturze regularnej perowskitu (dane krystalograficzne z (Agranovskaya 1960)). Rysunek wykonany za pomocą oprogramowania VESTA 3 (Momma & Izumi 2011).

Badane przeze mnie w ciągu ostatnich pięciu lat materiały wykazują przewodnictwo jonowe. Ze względu na to są szczególnie interesujące jako potencjalne materiały dla urządzeń elektrochemicznych.

W ciągu ostatnich kilkunastu lat w Polsce rozwinęło się szereg grup badawczych zajmujących się materiałami wykorzystywanymi w urządzeniach elektrochemicznych takich jak np. ogniwa paliwowe. W większości materiały te zawierają pierwiastki ziem rzadkich. Gros tych badań skupiał się i skupia na przewodnictwie elektrycznym materiałów, wymaganiach dotyczących ich pracy w konkretnym urządzeniu oraz właściwościach strukturalnych (Molenda et al. 2017). Taki trend jest zauważalny w badaniach wielu grup nie tylko w Polsce, ale również na świecie. Wiodące ośrodki zajmujące się badaniami nad związkami przewodzącymi jonowo skupiają się głównie na właściwościach materiałów związanych z ich stosowaniem w pracujących urządzeniach. Można to zaobserwować zarówno w Europie, jak i w Stanach Zjednoczonych.

Badania przedstawione w publikacjach opisanych w niniejszym autoreferacie skupiają się w głównej mierze na analizie właściwości termicznych tlenków zawierających pierwiastki metali ziem rzadkich. Większość podręczników definiuje metody analizy termicznej jako takie, w których badany jest wpływ temperatury na właściwości fizyko-chemiczne, zarówno dotyczące bezpośrednio właściwości termicznych, takich jak pojemność cieplna lub entalpie przemian, jak i struktura i właściwości elektryczne badanych materiałów (Vyazovkin et al. 2018). W przypadku prowadzonych przeze mnie badań zastosowano szereg metod mających na celu zbadanie właściwości związanych z takimi zjawiskami jak przemiany fazowe, zjawiska związane z procesami uwodnienia, zjawiska utlenienia i redukcji materiałów, jak również zjawiska związane z tworzeniem materiałów z tlenków składowych. W wymienionych badaniach zastosowano następujące metody pomiarowe:

- Wysokotemperaturowa rentgenografia strukturalna (z ang. x-ray diffractometry - XRD) (Mielewczyk-Gryn, Wachowski, Lilova, et al. 2015; Wachowski et al. 2014) (P7) (P6)
- Skaningowa kalorymetria różnicowa (z ang. differential scanning calorimetry - DSC) (Mielewczyk-Gryn et al. 2016; Mielewczyk-Gryn, Wachowski, Lilova, et al. 2015) (P4) (P6)
- Termogravimetria (z ang. thermogravimetry - TG) (Dzierzgowski et al. 2019; Mielewczyk-Gryń, Wachowski, et al. 2019) (P2) (P1)
- Dylatometria (Wachowski et al. 2014) (P6)
- Kalorymetria typu "drop solution" (z ang. drop solution calorimetry) (Mielewczyk-Gryn et al. 2016; Feng et al. 2016; Mielewczyk-Gryn & Navrotsky 2015) (P5) (P8)

Dodatkowo, w celu zbadania właściwości termicznych w zakresie niskich temperatur, wykorzystano układ do pomiaru podstawowych właściwości fizycznych (z ang. Physical Property Measurement System - PPMS). Wyniki przedstawione w publikacjach zgłaszanych jako osiągnięcie wniosły znaczący wkład do wiedzy na temat właściwości termicznych związków zawierających pierwiastki metali ziem rzadkich.

5.2 Cel prowadzonych badań oraz sformułowane na ich podstawie wnioski

5.2.1 Badania dotyczące niobianów ziem rzadkich o wzorze sumarycznym LnNbO₄

5.2.1.1 Niobiany lantanu – wstęp

Niobiany ziem rzadkich to grupa badana przez ostatnie 30 lat pod względem wielu różnych właściwości. Na samym początku zainteresowanie budziły głównie ich właściwości optyczne, a w szczególności luminescencyjne (Yan & Xiao 2006; Hsiao et al. 2007; Sommerdijk et al. 1971). Z kolei od początku XXI wieku, wraz z rozwojem technologii ogniw paliwowych opartych na przewodnikach protonów, rozpoczął się, począwszy od prac Hausgruda i Norbiego, okres zainteresowania właściwościami elektrycznymi tych związków (Haugsrud & Norby 2006b; Haugsrud & Norby 2006a). Właściwości elektryczne tej grupy związków są, w istocie, bardzo interesujące i silnie zmieniają się pod wpływem różnych modyfikacji składu oraz mikrostruktury. Główną grupą badaną pod tym kątem były i są nadal niobiany lantanu (Norby & Magrasó 2015).

5.2.1.2 Przemiana fazowa w niobianach lantanu podstawionych w podsieci niobu oraz lantanu i niobu

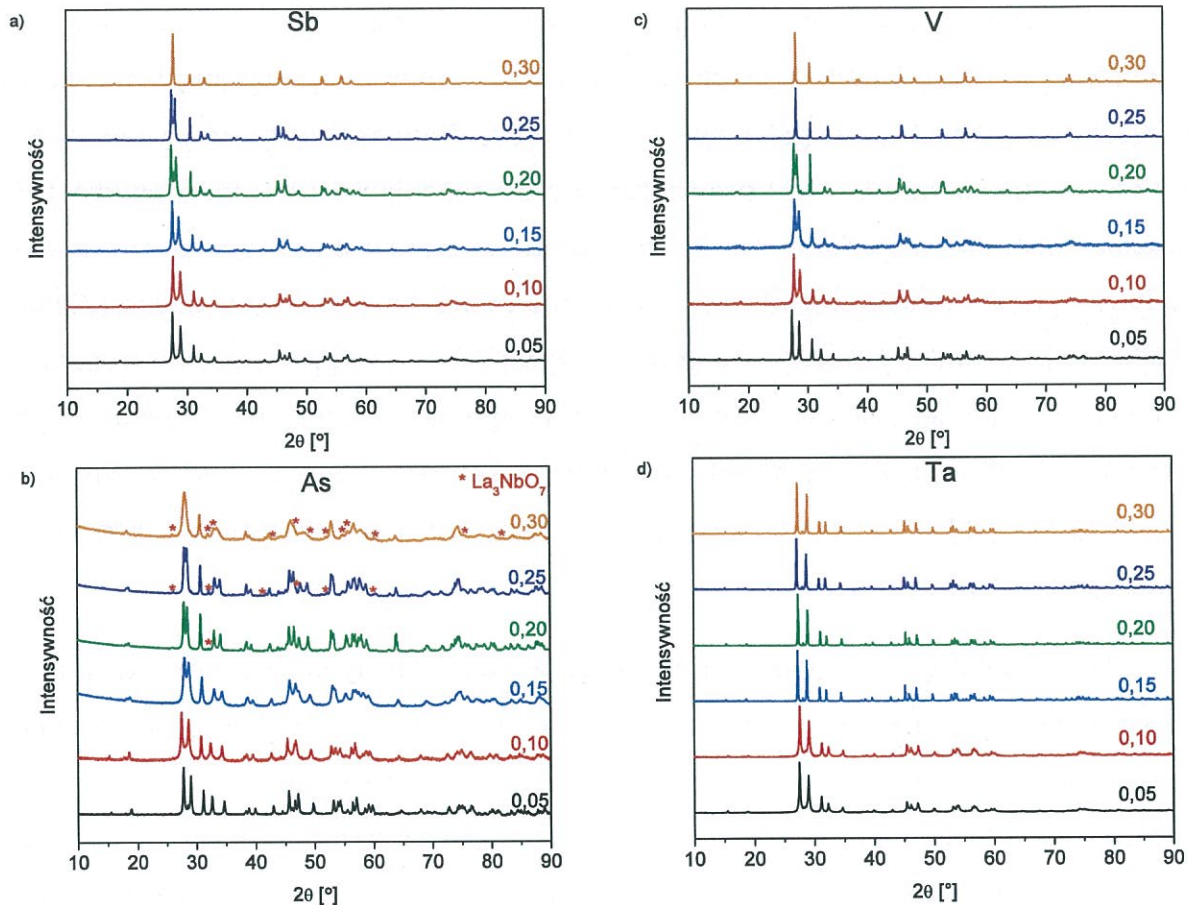
Ważną cechą charakterystyczną niobianów lantanu, znacząco wpływającą na ich właściwości, jest strukturalna przemiana fazowa. Zachodzi ona, dla niepodstawionego lub podstawionego w podsieci A materiału, w temperaturze około 500°C (Mielewczyk-Gryn et al. 2013). Przemiana ta ma wpływ nie tylko na właściwości elektryczne, takie jak ruchliwość nośników ładunku (Fjeld et al. 2010), ale również na właściwości termomechaniczne, takie jak rozszerzalność termiczna materiału (Mielewczyk-Gryn et al. 2013). Z punktu widzenia termodynamicznego przemiana ta jest przemianą drugiego rodzaju, co zostało potwierdzone za pomocą zarówno analizy badań pochodzących z wysokotemperaturowej rentgenografii strukturalnej, jak i bezpośrednich pomiarów termicznych metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej.

W przypadku modyfikacji związków w podsieci lantanu rozpuszczalność podstawnika akceptorowego szacowana jest, w zależności od źródła, pomiędzy 0,5 a 2% mol. (Syvertsen et al. 2012; Mielewczyk-Gryń et al. 2010; Norby 2009). W tym zakresie zawartości podstawnika w podsieci lantanu nie wpływa na naturę przemiany fazowej ani jej temperaturę (Mielewczyk-Gryn et al. 2010). Jednakże na podstawie analizy diagramu Bastide'a dla związków z typu ABX₄ można zauważyć, że na temperaturę

przemiany fazowej dla tej grupy kluczowy wpływ ma stosunek promienia jonowego atomu B do X (Bastide 1987). Przykładowo niobian lantanu ma strukturę jednoskośną fergusonitu w temperaturze pokojowej ($r_B/r_X = 0,38$). Zmniejszenie promienia jonowego B (w niobianie lantanu $B = Nb$) prowadzące do otrzymania wartości r_B/r_X poniżej 0,34 pozwala otrzymać materiał o strukturze szelitu w temperaturze pokojowej, a więc stabilizację fazy wysokotemperaturowej w temperaturze pokojowej i/lub niższej. Z kolei zwiększenie stosunku promieni jonowych powyżej 0,34 może prowadzić do stabilizacji fazy jednoskośnej fergusonitu i podwyższenia temperatury przemiany fazowej. W obu przypadkach efektem jest zmiana temperatury przemiany fazowej, a co za tym idzie obniżenie lub podwyższenie temperatury, w której dochodzi do zmiany właściwości termomechanicznych materiału.

W celu analizy właściwości termicznych wytworzyliśmy próbki niobianu lantanu podstawionego w podsięci niobu antymonem, wanadem, tantalem oraz arsenem. Prowadzone przeze mnie wstępne badania termiczne tego układu dotyczyły ustalenia temperatury przemiany fazowej dla próbek zawierających różną zawartość antymonu. Wytworzono materiały z zawartością podstawnika od 5 do 35% mol. (Wachowski et al. 2014) (P6). Ustaliliśmy wartość progu rozpuszczalności na 30% jednocześnie otrzymując dla takiego podstawienia próbkę o strukturze tetragonalnej szelitu w temperaturze pokojowej. Podobny wynik otrzymano w przypadku podstawienia w 25% wanadem, przeciwny trend z kolei obserwowano dla podstawieniem tantalem, tj. uzyskano stabilizację struktury jednoskośnej w całym badanym zakresie temperatur (Wachowski et al. 2014) (P6). Rysunek 2 przedstawia dyfraktogramy rentgenowskie niobianu lantanu podstawionego antymonem, wanadem oraz tantalem dla różnych zawartości podstawnika. Jak widać, struktura krystaliczna zależy silnie od rodzaju podstawnika oraz od poziomu podstawienia.



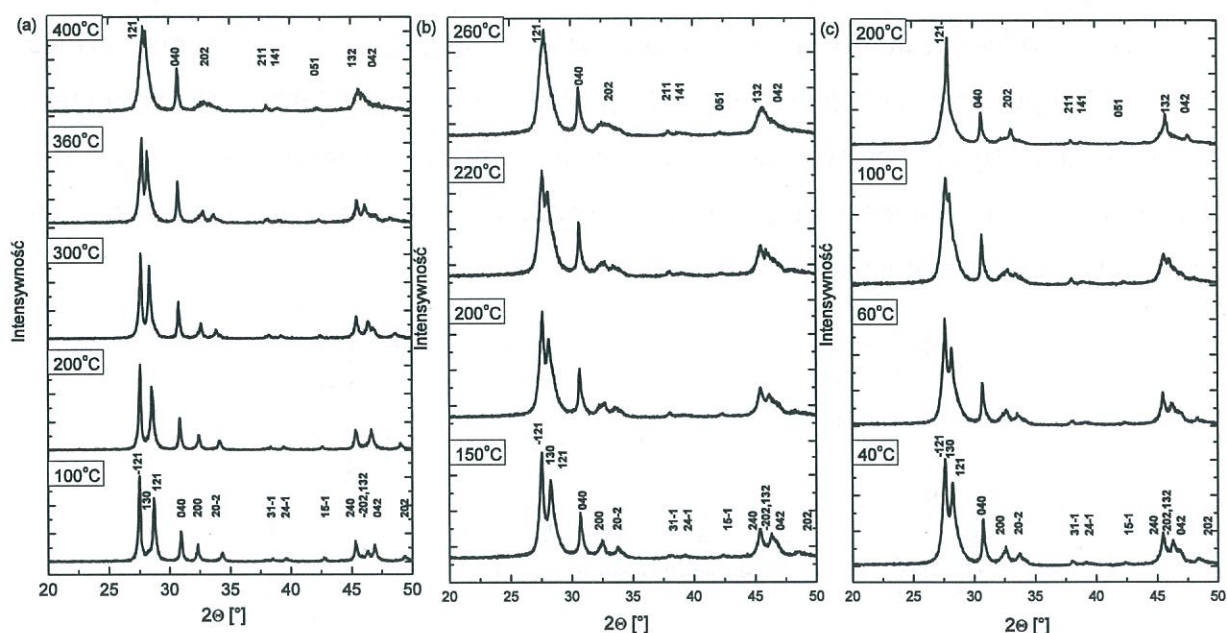


Rysunek 2 Dyfraktogramy rentgenowskie niobianu lantanu podstawionego (a) antymonem, (b) arsenem, (c) wanadem oraz (d) tantalem. (Wachowski et al. 2014) (P6)

W celu przebadania zależności pomiędzy obniżeniem temperatury przemiany fazowej a właściwościami termodynamicznymi układu niobianu lantanu wybraliśmy skład zawierający antymon.

Na pierwszym etapie badań przeprowadziłam szczegółową analizę przemiany fazowej dla podstawienia antymonem w zakresie 0-30% mol. W zależności od stopnia podstawienia otrzymywaliśmy związek o różnej temperaturze przemiany fazowej od 500°C dla 0% mol. do temperatury -50°C dla 30% mol. (Mielewczyk-Gryn, Wachowski, Lilova, et al. 2015) (P7). Rysunek 3 przedstawia dyfraktogramy rentgenowskie próbek zawierających 5, 15 i 25% mol. antymonu w zakresie temperatur, w którym zachodzi przemiana fazowa. Jak widać, już w przypadku 25% mol. temperatura przemiany fazowej obniżona jest do około 100°C. Wyniki te zostały potwierdzone również przez pomiary współczynnika rozszerzalności termicznej. Na podstawie tych pomiarów ustalono, że temperatura przemiany fazowej zmienia się z

zawartością podstawnika $404 \pm 5^\circ\text{C}$ do $125 \pm 15^\circ\text{C}$ dla odpowiednio 5-25% mol. antymonu (Wachowski et al. 2014). Wprowadzenie podstawnika do podsieci lantanu nie wpływa na charakter przemiany fazowej (Mielewczyk-Gryn et al. 2013). Aby zbadać, czy podstawnik w podsieci niobu poza wpływem na temperaturę przemiany fazowej ma również wpływ na jej naturę, przeanalizowano, w ramach teorii Landaua, zmiany strukturalne zachodzące w niobianie lantanu modyfikowanego antymonem w funkcji temperatury.

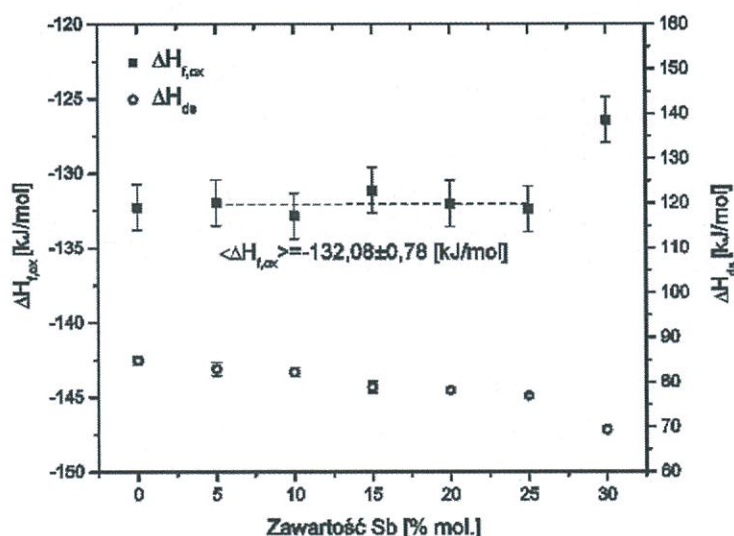


Rysunek 3 Dyfraktogramy rentgenowskie w różnych temperaturach próbek niobianu lantanu zawierającego a) 5% mol., b) 15% mol. oraz c) 25% mol Sb. (Mielewczyk-Gryn, Wachowski, Lilova, et al. 2015) (P7)

W tym celu wyznaczone zostały składowe tensora odkształceń samoistnych i skalarnie odkształcenie samoistne dla wszystkich badanych materiałów. Jako parametr porządku Landau'a zastosowałam parametr $\eta \propto \sqrt{\frac{T_0 - T}{T_0}}$, gdzie T_0 jest temperaturą przemiany fazowej.

Wykazaliśmy, że zależność pomiędzy parametrem porządku Landau'a i skalarnym odkształceniem samoistnym ma charakter liniowy. Na tej podstawie potwierdziliśmy, że przemiana fazowa we wszystkich badanych materiałach jest drugiego rodzaju. Wniosek ten potwierdziłam również za pomocą badań kalorymetrycznych, które wykazały brak ciepła utajonego (Mielewczyk-Gryn,

Wachowski, Lilova, et al. 2015) (P7). Z punktu widzenia właściwości termicznych interesującym jest również energetyka procesu tworzenia modyfikowanego niobianu lantanu tzn. entalpia tworzenia z tlenków (ewentualnie z pierwiastków). W celu zbadania tego procesu przeprowadziłam badania metodą kalorymetrii „drop solution”. Metoda ta polega na wyznaczeniu ciepła rozpuszczania się w stopionym roztworze poszczególnych tlenków składowych, jak również badanego materiału. Na podstawie tych pomiarów wyznaczana jest entalpia tworzenia badanego materiału w temperaturze pokojowej (Navrotsky 2014). W przypadku badanego układu entalpię tworzenia z tlenków podwójnych wyznaczyłam dla próbek ulegających przemianie fazowej powyżej temperatury pokojowej oraz dla próbki zawierającej 30% mol. antymonu, tj. takiej, dla której temperatura przemiany jest niższa niż temperatura pokojowa. Wartości entalpii tworzenia i entalpii „drop solution” w funkcji zawartości antymonu przedstawiono na rysunku 4.

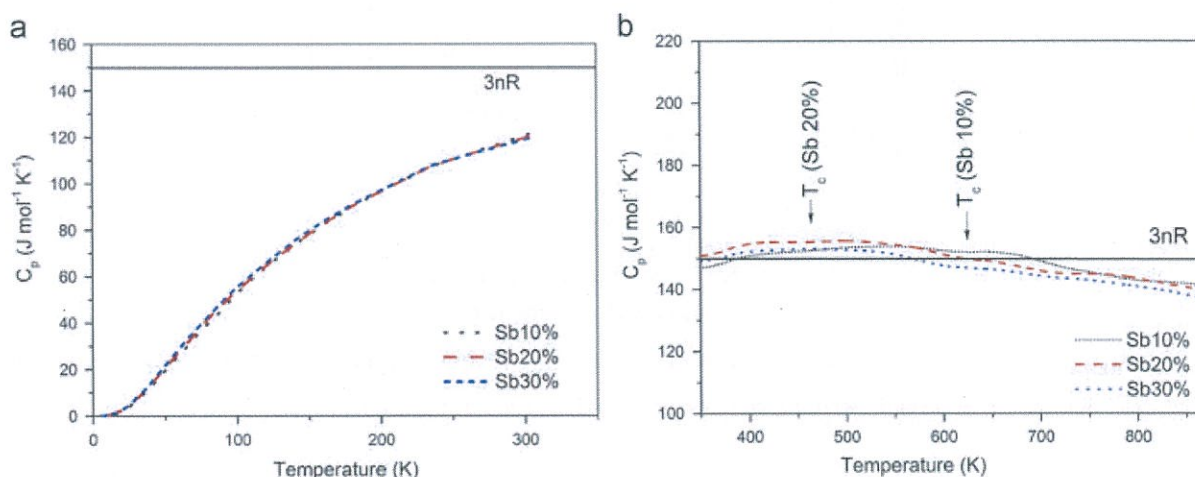


Rysunek 4 Entalpie tworzenia z tlenków związków $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ w funkcji zawartości antymonu. Linia reprezentuje wartość średnią entalpii tworzenia materiałów zawierających 5–25% mol. antymonu (Mielewczyk-Gryn, Wachowski, Lilova, et al. 2015) (P7)

Jak widać na rys. 4, wartość entalpii tworzenia jest stała w zakresie niepewności dla związków zawierających od 5 do 25% mol. antymonu i jest równa entalpii tworzenia niemodyfikowanego niobianu lantanu. W przypadku składu z 30% mol. zawartością antymonu entalpia tworzenia ma wartość mniej ujemną, co świadczy o tym, że tworzenie z tlenków $\text{LaNb}_{0,7}\text{Sb}_{0,3}\text{O}_4$ jest procesem mniej egzotermicznym, a niobian lantanu charakteryzujący się w temperaturze pokojowej wyższą symetrią wykazuje również mniejszą stabilność termodynamiczną. Można zatem powiedzieć, że związki

o wyższej symetrii są mniej stabilne w temperaturze pokojowej (Mielewczyk-Gryn, Wachowski, Lilova, et al. 2015) (P7).

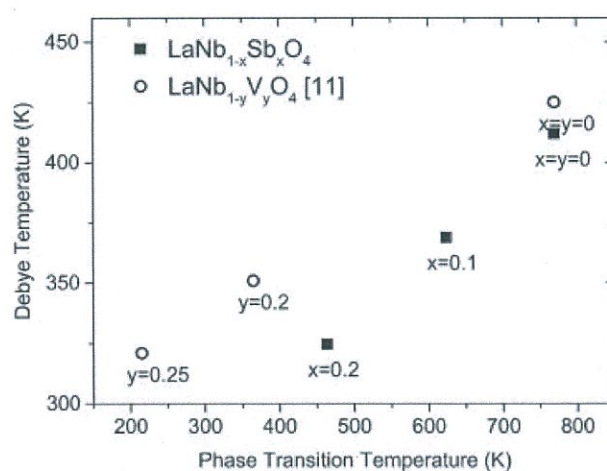
Kolejnym ważnym parametrem termodynamicznym z punktu widzenia analizy przemiany fazowej jest ciepło właściwe. W celu zbadania właściwości termicznych materiału w szerokim zakresie temperatur wykorzystaliśmy zarówno klasyczne pomiary kalorymetryczne, tj. skaningową kalorymetrię różnicową, jak i pomiar za pomocą układu PPMS (z ang. physical properties measurement system), w którym pomiar ciepła właściwego realizowany jest poprzez technikę odprężania (Lashley et al. 2003). Dzięki zastosowaniu dwóch metod zmierzono wartość ciepła właściwego dla badanych próbek w zakresach temperatur 2-300K oraz 350-870K (rys. 4). W zakresach tych mieszczą się przemiany fazowe dla wszystkich badanych składów tj. $\text{LaNb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{LaNb}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}\text{O}_4$ oraz $\text{LaNb}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{O}_4$. Jak widać, w przypadku wszystkich badanych próbek zmiana ciepła właściwego ma charakter monotoniczny w zakresie temperatur poniżej 300K. W przypadku zakresu wyższych temperatur, ciepło właściwe jest stałe do temperatury około 550K, natomiast zauważalny jest spadek mierzonej wartości ciepła właściwego powyżej 550K. Może to być związane ze zmianą masy próbki spowodowaną desorpcją wody oraz dwutlenku węgla obserwowaną również we wcześniejszych badaniach nad niobianami lantanu (Mielewczyk-Gryn, Wachowski, Zagórski, et al. 2015)



Rysunek 5 Zależność ciepła właściwego od temperatury dla próbek $\text{LaNb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{LaNb}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}\text{O}_4$ oraz $\text{LaNb}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{O}_4$. (Mielewczyk-Gryn et al. 2016). (P4)

Interesująca korelacja została zaobserwowana pomiędzy temperaturą Debye'a i temperaturą przemiany fazowej (rys. 6). Zarówno w przypadku niobianów lantanu

podstawianych antymonem, jak i wcześniej mierzonych przez Nevitta i Knappa podstawianych wanadem (Nevitt & Knapp 1986), relacja pomiędzy tymi temperaturami ma charakter liniowy. W zakresie niskich temperatur ciepło właściwe dominowane jest przez mody fononów akustycznych, jednocześnie w przypadku przemiany fazowej z fazy szelitu do fergusonitu dochodzi do zmiany tych modów. Istnienie podobnej relacji pomiędzy temperaturą Debye'a i temperaturą przemiany fazowej w dwóch grupach podstawianych niobianów wskazuje, że nie jest to jedynie cecha jednostkowych próbek, ale najprawdopodobniej właściwość charakterystyczna dla niobianów lantanu. Można zatem stwierdzić, że zaobserwowanie istnienia związku pomiędzy tymi temperaturami przyczyni się do pełniejszego opisanie przemiany fazowej. Kolejnym parametrem dotyczącym ciepła właściwego, który ulega zmianie wraz ze wzrostem zawartości podstawnika, jest temperatura Einsteina. Zaobserwowano, że temperatura Einsteina rośnie wraz ze wzrostem zawartości antymonu. Wpływ zawartości antymonu na temperaturę Einsteina najprawdopodobniej wynika ze zwiększenia częstotliwości drgań optycznych tetraedrów Nb(Sb)-O₄⁻² względem kationów La³⁺ (Mielewczyk-Gryn et al. 2016) (P4). Wzrost temperatury Einsteina nie jest związany ze zmianą temperatury przemiany fazowej.



Rysunek 6 Temperatury Debye'a i temperatury przemiany fazowej niobianów lantanu podstawianych antymonem i wanadem. (Mielewczyk-Gryn et al. 2016; Nevitt & Knapp 1986) (P4)

Niobian lantanu podstawiany antymonem jest interesujący nie tylko pod względem właściwości strukturalnych i termodynamicznych, ale również ze względu na właściwości elektryczne. Jak wiadomo antymon może występować w tlenkach zarówno na stopniu utleniania +3, jak i +5, natomiast niob występuje w niobianie lantanu na +5 stopniu utlenienia. W przypadku zastąpienia antymonem będącym na +3 stopniu

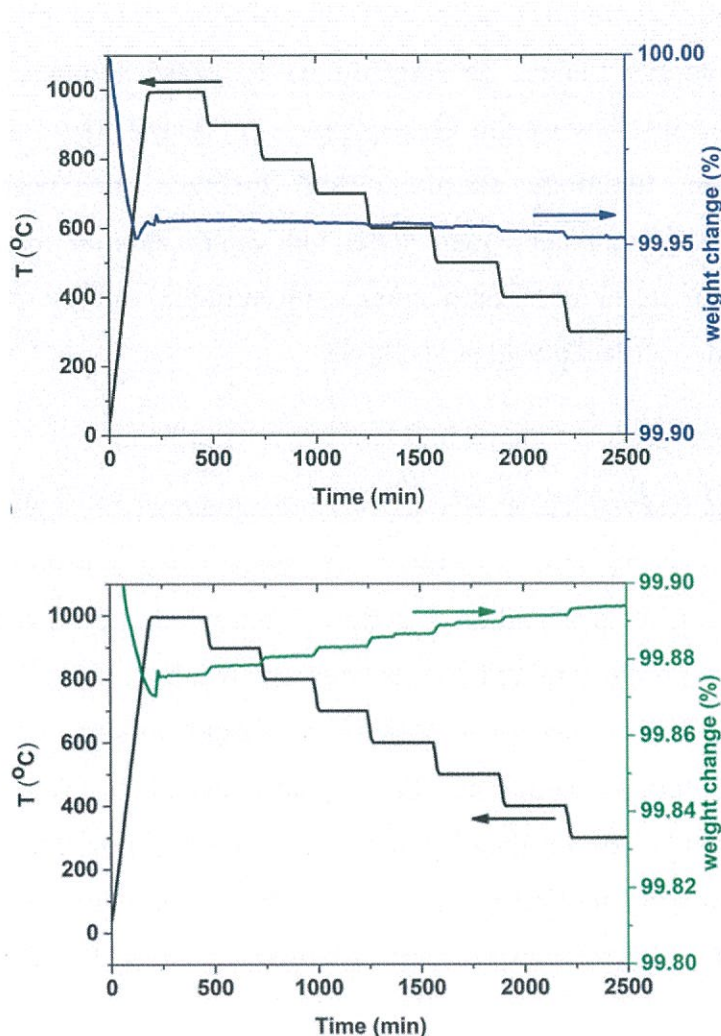
utlenienia mamy do czynienia z podstawieniem akceptorowym mogącym zwiększyć przewodność protonową tlenku. Ze względu na to część badań dodatkowych była poświęcona właśnie właściwościom elektrycznym tej grupy materiałów. W pracach związanych z tym tematem skupiono się zarówno na wpływie atmosfery na przewodność materiału, jak również badano współczynniki dyfuzji jonów tlenu dla układu niobianu lantanu podstawianego antymonem oraz współpodstawianego antymonem i wapniem (Wachowski et al. 2016).

5.2.1.3 Uwodnienie związków z grupy niobianów ziem rzadkich

W przypadku wszystkich przewodników protonowych istotnym parametrem jest stopień uwodnienia, który można odnieść do koncentracji protonów wbudowanych w strukturę materiału. W przypadku klasycznych przewodników protonowych, takich jak cyrkoniany baru, pomiary takie były prowadzone w latach ubiegłych, głównie przez grupę prof. Haile oraz przez prof. Yamazaki, dzięki czemu ustalili oni poziom koncentracji oraz entalpię uwodnienia dla tej grupy związków (Yamazaki et al. 2008; Yamazaki et al. 2011). W przypadku niobianu lantanu, pomimo wielu publikacji dotyczących jego właściwości elektrycznych, przez dłuższy czas nie ustalono ani entalpii uwodnienia, ani koncentracji protonów. Dlatego też ten temat jest wyjątkowo interesujący.

Za pomocą termogravimetrii zmierzono, w szerokim zakresie temperatur, stopień uwodnienia związków z grupy współpodstawionych niobianów lantanu. Rysunek 7 przedstawia przykładowy wynik takiego badania. Jak widać, w przypadku próbki podstawionej tylko antymonem zmiana masy w całym zakresie temperatur jest bardzo mała, natomiast w przypadku próbki podstawianej i antymonem, i wapniem widać wyraźny wzrost masy wraz ze spadkiem temperatury. Jest to zgodne z tym, co jest obserwowane dla cyrkonianu baru (Yamazaki et al. 2008), jednakże całkowita koncentracja protonów w strukturze jest w przypadku niobianu lantanu znacznie niższa (rysunek 8).

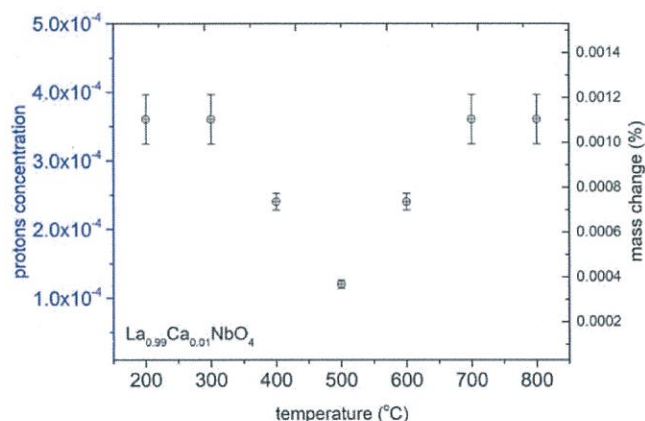




Rysunek 7 Wynik izobarycznego pomiaru zmiany masy próbki niobianu lantanu dopodst (a) antymonem (10% mol) oraz (b) antymonem (10% mol) oraz wapniem (2% mol) (Mielewczyk-Gryń, Wachowski, et al. 2019). (P1)

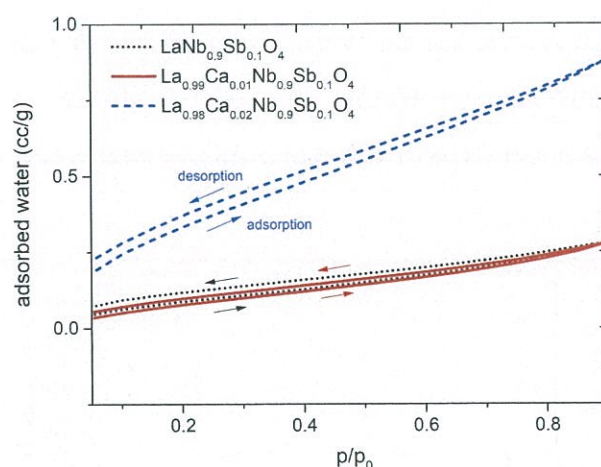
Mniejsza koncentracja protonów w stosunku do cyrkonianu baru jest oczekiwany wynikiem ze względu na mniejszą przewodność protonową niobianu lantanu, jednak otrzymane wartości są zbyt małe i wskazywałyby na zdecydowanie niższe wartości przewodności. Wy tłumaczeniem względnie wysokiej przewodności protonowej niobianu lantanu zatem może być większa ruchliwość nośników ładunku w strukturze tego materiału lub brak korelacji pomiędzy defektami protonowymi najprawdopodobniej istotnymi w warunkach wysokiej koncentracji nośników w cyrkonianie baru. Jedną z przyczyn bardzo małego uwodnienia może być np. segregacja atomów podstawnika przy powierzchni materiałów, obserwowana wcześniej przez grupę Skinnera (Li et al. 2017). Słaba zależność temperaturowa zmiany masy z kolei świadczy o wysokich wartościach entalpii uwodnienia związku. Oznacza to,

że wolny proces uwodnienia nie jest związany z kinetyką tej reakcji, ale jest ograniczony termodynamicznie. Ciekawym wynikiem widocznym na rys. 8 jest istnienie minimum zmiany masy i koncentracji protonów w temperaturze około 500°C, czyli w temperaturze odpowiadającej strukturalnej przemianie fazowej.



Rysunek 8 Zależność uwodnienia oraz koncentracji protonów niobianu lantanu zawierającego 2% mol. wapnia od temperatury (Mielewczyk-Gryń, Wachowski, et al. 2019). (P1)

Wydaje się również zasadne przeanalizowanie właściwości powierzchni badanych związków. Analiza procesu sorpcji pary wodnej w temperaturze pokojowej (rys. 9) pokazuje istnienie wyraźnego trendu. Można zauważyć, że ilość zaadsorbowanej wody jest bezpośrednio zależna od zawartości podstawnika w podsieci lantanu (rysunek 9). Świadczyć to może o bezpośrednim udziale podstawnika w procesie sorpcji, tworzenia centr sorpcyjnych. Ta obserwacja wspiera hipotezę dotyczącą segregacji podstawnika w obrębie warstw powierzchniowych. (Mielewczyk-Gryń, Wachowski, et al. 2019) (P1).



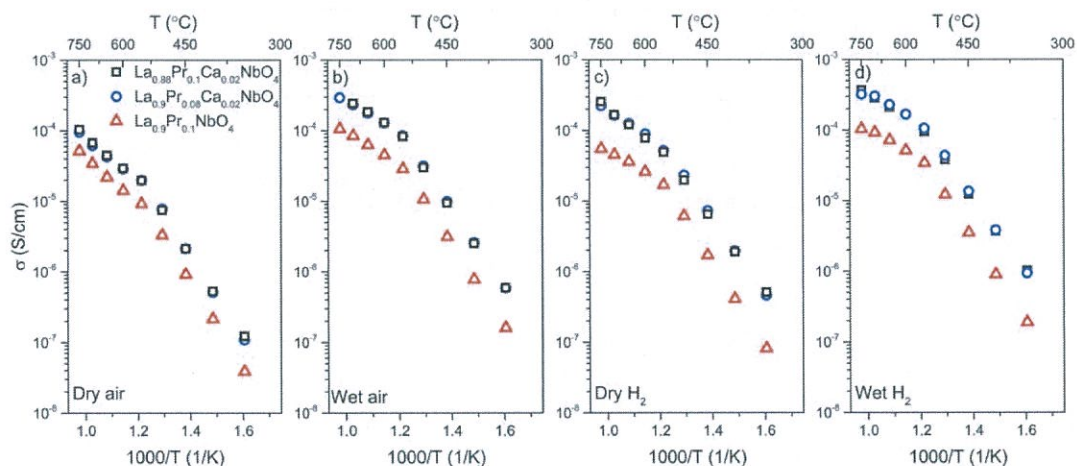
Rysunek 9 Krzywe adsorpcji i desorpcji pary wodnej dla próbek niobianu lantanu współpostawianego antymonem i wapniem (Mielewczyk-Gryń, Wachowski, et al. 2019). (P1)

5.2.1.4 Niobian lantanu podstawiony w podsieci lantanu pierwiastkami ziem rzadkich oraz niobiany terbu oraz przeodymu

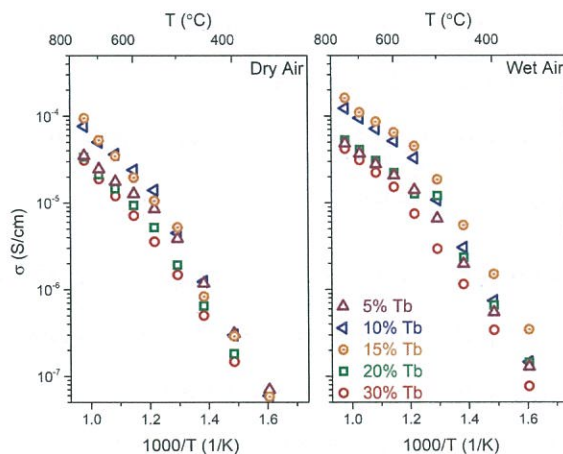
W ciągu ostatnich lat najbardziej interesującym z punktu widzenia badaczy związkiem z grupy niobianów ziem rzadkich o strukturze fergusonitu był niobian lantanu, głównie ze względu na jego wysokie przewodnictwo protonowe oraz brak przewodnictwa jonów tlenu oraz elektronowego (ECN 2008). W latach wcześniejszych prowadzono także szereg badań nad niobianami innych ziem rzadkich (Teterin et al. 1998) oraz nad podstawieniem niobianu lantanu innymi pierwiastkami z tej grupy, np. erbem lub europem (Sommerdijk et al. 1972). Badania te skoncentrowane były na właściwościach optycznych tych materiałów. Poza niobianem ceru, badanym m.in. przez grupę Skinnera, niewiele jest doniesień dotyczących właściwości elektrycznych innych niobianów z omawianej grupy (Skinner & Kang 2003). Aby rozszerzyć i pogłębić wiedzę dotyczącą niobianów ziem rzadkich przeprowadziliśmy badania nad niobianami terbu i przeodymu oraz niobianem lantanu podstawionego terbem i neodymem. Obydwa wybrane pierwiastki charakteryzują się stabilnością w dwóch stanach chemicznych: na 3+ oraz 4+ stopniu utlenienia, dzięki czemu możliwe jest wprowadzenie poza składową protonową przewodności elektrycznej także składowej elektronowej. Obecność mieszanego elektronowo-protonowego przewodnictwa może pozwolić na zastosowanie materiału jako elektrody w ogniwach paliwowych. Problem braku odpowiednich materiałów elektrodowych dla protonowych ogniwo paliwowych

opartych na niobianie lantanu, zwłaszcza katody, był szeroko komentowany w literaturze, m.in. przez grupę Norbiego (Magrasó et al. 2014).

W badaniach prowadzonych nad tą grupą materiałów skupiono się na dwóch parametrach, tj. przewodności elektrycznej oraz zależności uwodnienia od podstawienia związku. Dla zaproponowanych składów, tj. $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{NbO}_4$, $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.08}\text{Ca}_{0.02}\text{NbO}_4$ i $\text{La}_{0.88}\text{Pr}_{0.1}\text{Ca}_{0.02}\text{NbO}_4$, pokazano, że materiał wykazuje zarówno przewodnictwo protonowe, jak i dziurowe w szerokim zakresie ciśnień parcjalnych tlenu (Rysunek 10) (Dzierzgowski et al. 2018) (P3).

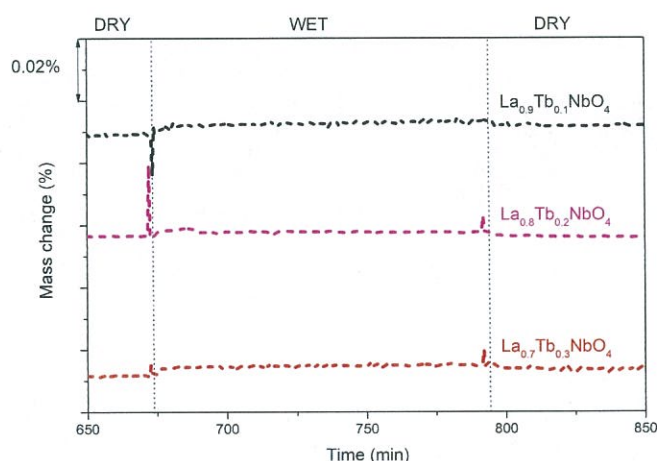


Rysunek 10 Całkowite przewodności $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{NbO}_4$, $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.08}\text{Ca}_{0.02}\text{NbO}_4$ i $\text{La}_{0.88}\text{Pr}_{0.1}\text{Ca}_{0.02}\text{NbO}_4$ w (a) suchym powietrzu, (b) wilgotnym powietrzu, (c) suchym H_2 i (d) wilgotnym H_2 (Dzierzgowski et al. 2018). (P4)



Rysunek 11 Całowita przewodność związków z grupy $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_4$ w atmosferze a) suchego i b) mokrego powietrza (Dzierzgowski et al. 2019). (P3)

W dalszej części prac przeprowadziliśmy analizę wpływu zawartości terbu na właściwości niobianu lantanu. Badania te pokazały, że poziom przewodności całkowitej tych związków jest porównywalny do przypadku podstawienia prazeodymem (Rysunek 10 i 11). W celu zbadania uwodnienia tych związków przeprowadziłam analizę termogravimetryczną przedstawioną na rys. 12. Jak widać, w przypadku obydwu grup materiałów poziom uwodnienia jest bardzo mały. Jest to zgodnie z wcześniejszymi badaniami dotyczącymi związków podstawionych zarówno w podsieci lantanu, jak i niobu. (Dzierzgowski et al. 2019) (P2)



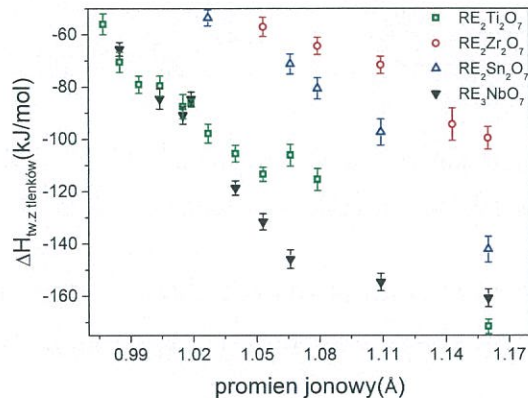
Rysunek 12 Pomiar uwodnienia prowadzony w 300°C niobianu lantanu podstawionego terbem (Dzierzgowski et al. 2019). (P3)

5.2.2 Badania dotyczące niobianów ziem rzadkich o wzorze sumarycznym Ln_3NbO_7

Niobiany ziem rzadkich o strukturze zdefektowanego fluorytu stanowią dużą interesującą grupę materiałów ceramicznych. Ich właściwości, tak jak w przypadku niobianów o strukturze fergusonitu, począwszy od przewodności jonowej (Chesnaud et al. 2015), a kończąc na właściwościach termoizolacyjnych (Chen et al. 2018) sprawiają, że mają one szerokie potencjalne zastosowanie techniczne.

Jednym z interesujących właściwości tej grupy związków jest energetyka tworzenia. Wartości poszczególnych parametrów termodynamicznych dotyczących procesu tworzenia niosą informację dotyczącą stabilności termodynamicznej danego układu. W przypadku niobianów ziem rzadkich wydaje się to szczególnie interesujące nie tylko ze względu na możliwe aplikacje danych materiałów, ale również ze względu na potencjalną możliwość pozyskiwania z minerałów będących analogami tych związków pierwiastków ziem rzadkich, tak potrzebnych w dobie rozwoju wielu

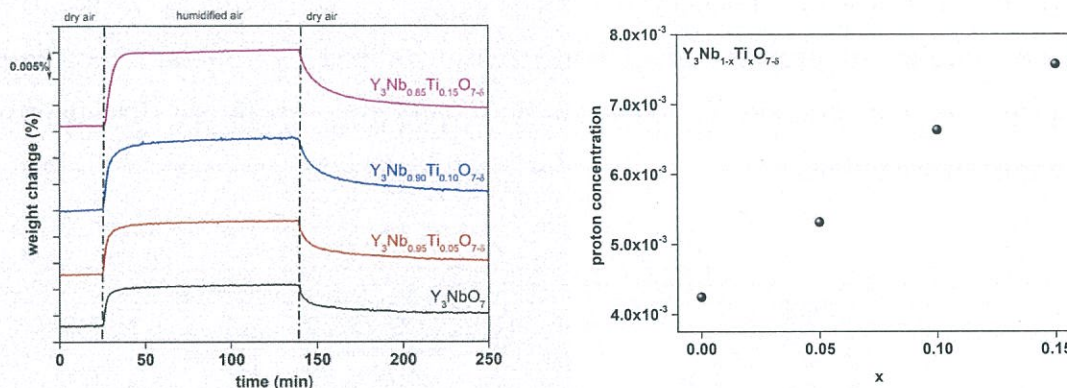
technologii na nich właśnie bazujących (Mielewczyk-Gryn & Navrotsky 2015) (P5). Porównanie entalpii tworzenia niobianów ziem rzadkich z innymi związkami zawierającymi ziemie rzadkie, a posiadającymi podobną strukturę krystaliczną, przedstawiono na rysunku 11.



Rysunek 11 Porównanie wartości entalpii tworzenia z tlenków dla różnych związków zawierających ziemie rzadkie: niobianów (Mielewczyk-Gryn & Navrotsky 2015), tytanianów (Helean et al. 2004), cynianów (J. Lian et al. 2006) i cyrkonianów (Oak Ridge National Laboratory 1972). Promień jonowy pierwiastków metali ziem rzadkich na podstawie (Shannon 1976). (P5)

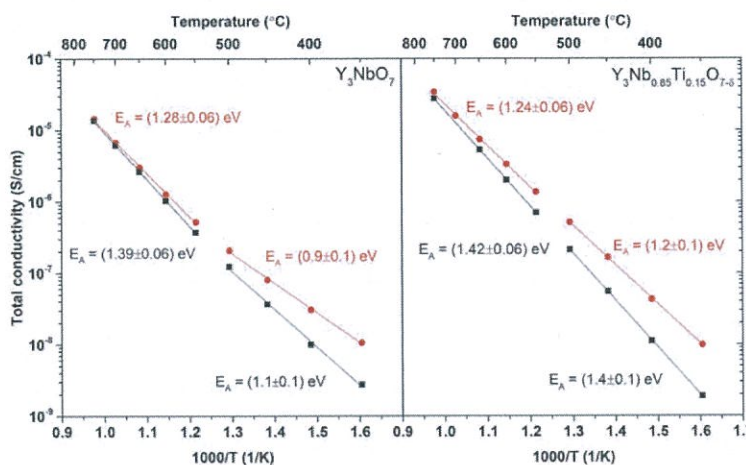
Można zauważyć, że zależność entalpii tworzenia od promienia jonowego jest liniowa dla niobianów ziem rzadkich, tak samo jak dla wcześniej mierzonych układów. Jednocześnie zauważyć można, że w zakresie mniejszych promieni jonowych, tj. dla pierwiastków ziem rzadkich od iterbu do itru, entalpia tworzenia niobianów oraz tytanianów jest praktycznie identyczna. Świadczyć to może o potencjalnej możliwości wymiany kationów pomiędzy tymi dwoma układami (Mielewczyk-Gryn & Navrotsky 2015) (P5).

Na podstawie wniosków z przeprowadzonych badań postawiono tezę o możliwości wytworzenia roztworów stałych pomiędzy układami Y₃NbO₇ oraz Y₂Ti₂O₇ oraz podstawionego tytanem w podsieci niobu niobianu itru. Takie próbki zostały wykonane oraz dokonaliśmy pomiarów ich właściwości elektrycznych (Winiarz et al. 2018) oraz uwodnienia (Mielewczyk-Gryń, Winiarz, et al. 2019). Wyniki uwodnienia pokazały, że, tak jak w przypadku niobianów lantanu o strukturze fergusonitu, wzrost masy związany z tym procesem jest względnie niewielki (Rys. 12).



Rysunek 12 (a) Uwodnienie oraz (b) koncentracja protonów w 300°C dla wybranych związków z grupy podstawionych tytanem niobianów itru (Mielewczyk-Gryń, Winiarz, et al. 2019).

Jednocześnie poziom przewodnictwa jest dużo niższy (Rys. 13) świadczy to o tym, że w przeciwieństwie do niobianów lantanu o strukturze fergusonitu protony nie są głównymi nośnikami ładunku.



Rysunek 13 Wartości całkowitej przewodności dla próbek niobianu itru oraz niobianu itru podstawionego tytanem. Pomiary wykonano w wilgotnym (lewy wykres) oraz suchym (prawy wykres) powietrzu. (Winiarz et al. 2018).

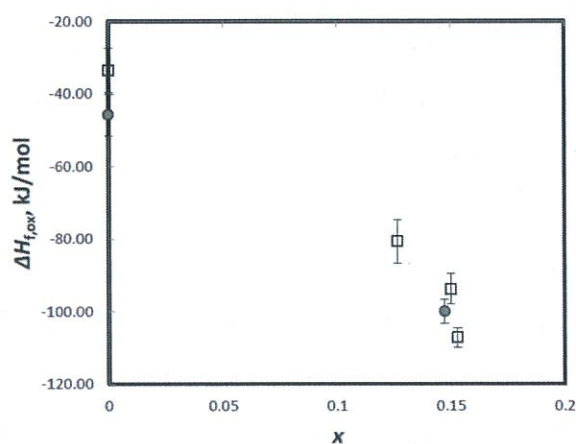
Wyniki pokazane na Rys. 12 oraz 13 pokazują jak ważne były konkluzje wynikające z badań dotyczących entalpii tworzenia niobianów ziem rzadkich RE_3NbO_7 ponieważ te pozwoliły na poszerzenie kierunków badań dotyczących podstawienia tych związków, a w efekcie ich ewentualnych zastosowań aplikacyjnych (P5).

AM

5.2.2 Badania związków perowskitowych

5.2.2.1 Tytaniały sodowo-lantanowe oraz sodowo-cerowe

Układy perowskitowe ze względu na dość częste ich występowanie w złożach zawierających pierwiastki ziem rzadkich są interesujące z punktu widzenia geologii i geochemii (Campbell et al. 1997). Jednocześnie układy zawierające zarówno pierwiastek ziemi rzadkiej, jak i ziemi alkalicznej, cieszą się zainteresowaniem ze względu na możliwość zastosowania w bateriach jonowych (Hua et al. 2013). Z tych przyczyn badanie właściwości termodynamicznych tych związków wydaje się szczególnie istotne. Z tego powodu zdecydowano się na zbadanie energetyki tworzenia układu $\text{Na}_{3x}\text{RE}_{0.67-x}\text{TiO}_3$ (RE = La, Ce). Rysunek 12 przedstawia porównanie entalpii tworzenia z tlenków związków zawierających cer oraz zawierających lantan.



Rysunek 14 Zależność wartości entalpii tworzenia z tlenków od zawartości sodu dla układu $\text{Na}_{3x}\text{RE}_{0.67-x}\text{TiO}_3$ (RE = La, Ce), koła oznaczają próbki zawierające cer, a kwadraty lantan. (Feng et al. 2016). (P8)

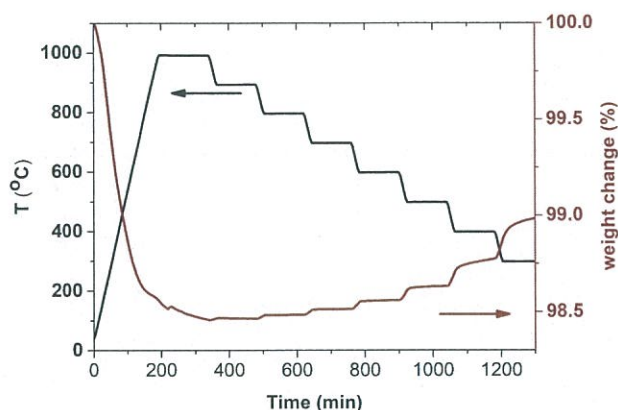
Jak widać, w porównaniu z układem omawianym w rozdziałach poprzednich, dla tytanianów lantanowo/cerowo-sodowych wartości entalpii tworzenia są najmniej egzotermiczne. Świadczy to o tym, że stabilność termodynamiczna tej grupy jest również mniejsza. W przypadku perowskitów jest to związane z czynnikami strukturalnymi opisywanymi poprzez niedopasowanie kationów w sieci, a odzwierciedlone we współczynniku Goldshmita, który w przypadku tytanianów lantanu oraz ceru najbardziej odbiega od jedności (Feng et al. 2016) (P8).

Badania dotyczące tworzenia tytanianów cerowo-sodowych i lantanowo-cerowych stanowią jedno z nielicznych dotyczących zarówno stabilności

termodynamicznej tego typu materiałów perowskitowych. Materiały te są istotne nie tylko ze względu na potencjalną przewodność jonową, ale również, jako że są analogami naturalnych minerałów perowskitowych stanowią dobry model do badań nad ich potencjałem jako źródła metali ziem rzadkich. Badania te wpisują się w szeroki trend badań oraz stanowią duży wkład w poznanie podstawowych właściwości termodynamicznych różnych związków perowskitowych (Navrotsky et al. 2015). Stanowią one również punkt wyjściowy do dalszych badań dotyczących innych właściwości tego układu tj. właściwości elektrycznych.

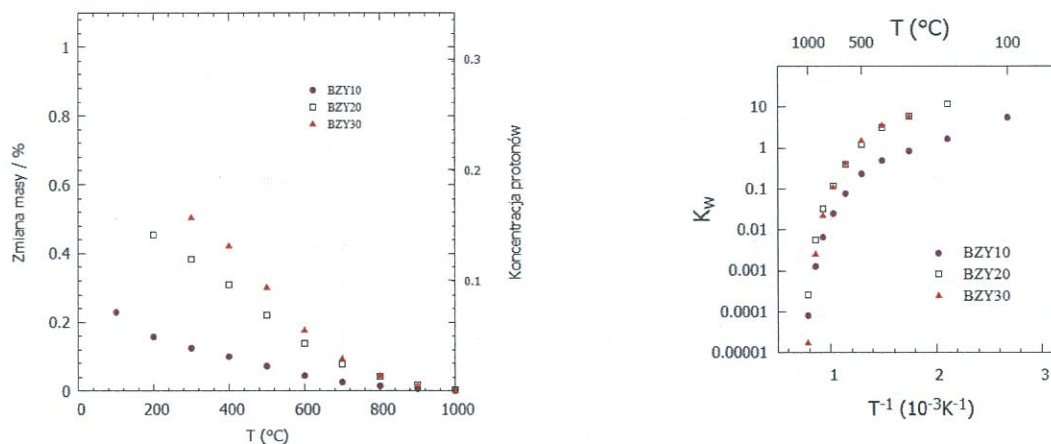
5.2.2.2 Cyrkoniany baru

Cyrkoniany baru stanowią grupę materiałów, które w chwili obecnej są najczęściej wykorzystywane, obok cerianów baru, jako elektrolity stałe w urządzeniach elektrochemicznych bazujących na transporcie protonów (Duan et al. 2015; Kreuer et al. 2001; Melnik et al. 2008). Przez lata wiele grup badało właściwości elektryczne oraz strukturalne tych związków, szczególnie na cyrkonanie baru podstawionego itrem ($\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$). Skupiano się również na właściwościach termicznych takich jak energetyka uwodnienia. Badaniami tymi zajmował się głównie Yamazaki oraz grupa Haile (Yamazaki et al. 2008; Yamazaki et al. 2011). Stosowali oni termograwimetrię do badań koncentracji protonów w strukturze otrzymując rezultaty odbiegające od wcześniej podawanych m.in. przez grupę Kreura (Yamazaki et al. 2008). Pytaniem pozostawało, czy w przypadku tych materiałów to metoda syntezy ma wpływ na wartości parametrów termodynamicznych procesów uwodnienia. W tym celu przeprowadziłam badania termograwimetryczne uwodnienia próbek wytworzonych metodą wykorzystującą nadtlenek wodoru (z ang. oxidant-peroxo method) (Gonçalves & Muccillo 2014), jak również próbek wytworzonych metodą syntezy strąceniowej. Wyniki przeprowadzono w sposób izobaryczny (przy stałym ciśnieniu parcjale pary wodnej), otrzymując podobną charakterystykę jak w badaniach prowadzonych przez Yamazakiego i współpracowników (Yamazaki et al. 2008). Rysunek 15 przedstawia uzyskaną charakterystykę (P1).



Rysunek 15 Wykres zależności masy od temperatury dla cyrkonianu baru podstawionego w 20% mol. itrem w podsieci cyrkonu (Mielewczyk-Gryń, Wachowski, et al. 2019). (P1)

Opracowana metodologia oraz dokonanie analizy uwodnienia dla reprezentatywnej próbki cyrkonianu baru pozwoliły na poszerzenie kierunków badań wcześniej zapoczątkowanych w grupie (Gdula-Kasica et al. 2010; Gdula-Kasica et al. 2012) o badania termiczne w kontekście energetyki uwodnienia tych związków. Pozwoliło to na badania w funkcji składu dla trzech różnych zawartości itru w podsieci cyrkonu. Pokazały one zależność całkowitego uwodnienia w funkcji temperatury od sposobu syntezy materiału otwierając zupełnie nową perspektywę badawczą. Rysunek 16 (a) pokazuje zależność uwodnienia od temperatury dla badanych związków dla trzech różnych zawartości itru. Otrzymana wartość koncentracji protonów różni się od tej otrzymanej przez Yamazakiego i współpracowników dla próbek wytworzonych metodą spaleniową wykorzystującą azotan glicyny (z ang. glycine nitrate combustion synthesis) o około 30%, jednocześnie sama stała reakcji uwodnienia jest z tymi wynikami porównywalna (Yamazaki et al. 2008). Wyniki te nie zostały jeszcze opublikowane jednakże opracowana wcześniej metodologia pozwoliła na ich otrzymanie. W badaniach tych zastosowano metodologię opracowaną w trakcie prac nad uwodnieniem niobanu lantanu (Mielewczyk-Gryń, Wachowski, et al. 2019) (P1).



Rysunek 16 (a) Procentowa zmiana masy oraz koncentracja protonów w funkcji temperatury (b) stała reakcji uwodnienia w funkcji odwrotności temperatury dla związków $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ ($x=0,1;0,2;0,3$) w funkcji temperatury. (dane nieopublikowane)

5.3 Podsumowanie

Badania przedstawione przeze mnie w punkcie 5.2 można podsumować wyliczając najważniejsze osiągnięcia, dotyczące wyników z nim pochodzących:

- 1) pierwsze pomiary stabilności termodynamicznej związków z grupy niobianów lantanu;
- 2) wyznaczenie temperatur strukturalnych przemian fazowych dla szeregu związków z grupy niobianów lantanu;
- 3) wyznaczenie zależności ciepła właściwego podstawionych niobianów lantanu od temperatury w szerokim jej zakresie;
- 4) opisanie termodynamiki przemiany fazowej niobianu lantanu podstawionego antymonem;
- 5) zbadanie termodynamiki tworzenia się szeregu związków pochodzących z grupy niobianów ziem rzadkich o strukturze fluorytu;
- 6) wyznaczenie entalpi „drop solution” w 800°C oraz 700°C dla szeregu tlenków podwójnych (m.in. tlenków ziem rzadkich)

Niobian lantanu w chwili obecnej pozostaje jednym z najbardziej interesujących związków wykazujących przewodnictwo czysto protonowe. W związku z tym wszelkie właściwości dotyczące zachowania tego materiału pod względem stabilności zarówno termodynamicznej, jak i strukturalnej, wydają się szczególnie istotne. Dodatkowo zbadanie oraz opis poszczególnych parametrów termodynamicznych opisujących

zachowanie niobianów lantanu oddaje pełniejszy, oprócz właściwości elektrycznych, obraz kompleksowości i właściwości tego systemu.

Z kolei opis właściwości termodynamicznych szerokiej grupy niobianów ziem rzadkich pochodzących z grupy związków o strukturze zdefektowanego fluorytu stanowi przykład badań istotnych zarówno pod względem nauki o materiałach, jak i geochemii. Ustalenie stabilności termodynamicznej dla całego ciągu związków pozwalana na wyznaczenie ogólnych trendów dotyczących tworzenia tego typu struktur.

W przypadku materiałów o strukturze perowskitu stanowią one wyjątkowo istotną grupę materiałów o szczególnych właściwościach zarówno dotyczących przewodzenia ładunku elektrycznego, jak i innych właściwości. W chwili obecnej coraz więcej materiałów należących do tej grupy jest modyfikowanych poprzez podstawienie, co wpływa na ich właściwości termiczne. Dlatego też zbadanie wpływu poszczególnych parametrów na takowe wydaje się szczególnie istotne, zarówno w przypadku tytanianów sodowo-lantanowych i sodowo-cerowych, jak i cyrkonianów baru.

5.4 Odnośniki literaturowe

- Agranovskaya, A.I., 1960. Physical-chemical investigation of the formation of complex ferroelectrics with perovskite structure. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya*, 24, pp.1275–1281.
- Bastide, J.P., 1987. Systématique simplifiée des composés ABX_4 ($X = O^{2-}, F^-$) et evolution possible de leurs structures cristallines sous pression. *Journal of Solid State Chemistry*, 71(1), pp.115–120.
- Campbell, L.S. et al., 1997. Rare earth chemistry of perovskite group minerals from the Gardiner Complex, East Greenland. *Mineralogical Magazine*, 61(405), pp.197–212. Available at: http://www.minersoc.org/pages/Archive-MM/Volume_61/61-405-197.pdf [Accessed November 5, 2018].
- Chen, L. et al., 2018. Potential thermal barrier coating materials: RE_3NbO_7 ($RE=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy$) ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 101(10), pp.4503–4508. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jace.15798> [Accessed November 5, 2018].
- Chesnaud, A. et al., 2015. High-temperature anion and proton conduction in RE_3NbO_7 ($RE=La, Gd, Y, Yb, Lu$) compounds. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(11), pp.3051–3061.
- Duan, C. et al., 2015. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures. *Science*, 349(6254), pp.1321–1326.
- Dzierzgowski, K. et al., 2018. Praseodymium substituted lanthanum orthoniobate: Electrical and structural properties. *Ceramics International*.**
- Dzierzgowski, K. et al., 2019. Terbium Substituted Lanthanum Orthoniobate: Electrical and Structural Properties. *Crystals*, 9(2), p.91. Available at: <http://www.mdpi.com/2073-4352/9/2/91>.**
- ECN, 2008. Literature review on high temperature proton conducting materials. *Ecn*, (December). Available at: <http://www.ecn.nl/docs/library/report/2008/e08091.pdf> [Accessed December 20, 2016].
- Feng, D. et al., 2016. Thermochemistry of rare earth perovskites $Na_{3x}RE_{0.67-x}TiO_3$ ($RE = La, Ce$). *American Mineralogist*, 101(5).
- Fjeld, H. et al., 2010. Proton mobility through a second order phase transition: theoretical and experimental study of $LaNbO_4$. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 12(35), pp.10313–9. Available at: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2010/cp/c002851g> [Accessed December 18, 2014].
- Gdula-Kasica, K. et al., 2012. Optimization of microstructure and properties of acceptor-doped barium cerate. In *Solid State Ionics*. pp. 245–249.**
- Gdula-Kasica, K. et al., 2010. Synthesis of acceptor-doped Ba-Ce-Zr-O perovskites. *Crystal Research and Technology*, 45(12), pp.1251–1257.**
- Gonçalves, M.D. & Muccillo, R., 2014. Properties of yttrium-doped barium zirconate ceramics synthesized by the oxidant-peroxo method. *Ceramics International*, 40(1), pp.911–917. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288421300761X> [Accessed January 9, 2019].
- Haugrud, R. & Norby, T., 2006a. High-temperature proton conductivity in acceptor-doped $LaNbO_4$. *Solid State Ionics*, 177(13–14), pp.1129–1135.
- Haugrud, R. & Norby, T., 2006b. Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates. *Nature Materials*, 5(3),

pp.193–196.

- Helean, K.B. et al., 2004. Formation enthalpies of rare earth titanate pyrochlores. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(6), pp.1858–1866. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459604000374> [Accessed November 5, 2018].
- Hsiao, Y.J. et al., 2007. Structure and luminescent properties of LaNbO_4 synthesized by sol–gel process. *Journal of Luminescence*, 126(2), pp.866–870. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231307000051> [Accessed December 10, 2014].
- Hua, C. et al., 2013. Lithium storage in perovskite lithium lanthanum titanate. *Electrochemistry Communications*, 32, pp.5–8. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138824811300129X> [Accessed November 5, 2018].
- J. Lian, † et al., 2006. Effect of Structure and Thermodynamic Stability on the Response of Lanthanide Stannate Pyrochlores to Ion Beam Irradiation. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp055266c> [Accessed November 5, 2018].
- Kreuer, K.D. et al., 2001. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications. *Solid State Ionics*, 145(1–4), pp.295–306. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273801009535> [Accessed December 18, 2014].
- Lashley, J.C. et al., 2003. Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system. *Cryogenics*, 43(6), pp.369–378. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011227503000924> [Accessed October 25, 2018].
- Li, C. et al., 2017. Surface Chemistry of $\text{La}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{NbO}_{4-d}$ and Its Implication for Proton Conduction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(35), pp.29633–29642. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.7b04856> [Accessed October 26, 2018].
- Magrasó, A. et al., 2014. Cathode compatibility, operation, and stability of LaNbO_4 -based proton conducting fuel cells. *Solid State Ionics*, 262, pp.382–387. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273813006656> [Accessed December 10, 2014].
- Melnik, J. et al., 2008. Stability and Electric Conductivity of Barium Cerate Perovskites Co-Doped with Praseodymium. *The Open Fuels & Energy Science Journal*, 1, pp.7–10.
- Mielewczyk-Gryń, A., Wachowski, S., Zagórski, K., et al., 2015. Characterization of magnesium doped lanthanum orthoniobate synthesized by molten salt route. *Ceramics International*. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215003405> [Accessed March 7, 2015].
- Mielewczyk-Gryń, A. et al., 2016. Heat capacities and thermodynamic properties of antimony substituted lanthanum orthoniobates. *Ceramics International*, 42(6), pp.7054–7059.
- Mielewczyk-Gryń, A. et al., 2013. High temperature monoclinic-to-tetragonal phase transition in magnesium doped lanthanum ortho-niobate. *Ceramics International*, 39(4), pp.4239–4244. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884212012448> [Accessed March 9, 2016].
- Mielewczyk-Gryń, A., Wachowski, S., Lilova, K.I.L., et al., 2015. Influence of antimony substitution on spontaneous strain and thermodynamic stability of lanthanum orthoniobate. *Ceramics International*, 41(2), pp.2128–2133. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884214015351> [Accessed February 16, 2015].
- Mielewczyk-Gryń, A. et al., 2010. Nano- and microcrystals of doped niobates. *Crystal Research and Technology*, 45(12), pp.1225–1228. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/crat.201000378> [Accessed December 3, 2014].
- Mielewczyk-Gryń, A., Winiarz, P., et al., 2019. High temperature properties of titanium substituted yttrium niobate. *Journal of Materials Research*, under revi.
- Mielewczyk-Gryń, A., Goncalves, M.D., et al., 2019. Influence of the synthesis procedure on the water uptake in yttrium doped barium zirconate. , unpublishe.
- Mielewczyk-Gryń, A. et al., 2010. Structure and electrical properties of ceramic proton conductors obtained with molten-salt and solid-state synthesis methods. In *Journal of Non-Crystalline Solids*. pp. 1976–1979.
- Mielewczyk-Gryń, A., Wachowski, S., et al., 2019. Water uptake analysis of acceptor-doped lanthanum orthoniobates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-019-08208-6>.
- Mielewczyk-Gryń, A. & Navrotsky, A., 2015. Enthalpies of formation of rare earth niobates, RE_3NbO_7 . *American Mineralogist*, 100(7), pp.1578–1583. Available at: <http://ammin.geoscienceworld.org/lookup/doi/10.2138/am-2015-5210>.
- Molenda, J. et al., 2017. Status report on high temperature fuel cells in Poland – Recent advances and achievements. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(7), pp.4366–4403. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.087> [Accessed February 19, 2017].
- Momma, K. & Izumi, F., 2011. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6), pp.1272–1276. Available at: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?db5098> [Accessed December 16, 2014].
- Navrotsky, A., 2014. Progress and New Directions in Calorimetry: A 2014 Perspective D. J. Green, ed. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(11), pp.3349–3359. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.13278> [Accessed February 2, 2015].
- Navrotsky, A. et al., 2015. Thermodynamics of solid phases containing rare earth oxides. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 88, pp.126–141.
- Nevitt, M. & Knapp, G., 1986. Phonon properties of vanadium-substituted lanthanum niobate derived from heat-capacity measurements. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 47(5), pp.501–505.
- Norby, T., 2009. Proton Conductivity in Perovskite Oxides. In T. Ishihara, ed. *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*. Boston, MA: Springer US, pp. 217–241.
- Norby, T. & Magrasó, A., 2015. On the development of proton ceramic fuel cells based on Ca-doped LaNbO_4 as electrolyte. *Journal of Power Sources*, 282, pp.28–33.
- Oak Ridge National Laboratory, 1972. The Development Status of Molten-Salt Breeder Reactors. , p.416. Available at: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/04/064/4064384.pdf [Accessed November 5, 2018].
- ROOKSBY, H.P. & WHITE, E.A.D., 1964. Rare-Earth Niobates and Tantalates of Defect Fluorite- and Weberite-Type Structures. *Journal of the American Ceramic Society*, 47(2), pp.94–96. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1964.tb15663.x> [Accessed September 27, 2016].
- Shannon, R.D., 1976. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst*, 32.
- Skinner, S.J. & Kang, Y., 2003. X-ray diffraction studies and phase transformations of CeNbO_{4+x} using in situ techniques. *Solid State Sciences*, 5(11–12), pp.1475–1479. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S129325580300205X> [Accessed November 23, 2015].
- Sommerdijk, J.L., Wanmaker, W.L. & Verriet, J.G., 1972. Influence of host lattice on the infrared-excited visible luminescence in Yb^{3+} , Er^{3+} -doped oxides. *Journal of Luminescence*, 5(4), pp.297–307. Available at:

- <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002223137290021X> [Accessed December 10, 2014].
Sommerdijk, J.L., Wannaker, W.L. & Verriet, J.G., 1971. Infrared-excited visible luminescence in oxidic lattices doped with Yb³⁺ and Er³⁺. *Journal of Luminescence*, 4(4), pp.404–416. Available at:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002223137190041X> [Accessed December 10, 2014].
Syvertsen, G.E. et al., 2012. The effect of cation non-stoichiometry in LaNbO₄ materials. In *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 8017–8026.
Teterin, Y.A. et al., 1998. XPS of lanthanoide orthoniobates. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 96(1–3), pp.221–228. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204898002400> [Accessed December 10, 2014].
Tsunekawa, S. et al., 1993. Precise structure analysis by neutron diffraction for RNbO₄ and distortion of NbO₄ tetrahedra. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, 49(4), pp.595–600.
Vyazovkin, S., Koga, N. & Schick, C., 2018. *Handbook of thermal analysis and calorimetry: recent advances, techniques and applications*, Wachowski, S. et al., 2016. Influence of Sb-substitution on ionic transport in lanthanum orthoniobates. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(30), pp.11696–11707. Available at:
<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2016/TA/C6TA03403A%5Cnhttp://xlink.rsc.org/?DOI=C6TA03403A>.
Wachowski, S., Mielewczyk-Gryn, A. & Gazda, M., 2014. Effect of isovalent substitution on microstructure and phase transition of LaNb_{1-x}MxO₄ (M=Sb, V or Ta; x=0.05 to 0.3). *Journal of Solid State Chemistry*, 219, pp.201–209. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459614003466>.
Winiarz, P. et al., 2018. Structural and electrical properties of titanium-doped yttrium niobate. *Journal of Alloys and Compounds*, 767, pp.1186–1195. Available at:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838818326355> [Accessed October 28, 2018].
Yamazaki, Y., Babilo, P. & Haile, S.M., 2008. Defect Chemistry of Yttrium-Doped Barium Zirconate: A Thermodynamic Analysis of Water Uptake. *Chemistry of Materials*, 20(20), pp.6352–6357. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm800843s> [Accessed September 10, 2015].
Yamazaki, Y., Yang, C.-K.K. & Haile, S.M., 2011. *Unraveling the defect chemistry and proton uptake of yttrium-doped barium zirconate*, Yan, B. & Xiao, X.Z., 2006. Matrix induced synthesis of LaNbO₄:Tb³⁺ phosphors by in situ composing hybrid precursors. *Optical Materials*, 28(5), pp.498–501. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346705001862> [Accessed December 10, 2014].

6) Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.

a) Przed uzyskaniem stopnia doktora

Głównym celem moich prac badawczych przed uzyskaniem stopnia doktora i realizowanych w ramach przygotowania pracy doktorskiej była synteza oraz zbadanie właściwości niobianu lantanu o strukturze fergusonitu podstawionego magnezem. W trakcie tych prac zrealizowano następujące tezy badawcze:

- możliwa jest synteza podstawionego magnezem niobianu lantanu metodą syntezy w stopionej soli,
- zastosowanie metody stopionej soli w syntezie podstawionego niobianu lantanu powoduje wytworzenie materiału o wyróżnionym kierunku krystalograficznym,
- podstawienie magnezem niobianu lantanu wpływa na jego właściwości strukturalne i elektryczne.

Wszystkie tezy badawcze założone przy realizacji tego projektu zostały potwierdzone. W trakcie prac na przygotowaniu rozprawy przeprowadzono szereg badań umożliwiającymi ustalenie poszczególnych właściwości badanego materiału. Główne właściwości, które zostały zbadane to:



- struktura krystaliczna wraz z ustaleniem wyróżnionego kierunku krystalograficznego spowodowanego teksturowaniem materiału uzyskanym poprzez zastosowanie metody stopionej soli w syntezie materiału;
- przewodność elektryczna z uwzględnieniem przewodności ziaren oraz granic międzyziarnowych;
- temperatura strukturalnej przemiany fazowej z fazy jednoskośnej fergusonitu do fazy tetragonalnej szelitu.

Dodatkowo w powadżono również prace dotyczące właściwości cyrkonianów oraz cerianów baru podstawionego pierwiastkami ziem rzadkich.

b) Po uzyskaniu stopnia doktora

Poza projektami związanymi ze zgłaszaniem osiągnięciem, prowadziłam bądź uczestniczyłam w badaniach właściwości strukturalnych, termicznych i elektrycznych:

- związków z grupy niobianów lantanu o strukturze fergusonitu i szelitu podstawionym arsenem;
- związków z grupy niobianów itru o strukturze zdefektowanego fluorytu;
- związków z grupy tytanianów itru o strukturze pirochloru;
- roztworów stałych tytanianu i niobianu itru;
- kobałtytów z grupy $BaLnCo_2O_6$ (Ln – lantanowiec);
- podstawowych tytanianów oraz żelazianów strontu;
- jednowarstwowych ogniów paliwowych – kompozytów przewodzących jonowo oraz elektronowo;
- cerianów oraz cyrkonianów baru podstawionych pierwiastkami ziem rzadkich.

W wymienionych badaniach głównie zajmowałam się właściwościami termicznymi, tj. badaniami procesów uwodnienia oraz utleniania. Jednocześnie od 2018 roku rozpoczęłam prowadzenie badań za pomocą rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej (z ang. x-ray absorption spectroscopy – XAS). Otrzymałam w tym czasie dwa granty pomiarowe – na prowadzenie badań dotyczących wpływu uwodnienia na właściwości elektronowe niobianów ziem rzadkich (Sinchrotrone Elettra, Triest, Włochy) oraz badań dotyczących właściwości kobałtytów o strukturze podwójnego perowskitu, $BaLnCo_2O_6$ (Sychrotron Solaris, Kraków).



Dodatkowo od 2016 roku prowadzę współpracę z Wydziałem Historii Uniwersytetu Gdańskiego (UG) oraz Muzeum Historycznym Miasta Gdańska (MHMG) w zakresie badań archeometrycznych. Prowadzono badania dotyczące:

- analizy składu ceramik neolitycznych (UG);
- analizy składu ceramik starożytnych celtyckich (UG);
- analizy składu średniowiecznych okuć końca pasa (UG);
- analizy składu materiałów budowlanych pochodzących z Twierdzy Wisłoujście (MHMG, UG, oraz Katedra Geodezji i Kartografii Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska PG).

W trakcie pracy wykonywałam również szereg pomiarów oraz analiz strukturalnych (rentgenografia strukturalna) oraz termicznych (termograwimetria, różnicowa kalorymetria skaningowa) dla współpracowników z różnych jednostek PG, takich jak Wydział Chemiczny (Katedry Polimerów, Chemii Fizycznej oraz Technologii Chemicznej), Mechaniczny (Katedra Inżynierii Materiałowej) lub Elektroniki i Telekomunikacji (Katedra Inżynierii Biomedycznej).

7) Wykaz pozostałych publikacji badawczych

- a) Publikacje w czasopismach z bazy Journal Citation Report
 - i) Przed uzyskaniem stopnia doktora
- K Kolincio, K Gdula, **A Mielewczyk**, T Izdebski, M Gazda *Molten salt synthesis of conducting and superconducting ceramics* Acta Physica Polonica-Series A General Physics 118 (2), 326 2010
- **A Mielewczyk-Gryń**, K Gdula, S Molin, P Jasinski, B Kusz, M Gazda *Structure and electrical properties of ceramic proton conductors obtained with molten-salt and solid-state synthesis methods* Journal of Non-Crystalline Solids 356 (37-40), 1976-1979 2010
- K Gdula-Kasica, **A Mielewczyk-Gryn**, T Lendze, S Molin, B Kusz, M Gazda *Synthesis of acceptor-doped Ba-Ce-Zr-O perovskites* Crystal Research and Technology 45 (12), 1251-1257 2010
- **A Mielewczyk-Gryn**, K Gdula, T Lendze, B Kusz, M Gazda *Nano-and microcrystals of doped niobates* Crystal Research and Technology 45 (12), 1225-1228 2010

- K Gdula-Kasica, **A Mielewczyk-Gryn**, S Molin, P Jasinski, A Krupa, B Kusz, M. Gazda *Optimization of microstructure and properties of acceptor-doped barium cerate* Solid State Ionics 225, 245-249 2012
- **A Mielewczyk-Gryn**, T Lendze, K Gdula-Kasica, P Jasinski, A Krupa, B Kusz, M Gazda *Characterization of $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3/\text{La}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{NbO}_4$ composite* Open Physics 11 (2), 213-218 2013
- **A Mielewczyk-Gryn**, K Gdula-Kasica, B Kusz, M Gazda *High temperature monoclinic-to-tetragonal phase transition in magnesium doped lanthanum orthoniobate* Ceramics International 39 (4), 4239-4244 2013

ii) Po uzyskaniu stopnia doktora

- S Wachowski, **A Mielewczyk-Gryn**, M Gazda *Effect of isovalent substitution on microstructure and phase transition of $\text{LaNb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{V}$ or Ta ; $x = 0.05-0.3$)* Journal of Solid State Chemistry 219, 201-209 2014
- M Gazda, **A Mielewczyk-Gryn**, K Gdula-Kasica, S Wachowski *Proton conducting ceramic powder synthesis by a low temperature method* Journal of nanoscience and nanotechnology 15 (5), 3626-3635 2014
- **A Mielewczyk-Gryn**, S Wachowski, K Zagórski, P Jasiński, M Gazda *Characterization of magnesium doped lanthanum orthoniobate synthesized by molten salt route* Ceramics International 41 (6), 7847-7852 2015
- J Qi, X Guo, **A Mielewczyk-Gryn**, A Navrotsky *Formation enthalpies of $\text{LaLn}'\text{O}_3$ ($\text{Ln}' = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ and Yb) interlanthanide perovskites* Journal of Solid State Chemistry 227, 150-154 2015
- A Navrotsky, W Lee, **A Mielewczyk-Gryn**, S V Ushakov, A Anderko, H Wu, RE Riman *Thermodynamics of solid phases containing rare earth oxides* The Journal of Chemical Thermodynamics 88, 126-141 2015
- S Wachowski, **A Mielewczyk-Gryń**, K Zagórski, C Li, P Jasiński, S J Skinner, R Haugrud, M Gazda *Influence of Sb-substitution on ionic transport in lanthanum orthoniobates* Journal of Materials Chemistry A 4 (30), 11696-11707 2016
- B Bochentyn, A Warych, N Szreder, **A Mielewczyk-Gryń**, J Karczewski, M Prześniak-Welenc, M Gazda, B Kusz *Characterization of structural, thermal and mechanical properties of bismuth silicate glasses* Journal of Non-Crystalline Solids 439, 51-56 2016

- J Molenda, J Kupecki, R Baron, M Blesznowski, G Brus, T Brylewski, M Bucko, J Chmielowiec, K Cwieka, M Gazda, A Gil, P Jasinski, Z Jaworski, J Karczewski, M Kawalec, R Kluczowski, M Krauz, F Krok, B Lukasik, M Malys, A Mazur, A **Mielewczyk-Gryn**, J Milewski, S Molin, G Mordarski, M Mosialek, K Motylinski, EN Naumovich, P Nowak, G Pasciak, P Pianko-Oprych, D Pomykalska, M Rekas, A Sciazko, K Swierczek, JSzmyd, S Wachowski, T Wejrzanowski, W Wrobel, K Zagórski, W Zajac, A Zurawska *Status report on high temperature fuel cells in Poland–Recent advances and achievements* International Journal of Hydrogen Energy 42 (7), 4366-4403 2017
- K Zagórski, S Wachowski, D Szymczewska, **A Mielewczyk-Gryń**, P Jasiński, M Gazda *Performance of a single layer fuel cell based on a mixed proton-electron conducting composite* Journal of Power Sources 353, 230-236
- S Wachowski, B Kamecki, P Winiarz, K Dzierzgowski, **A Mielewczyk-Gryń**, M Gazda *Tailoring structural properties of lanthanum orthoniobates through an isovalent substitution on the Nb-site* Inorganic Chemistry Frontiers 5 (9), 2157-2166 2018
- P Winiarz, **A Mielewczyk-Gryń**, S Wachowski, P Jasiński, A Witkowska, M Gazda *Structural and electrical properties of titanium-doped yttrium niobate* Journal of Alloys and Compounds 767, 1186-1195 2018
- T Miruszewski, P Winiarz, K Dzierzgowski, K Wiciak, K Zagórski, A Morawski, **A Mielewczyk-Gryń**, S Wachowski, J Strychalska-Nowak, M Sawczak, M Gazda *Synthesis, microstructure and electrical properties of nanocrystalline calcium doped lanthanum orthoniobate* Journal of Solid State Chemistry 270, 60-607 2019
- M Gazda, **A Mielewczyk-Gryń** *Ceramic Conductors* (Editorial) Crystals 2019, 9(3), 173 2019
- K Gosz, J Haponiuk, **A Mielewczyk-Gryń**, Ł Piszczyk *Physico-mechanical properties and flammability of PUR/PIR foams containing expandable graphite core-shell composite particles* Polymer Composites accepted 2019 DOI: 10.1002/pc.25267

b) Publikacje w czasopismach naukowych spoza bazy JCR

i) Przed uzyskaniem stopnia doktora

- **A Mielewczyk**, S Molin, K Gdula, G Jasinski, B Kusz, P Jasinski, M Gazda *Structure and electric properties of double magnesium zirconium orthophosphate* Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials 62 (4), 477-480 2010
- **A Mielewczyk-Gryń**, B Bochentyn *Fizyka Jazdy na Rowerze* Fizyka w szkole 2010
- M Gazda, P Jasinski, B Kusz, B Bochentyn, K Gdula-Kasica, T Lendze, W Lewandowska-Iwaniak, **A Mielewczyk-Gryn**, S Molin *Perovskites in Solid Oxide Fuel Cells* Diffusion and Defect Data-Solid State Data-Part B-Solid State Phenomena 1567 (183) 65 2011
- T Lendze, **A Mielewczyk-Gryń**, K Gdula-Kasica, B Kusz, M Gazda *Influence of pore formers on electrical properties of $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type ceramics* Advances in Materials Sciences 11 (1), 55-63 2011
- B Bochentyn, **A Mielewczyk-Gryń** *Fizyka skoków narciarskich* Fizyka w szkole 2012
- **A Mielewczyk-Gryń**, S Wachowski, M Gazda *PROPERTIES OF DOPED ALKALINE-EARTH STANNATES* Biuletyn Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych, 159-159 2013
- S Wachowski, **A Mielewczyk-Gryń**, M Gazda *EFFECTS OF DOPING ON STRUCTURE AND PHASE TRANSITION OF HIGH TEMPERATURE PROTON CONDUCTOR $\text{LaNb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{4-\sigma}$ ($M = \text{As, Sb, V, Ta}$ AND $X = 0, 05 \text{ TO } 0, 3$)* Biuletyn Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych, 149-149 2013
- K Gdula-Kasica, **A Mielewczyk-Gryń**, S Wachowski, P Jasiński, M Gazda *RARE-EARTH ELEMENTS DOPING OF BARIUM CERATE AND ZIRCONATE SOLID SOLUTION* Biuletyn Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych, 147-147 2013
- ii) Po uzyskaniu stopnia doktora
- P Winiarz, **A Mielewczyk-Gryń**, S Wachowski, M Gazda *Protonic Ceramic Fuel Cells as novel electrochemical devices* World Scientific News 75, 56-63 2017
- **A Mielewczyk-Gryń**, M Zaród *Kobięca strona fizyki. Siła słabych oddziaływań.* Fizyka w szkole część 1 4/2018 część 2 1/2019

8) Udział w konferencjach naukowych

a) Krajowych

- i) Przed uzyskaniem stopnia doktora
 - XII Krajowe Sympozjum Przewodniki Szybkich Jonów Ustroń 2010 (prezentacja plakatu naukowego- *High temperature structural behaviour of magnesium doped LaNbO₄ proton conductor*)
- ii) Po uzyskaniu stopnia doktora
 - IV Konferencja Dydaktyki Akademickiej Ideatorium (prezentacja plakatu naukowego- *Studenckie koła naukowe jako element kształcenia studentów studiów kierunków inżynierskich na przykładzie kół działających przy Wydziale FTiMS Politechniki Gdańskiej*) 2016
 - II Seminarium Analizy Termicznej Zakopane 2016 (prezentacja ustna – *Właściwości termiczne ceramicznego przewodnika protonowego domieszkowanego niobianu lantanu*)
 - V Konferencja Dydaktyki Akademickiej Ideatorium (prezentacja plakatu naukowego – *Aktywizacja studentów do pracy z młodzieżą szkolną oraz Laboratoria kierunkowe jako ważny element edukacji studentów studiów technicznych*) 2017
 - XV Krajowe Sympozjum Przewodniki Szybkich Jonów Gdańsk 2018 (prezentacja ustna na zaproszenie – *Właściwości termiczne przewodników jonowych zawierających pierwiastki ziem rzadkich*)

b) Międzynarodowych

- i) Przed uzyskaniem stopnia doktora
 - 10th Conference of the European Ceramic Society Kraków 2009 (prezentacja plakatu naukowego – *Structure and Electric Properties of Double Magnesium Zirconium Orthophosphate*)
 - Forum Smart Energy Conversion & Storage Kocierz 2009 (prezentacja plakatu naukowego – *Structure and electrical properties of acceptor-doped LaNbO₄ proton conductor*)
 - Conference for Young Scientists in Ceramics Novi Sad Serbia 2009 (prezentacja ustna – *Molten salt synthesis and properties of acceptor doped LaNbO₄*)

- 18th International Conference on Solid State Ionics Warszawa 2011 (prezentacja plakatu naukowego – *Cation conducting lanthanum niobates synthesized by molten salt synthesis route*)
- Conference for Young Scientists in Ceramics Novi Sad Serbia 2011 (prezentacja ustna – *Lanthanum ortho-niobate based composite material for IT-SOFC anode supports*)
 - ii) Po uzyskaniu stopnia doktora
- Forum Smart Energy Conversion & Storage Krynica 2013 (prezentacja plakatu naukowego – *Properties of doped alkaline-earth stannates*)
- International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport Gdańsk 2014 (prezentacja plakatu naukowego – *Oxide melt solution calorimetry of proton conductors oraz Enthalpies of formation of rare earth niobates*)
- Forum Smart Energy Conversion & Storage Białka Tatrzańska 2015 (prezentacja plakatu naukowego – *Rare Earth Niobates – Doping and properties*)
- 18th International Conference on Solid State Protonic Conductors Oslo, Norwegia 2016 (prezentacja plakatu naukowego – *Thermal Properties of Doped Lanthanum Orthoniobates*)
- Forum Smart Energy Conversion & Storage Bukowina Tatrzańska 2017 (prezentacja plakatu naukowego – *The synthesis and properties of LaBaCo₂O_{5+δ} ceramics oraz Hydration energetics of the ion-conducting doped lanthanum orthoniobates*)
- 21st International Conference of Solid State Ionics Padwa, Włochy 2017 (prezentacja ustna – *Thermal Properties of Proton Conducting Ceramics*; plakat naukowy – *Vibrational properties of antimony doped lanthanum orthoniobate*)
- 19th International Conference on Solid State Protonic Conductors Stowe VA, Stany Zjednoczone 2018 (prezentacja ustna – *Water uptake measurements of materials with low protonation level*; plakat naukowy – *Structure and properties of doped lanthanum orthoniobates*)

16.04.2019

Aleksandra Mielewczyk-Gryń