

Dane osobowe

Imię i nazwisko Michał Marzantowicz
Data urodzenia 21.12.1977
Zatrudnienie Adiunkt

Zakład Joniki Ciała Stałego
Politechnika Warszawska, Wydział Fizyki
Koszykowa 75, 00-662
tel. +48 22 234 8213
e-mail: marzan@mech.pw.edu.pl

Wykształcenie i uzyskane stopnie naukowe

Stopień doktora 2006, doktor nauk fizycznych
Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej
Rozprawa doktorska *Badanie wpływu krystalizacji na własności elektryczne układów poli(tlenek etylenu) z solą litu.*
Promotor Prof. Dr hab. Franciszek Krok
Recenzenci Prof dr hab. inż. Władysław Wieczorek
Prof dr hab. Bożena Hilczer
Stopień magistra 2001, magister inżynier Fizyki Technicznej
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki
Warszawskiej
Praca magisterska Badanie własności dielektrycznych polimerów przewodzących
jonowo.
Promotor pracy Dr inż. Józef Dygas

1. Działalność naukowo-badawcza

1.1 Działalność naukowo-badawcza przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

Głównym zagadnieniem badawczym podejmowanym przeze mnie przed uzyskaniem stopnia doktora były właściwości elektryczne materiałów przewodzących jonowo. Badania dotyczyły przede wszystkim elektrolitów polimerowych, ale również innych materiałów, m.in. przewodników jonów tlenu do zastosowania w sensorach tlenków azotu oraz materiałów elektrodowych o strukturze spinelu.

Elektrolity polimerowe są ważnym elementem ogniw wielokrotnego ładowania typu Li-ion, które obecnie stanowią najbardziej wydajne źródło zasilania dla przenośnych urządzeń elektrycznych i elektronicznych, jak również pojazdów hybrydowych i elektrycznych. Zastosowanie elektrolitów polimerowych jako stałego elektrolitu pozwala na uzyskanie dużych gęstości energii, pozwalając jednocześnie projektować ogniwa o dowolnych kształtach i rozmiarach.

Tematykę elektrolitów polimerowych podjąłem już w swojej pracy magisterskiej. Część projektowa pracy polegała na oprogramowaniu analizatora impedancji, który następnie w części doświadczalnej wykorzystałem do pomiarów właściwości elektrycznych czystego poli(tlenku etylenu) PEO oraz elektrolitów zawierających PEO i sól litu $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ nazywaną w skrócie LiTFSI. Wyniki uzyskane metodą spektroskopii impedancyjnej wskazywały, że wartości przewodności jonowej zależą nie tylko od wartości temperatury pomiaru, ale również od historii termicznej próbki. Podczas stopniowego chłodzenia próbek obserwowałem znaczące spadki przewodności – nawet 100-krotne – następujące w stałej temperaturze. Na podstawie publikacji literaturowych dotyczących tego obszaru badań można było wysunąć przypuszczenie, że przyczyną obserwowanych zmian jest krystalizacja polimeru. W mojej pracy magisterskiej dostarczyłem pośrednich dowodów na potwierdzenie tej hipotezy, które uzyskałem metodami obserwacji optycznej w mikroskopie polaryzacyjnym oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC [1,2*].

Po uzyskaniu stopnia magistra i rozpoczęciu studiów doktoranckich kontynuowałem tematykę podjętą w ramach pracy magisterskiej. W momencie podjęcia badań wybrany przeze mnie układ poli(tlenku etylenu) z solą LiTFSI był już dość dobrze scharakteryzowany. Powodem zainteresowania środowiska naukowego tym układem były wysokie wartości przewodności jonowej, co można przypisać znacznej delokalizacji ładunku anionu oraz jego specyficznej strukturze. Wcześniej opublikowane prace innych badaczy podawały diagram fazowy układu i stechiometrię kompleksów stechiometrycznych polimer-sól (oznaczanych zwykle jako $\text{PEO}_x:\text{LiTFSI}$, gdzie x oznacza proporcje molową merów polimeru do kationów litu). Wiedzano również, że w całym badanym zakresie zawartości soli w elektrolicie dochodzi do krystalizacji jednej lub większej ilości faz. Brakowało jednak systematycznych badań, które wiązałyby jednoznacznie właściwości elektryczne elektrolitów z ich stopniem krystaliczności, strukturą i historią termiczną.

Takie szczegółowe badania stały się przedmiotem mojej rozprawy doktorskiej. We współpracy z zespołem naukowym prof. Zbigniewa Florjańczyka z Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej wykonane zostały elektrolity oparte na poli(tlenku etylenu) o wysokiej masie molowej ($M_w=5 \times 10^6$ g/mol), co zapewniało korzystne właściwości mechaniczne otrzymanywanych folii. Reprezentowały one szeroki zakres stężeń soli, od czystego polimeru do elektrolitów, w których wagowy udział soli był znacznie większy niż udział polimeru. Kolejnym etapem badań było opracowanie metody doświadczalnej, która

* Cytowania odpowiadają numerom publikacji wymienionych w punkcie 10.1

pozwalaby na bezpośrednie powiązanie danych uzyskiwanych metodą spektroskopii impedancyjnej z informacją o strukturze i składzie fazowym próbki elektrolitu. Ponieważ struktury kompleksów krystalicznych polimeru z solą są dwójłomne optycznie i z tego względu dobrze widoczne w świetle spolaryzowanym, zdecydowałem się połączyć pomiar impedancji z obserwacją w mikroskopie polaryzacyjnym. Zaprojektowane i wykonane przeze mnie stanowisko pomiarowe pozwoliło na pomiar właściwości próbek umieszczonych pomiędzy przezroczystymi elektrodami pokrytymi tlenkiem indowo-cynowym ITO. Implementacja w programie pomiarowym wykrywania zmian impedancji następujących w ustalonej temperaturze pozwoliła na automatyczną zmianę trybu wykonywania pomiarów od zależności temperaturowej do zależności czasowej. Pozwoliło to na dokładne śledzenie przebiegu przemian fazowych topnienia i krystalizacji [5,8].

Jednym z najważniejszych wniosków z równoczesnych pomiarów optycznych i elektrycznych było potwierdzenie perkolacyjnego modelu przewodności jonowej. W przypadku większości badanych próbek, spadek przewodności był nieznaczny w pierwszym stadium krystalizacji, kiedy następował wzrost krystalitów. Znacznie większy spadek przewodności towarzyszył zrastaniu się krystalitów i krystalizacji wtórnej w obrębie sferolitów, w trakcie której zmiany obrazu mikroskopowego były niewielkie. Pomiar pokazał zatem, że spadek przewodności jest głównie spowodowany blokowaniem ścieżek łatwego przewodzenia w fazie amorficznej przez lamele fazy krystalicznej. Dopóki zachowana była ciągłość dobrze przewodzących obszarów amorficznych, spadek przewodności był nieznaczny. Duży spadek przewodności zaobserwowałem natomiast w przypadkach, w których dochodziło do zerwania ciągłości fazy amorficznej.

Równocześnie z badaniami wykonywanymi na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej podjąłem współpracę z Deutsches Kunststoff Institut w Darmstadt w Niemczech, gdzie realizowane były badania dotyczące przewodności jonowej w poli(tlenku etylenu) o krótkich łańcuchach ($M_w=2 \times 10^3$ g/mol). Analiza wyników we współpracy z zespołem dr Ingo Aliga specjalizującego się w opisie zjawisk o charakterze perkolacyjnym pozwoliła na szczegółową interpretację obserwowanych zależności. Publikacje dotyczące wyżej wymienionych badań [4,9] pokazały równocześnie duże możliwości metody spektroskopii impedancyjnej jako narzędzia badania układów o niejednorodnej strukturze. W elektrolitach, w których uformowana struktura krystalitów jest dostatecznie zwarta, można obserwować dyspersję częstotliwościową przewodności. Na wykresie części rzeczywistej przewodności w funkcji logarytmu częstotliwości można wyróżnić dwa obszary plateau: plateau widoczne w wysokich częstotliwościach odpowiada transportowi w niewielkich obszarach fazy amorficznej, zaś plateau obserwowane w niskich częstotliwościach odpowiada transportowi dalekozasięgowemu, czyli przewodności stałoprądowej elektrolitu. Zmiany charakterystycznych parametrów plateau w trakcie krystalizacji mogą zostać użyte do opisu ewolucji parametrów modelu perkolacyjnego układu.

Badania prowadzone przeze mnie w ramach pracy doktorskiej pokazały również, że wzrost krystalitów o określonej stechiometrii powoduje zmianę stężenia soli w fazie amorficznej elektrolitu. Wzrost krystalitów fazy o zawartości soli mniejszej niż w otaczającej fazie amorficznej prowadzi do wzbogacenia fazy amorficznej w sól, natomiast wzrost krystalitów fazy o ułamku molowym soli większym niż w fazie amorficznej prowadzi do jej zubożenia w sól. Z tego względu wzrost krystalitów jednej fazy może stwarzać warunki korzystne dla wzrostu krystalitów fazy o innej stechiometrii. Ważnym czynnikiem mającym wpływ na krystalizację jest zarodkowanie. Brak zarodków krystalicznych umożliwia przechłodzenie elektrolitów nawet w pobliżu temperatury przejścia szklistego, a w takich warunkach krystalizacja nie jest już możliwa ze względów termodynamicznych. Dla składów elektrolitu odpowiadających eutektyce pomiędzy PEO a kompleksem stechiometrycznym $PEO_6:LiTFSI$ do wytworzenia się zarodków krystalicznego polimeru niezbędne jest

ochłodzenie układu poniżej temperatury pokojowej. Rosnące krystaliny PEO wypychają nadmiar soli do otaczających obszarów, w których następuje krystalizacja fazy PEO₆:LiTFSI. Mimo niskiej temperatury, w której zwykle zachodzi ten proces, dzięki opisywanemu mechanizmowi jest on stosunkowo efektywny.

Kolejny projekt, w którym brałem udział dotyczył właściwości materiałów elektrodowych o strukturze spinelu. W tym przypadku pomiar impedancyjny odbywał się równocześnie z pomiarem właściwości strukturalnych, przy zastosowaniu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Natężenie promieniowania przechodzącego przez napyłoną na próbce jako elektrodę warstwę złota okazało się wystarczająco silne, by na jego podstawie określić parametry komórki elementarnej badanego materiału. Badając zachowanie próbki podczas kolejnych cykli grzania i chłodzenia można było bezpośrednio obserwować wpływ przejść fazowych na wartości przewodności jonowej badanego materiału [7,13,16].

W okresie przed uzyskaniem stopnia doktora nauk fizycznych zajmowałem się również badaniami sensorów tlenków azotu, wykorzystujących przewodniki jonów tlenu. W ramach projektu finansowanego z funduszy Unii Europejskiej zaprojektowałem aparaturę pomiarową pozwalającą na prowadzenie pomiarów sensorów w atmosferze gazowej o zadanych parametrach. Pomiary właściwości sensorów prowadziłem zarówno metodą spektroskopii impedancyjnej, jak i metodami elektrochemicznymi, takimi jak woltametria i amperometria [3]. Wyniki pozwoliły nie tylko określić zmiany właściwości elektrycznych następujące na skutek zmiany składu atmosfery gazowej, ale również zmiany wywołane efektami starzeniowymi, związane z czasem przebywania próbki w określonej atmosferze [15,19].

1.2. Działalność naukowo-badawcza po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Po uzyskaniu w 2006 roku stopnia naukowego doktora zostałem zatrudniony na stanowisku adiunkta w Zakładzie Joniki Ciała Stałego na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej. Głównym kierunkiem mojej działalności naukowej było badanie właściwości elektrolitów zawierających poli(tlenek etylenu). Przedmiotem badań były:

- elektrolity zawierające poli(tlenek etylenu) o dużej masie molowej i sól LiTFSI.
- elektrolity polimerowe zawierające poli(tlenek etylenu) o strukturze rozgałęzionej gwiazdy.

Przebieg oraz wyniki wymienionych badań zostały opisane w komentarzu do jednotematycznego cyklu publikacji H1-H7. Z tego względu, poniżej zamieszczono jedynie skrótowy ich opis.

Brałem również udział w badaniach elektrolitów typu „polimer w soli” o matrycy z kopolimeru poli(akrylonitrylu) i poli(akrylanu butylu), prowadzonych w naszym zespole naukowym przez mgr inż. Annę Łasińską, która przygotowała na ich podstawie pracę doktorską. Elektrolity te charakteryzowały się stosunkowo wysokimi wartościami przewodności jonowej oraz słabszą niż w innych układach zależnością przewodności od temperatury. Pomiary stabilności czasowej i termicznej pokazały, że podobnie jak dla elektrolitów zawierających PEO, także dla tego układu początkowo wysoka przewodność jonowa ulega obniżeniu po długim przechowywaniu próbki, a podwyższeniu ulegają wartości temperatury przejścia szklistego [29]. Ze względu na niższą rozpuszczalność soli LiTFSI w matrycy z kopolimeru w porównaniu do matrycy z poli(tlenku etylenu), znaczne zmiany wywołane długim przechowywaniem próbek zaobserwowano już dla elektrolitów o średniej zawartości soli (około 50% wagowych). W tym przypadku, prawdopodobnym wyjaśnieniem dla efektów starzenia jest przerwanie ciągłości ścieżek przewodzenia wewnątrz obszarów amorficznej soli. Dominujący mechanizm przewodzenia jest zatem inny niż w elektrolitach opartych na poli(tlenku etylenu), w których transport oparty na oddziaływaniach jon-jon pełni

jedynie rolę pomocniczą. Analiza wyników pomiarów dokonanych metodą spektroskopii Ramana wskazuje również na zmianę charakteru oddziaływań pomiędzy kationami litu a anionami oraz matrycą polimerową, wywołaną długim przechowywaniem próbek. Zmniejszenie przewodności można wytłumaczyć przejściem od korzystnej dla transportu ładunku koordynacji litu przez trzy aniony TFSI oraz jedną grupę z łańcucha polimeru, do stanu w którym kation jest koordynowany przez cztery aniony lub przez dwie lub więcej grupy należące do łańcucha polimeru.

Współpracowałem również w badaniach innych układów przewodzących jonowo, w tym elektrolitów o matrycy z termoplastycznych poliuretanów zawierających cieczy jonowe, prowadzonych z grupą prof. Piercarlo Mustarellego z Pavii we Włoszech. W układach takich matryca polimerowa, składająca się z „miękkich” oraz „sztywnych” fragmentów zapewnia odpowiednie właściwości mechaniczne elektrolitu, a jej oddziaływania z nośnikami ładunku są znacznie słabsze niż w przypadku poli(tlenku etylenu).

Wynikiem współpracy były dwa artykuły naukowe [23,26]. W pierwszym z nich brałem udział w analizie danych dotyczących właściwości elektrolitów, składających się z poliuretanu termoplastycznego oraz mieszaniny cieczy jonowej o skrótowej nazwie PYRA₁₂₀₁LiTFSI, soli LiTFSI i węgla propylenowego PC.. Poprzez dopasowania do widm impedancji, mierzonych w różnych temperaturach otrzymałem schemat zastępczy opisujący właściwości elektryczne elektrolitu oraz złącza elektrolit-elektroda. Zastosowanie tego modelu pozwoliło na systematyczne zbadanie zmian właściwości elektrycznych próbek zachodzących pod wpływem zmian proporcji mieszaniny do matrycy polimerowej. Wraz ze zwiększaniem udziału mieszaniny cieczy jonowej i rozpuszczalnika w elektrolicie wzrastała przewodność jonowa, poprawiały się również właściwości złącza elektrolit-elektroda. Układy zawierające więcej niż 70% wagowych mieszaniny przewodzącej jonowo wykazywały jednak gorszą stabilność elektrochemiczną względem elektrod, i z tego względu taka zawartość została określona jako optymalna do dalszych badań.

W drugiej z wymienionych publikacji również zajmowałem się analizą właściwości elektrycznych elektrolitów, tym razem z dodatkiem wypełniacza SiO₂ o nanometrycznych rozmiarach ziaren. Dodanie niewielkiej ilości wypełniacza polepszyło przewodność i stabilność elektrochemiczną układu. Zastosowanie metody dopasowania obwodu zastępczego do danych uzyskanych metodą spektroskopii impedancyjnej pozwoliło na modelowanie polaryzacji na granicach ziaren wypełniacza. Wartość pojemności odpowiadającej temu zjawisku może być miarą blokowania ruchliwych nośników ładunku na tych ziarnach. Badania potwierdziły przydatność spektroskopii impedancyjnej do badania układów o niejednorodnej strukturze. Analiza właściwości układu pozwoliła również na określenie optymalnej zawartości ziaren wypełniacza.

W ostatnich latach brałem udział w budowie układu do pomiaru liczb przenoszenia jonów tlenu w wysokotemperaturowych przewodnikach ceramicznych do ogniw paliwowych [27]. Zaprojektowany przeze mnie układ do wytwarzania mieszanki gazowej o kontrolowanym składzie został po odpowiednich modyfikacjach wykorzystany do charakteryzacji materiałów z rodziny Bi₂O₃. Złożyłem również zgłoszenie patentowe związane z wykorzystaniem w układzie systemem mocowania reduktorów do butli gazowych. System ten ułatwia proces wymiany butli, umożliwiając przy tym mocowanie reduktorów na butlach o różnych wysokościach.

1.2.1 Badania elektrolitów zawierających poli(tlenek etylenu) o strukturze liniowej i sól LiTFSI

Ogólne wnioski dotyczące wpływu krystalizacji na właściwości elektryczne elektrolitów otrzymanych przez dodanie do matrycy z poli(tlenku etylenu) soli LiTFSI zostały zawarte w mojej pracy doktorskiej. Przygotowanie publikacji poświęconych poszczególnym aspektom tego zjawiska wymagało jednak wykonania i charakteryzacji elektrolitów o innej zawartości soli niż w układach dotąd badanych, jak i zastosowania nowych metod eksperymentalnych.

Powiązanie wyników uzyskanych metodami dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC, spektroskopii impedancyjnej i obserwacji w mikroskopie polaryzacyjnym pozwoliło na identyfikację poszczególnych faz krystalicznych i określenie ich stechiometrii. Dzięki szczegółowej analizie przebiegu procesów topnienia i krystalizacji dla układów o różnej zawartości soli mogłem przedstawić ogólny model opisujący zachowanie całego układu PEO:LiTFSI. Zastosowanie lokalnej spektroskopii Ramana pozwoliło na bezpośrednie wyznaczenie zawartości soli w różnych obszarach elektrolitu, i potwierdzenie hipotezy dotyczącej zmian stężenia soli w fazie amorficznej podczas krystalizacji.

Kolejnym obszarem badań był wpływ krystalizacji na właściwości złącza elektroda-elektrolit dla elektrod blokujących. Badania te można określić jako pionierskie, ponieważ większość prac literaturowych poświęconych elektrolitom polimerowym podaje jedynie wartości przewodności jonowej lub koncentruje się na opisie zjawisk transportu ładunku wewnątrz elektrolitu. Prowadzone przeze mnie badania pozwoliły na identyfikację procesów fizycznych zachodzących na złączu elektroda/elektrolit oraz opracowanie ich modelu. Na podstawie obserwacji zmian właściwości złącza zachodzących pod wpływem krystalizacji stwierdzono, że mają one związek zarówno ze zmianami właściwości warstwy elektrolitu mającego kontakt z elektrodą, jak i pogarszaniem się kontaktu warstwy elektrolitu z powierzchnią metalu, a zatem również zmniejszaniem się jej efektywnej powierzchni.

W trakcie badań elektrolitów o znacznej zawartości soli litu zauważyłem, że w układach tych możliwe jest otrzymywanie poprzez odpowiedni cykl grzania i chłodzenia stanów o podwyższonej wartości przewodności jonowej. Takie zachowanie elektrolitów skłoniło mnie do podjęcia systematycznych badań. W układach nazywanych „polimer w soli” oczekiwać można zwiększonej roli oddziaływań typu jon-jon, i stąd częściowego uniezależnienia przewodności od ruchów łańcucha. Liczba publikacji poświęconych właściwościom elektrolitów o dużej zawartości soli jest ograniczona, a mechanizm transportu ładunku w takich układach nie został dokładnie zbadany, co czyni z nich ciekawy obiekt badań.

Badania elektrolitów typu „polimer w soli” zawierających poli(tlenek etylenu) o strukturze liniowej i wysokiej masie molowej wykazały jednak, że w układach o proporcjach molowych EO:Li mniejszych niż 1.5:1 stosunkowo szybko pojawiają się wytrącenia czystej soli LiTFSI. Obecność krystalitów soli obniża znacząco przewodność i pogarsza właściwości mechaniczne elektrolitu, uniemożliwiając dobry kontakt z elektrodami. Nieco lepszą rozpuszczalność soli LiTFSI udało się uzyskać stosując poli(tlenek etylenu) o niskiej masie molowej, jednak i w tym przypadku już po kilku dniach przechowywania elektrolitów pojawiały się w nich wyraźnie widoczne wytrącenia soli.

1.2.2 Elektrolity polimerowe oparte na poli(tlenku etylenu) o strukturze rozgałęzionej gwiazdy

Badania elektrolitów wytworzonych z PEO o strukturze liniowej, przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej wykazały, że w większości przypadków krystalizacji towarzyszy znaczny (nawet 500 krotny) spadek przewodności jonowej. Z tego względu poszukiwałem matrycy polimerowej, dla której struktura utrudniałaby krystalizację. Dobrym rozwiązaniem okazało się użycie polimeru o strukturze rozgałęzionej gwiazdy, wytworzonego przez dr hab. Grzegorza Łapienisę z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi.

Przebieg procesu syntezy umożliwił kontrolę nad składem grup znajdującymi się zarówno na „wolnych” wiązaniach rdzenia struktury gwiazdzistej, jak i na końcach ramion. Standardowo przyłączone były w tych miejscach grupy OH. Przygotowano również matryce, w których na rdzeniu przyłączono grupy $OP(O)(ONa)_2$.

Uzyskanie finansowania badań z grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego N N209 149736 umożliwiło mi rozbudowę zaplecza doświadczalnego. Ze środków grantu zakupiłem nową komorę rękawicową, którą przystosowałem do prowadzenia syntez elektrolitów polimerowych w atmosferze argonowej. Pozwoliło to na dokładniejszą kontrolę przebiegu procesu syntezy, oraz stworzyło możliwość szybkiego badania próbek elektrolitów bezpośrednio po ich wytworzeniu. Wyposażenie laboratorium w dygestorium ułatwiło prace technologiczne związane z przygotowaniem odczynników do badań. Ze środków grantu dokonano również zakupu sprzętu do pomiarów elektrochemicznych.

Wbrew przewidywaniom literaturowym, samo rozgałęzienie polimeru nie zapobiegło krystalizacji, zmniejszyło jedynie w nieznaczny sposób stopień krystaliczności. Właściwości układu uległy jednak znaczącej poprawie po dodaniu soli litu LiTFSI. W wytworzonych elektrolitach o proporcjach molowych w zakresie od 10:1 do 2:1 monomerów EO do Li nie zauważono występowania ani krystalicznego polimeru, ani krystalicznych kompleksów polimeru z solą, co potwierdziły zarówno obserwacje optyczne, jak i badania metodami DSC i dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. W trakcie chłodzenia próbki przy pomiarach impedancji nie obserwowano spadków przewodności związanych z krystalizacją. Ponadto wartości przewodności jonowych uzyskiwane w kolejnych cyklach grzania i chłodzenia były jednakowe i nie zależały od historii termicznej próbki, co stanowi istotną zaletę dla zastosowania elektrolitu w ogniwie litowo-jonowym. Uzyskane wyniki można określić jako wyróżniające się na tle publikacji innych zespołów naukowych, w których do osiągnięcia podobnych rezultatów niezbędne były znacznie dalej idące modyfikacje zarówno struktury polimeru, jak i składu elektrolitu. Wadą elektrolitów wykorzystujących rozgałęziony polimer z rdzeniem diepoksydowym jest nieco wyższa niż w przypadku zastosowania PEO o strukturze liniowej temperatura przejścia szklistego, co ogranicza wartości przewodności uzyskiwanych w zakresie niskich temperatur.

Zastosowanie polimeru o strukturze rozgałęzionej gwiazdy pozwoliło również ograniczyć proces wytrącania soli w układach o dużej zawartości soli litu. W przypadku elektrolitów zawierających taki polimer, możliwe było otrzymywanie próbek o proporcjach molowych EO:Li 1:1 (ponad 86% wagowych soli) zachowujących stan amorficzny przez okres kilku tygodni. Po kilku miesiącach przechowywania stwierdzono wprawdzie obecność krystalitów soli, jednak ich udział w elektrolicie był niewielki. Na podstawie analizy danych uzyskanych metodą spektroskopii impedancyjnej udało się pokazać, że w elektrolitach typu „polimer w soli” przewodność jonowa może wzrastać wraz z zawartością soli. Stanowi to istotne odstępstwo od przewidywań literaturowych. Kształt zależności temperaturowej przewodności wskazuje na udział oddziaływań jon-jon w transporcie nośników ładunku, przez co jest on słabiej sprzężony z ruchami łańcucha polimeru. Badania wykonane metodą DSC ujawniły ponadto, że elektrolity o dużej zawartości soli wyróżniają się anomalnie niską (w stosunku do elektrolitów o niższej zawartości soli) temperaturą przejścia szklistego. Dzięki tym specyficznym właściwościom układy „polimer w soli” mogą stanowić alternatywę dla tradycyjnych elektrolitów, szczególnie w zakresie niskich temperatur. Wyniki badań wskazują jednocześnie na konieczność poprawy stabilności czasowej właściwości takich elektrolitów, co stanowi obecnie główne ograniczenie możliwości ich praktycznego zastosowania.

Możliwość umieszczenia w strukturze rozgałęzionego poli(tlenku) etylenu grup funkcyjnych skłoniła mnie również do podjęcia prób wprowadzenia do polimeru grup

mogących być źródłem ruchliwych jonów litu. We współpracy z dr hab. Grzegorzem Łapieniem z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN oraz prof. Zbigniewem Florjańczykiem z Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej została przeprowadzona wstępna selekcja możliwych do zastosowania grup, z których wybrano ostatecznie grupy $P(=O)(OLi)_2$, $COOLi$ oraz SO_3Li . Syntezę polimerów przeprowadzono w CBMiM PAN, uzyskując stopień podstawienia grup OH grupami funkcyjnymi od 95% dla $P(=O)(OLi)_2$ do 30% dla grupy $COOLi$. W stosunku do badanych dotychczas polimerów zmodyfikowano przebieg procesu syntezy samej struktury gwiazdzistej, zastępując rdzeń diepoksydowy rdzeniem z poliglicydołu.

Szczegółowej charakteryzacji poddałem zarówno opisane polimery z grupami funkcyjnymi, jak i elektrolity otrzymane przez dodanie do polimerów soli LiTFSI. W przypadku polimerów okazało się, że w dwóch z trzech przypadków (dla grup $COOLi$ oraz $P(=O)(OLi)_2$) ich obecność w strukturze zmniejsza stopień krystaliczności układu. Dla polimeru z grupami $COOLi$ stwierdziłem jednak występowanie niekorzystnego efektu sieciowania układu. Z tego względu dalsze badania skupiły się na polimerze z grupami $P(=O)(OLi)_2$. Otrzymane dla tego polimeru wartości przewodności jonowej były porównywalne z najlepszymi wynikami podawanymi w literaturze dla układów typu „polielektrolit”. Ponadto okazało się, że w przypadku zastosowania w strukturze rdzenia z poliglicydołu temperatury przejścia szklistego są niższe, niż dla polimerów rozgałęzionych z rdzeniem diepoksydowym, co również jest korzystne dla przewodności jonowej. Kształt przebiegów temperaturowych przewodności wskazuje na występowanie dodatkowego mechanizmu transportu nośników, co może być powiązane z wytworzeniem dodatkowych miejsc do przeskoku przez grupy anionowe. Korzystny wpływ obecności grup funkcyjnych jest obserwowany również w elektrolitach otrzymanych przez dodanie do polielektrolitu niewielkiej ilości soli litu, porównywalnej z proporcją molową grup funkcyjnych. Analiza zależności temperaturowych przewodności oraz przebiegów DSC pokazała natomiast, że w elektrolitach o większej zawartości soli litu (6:1 EO:Li) pojawia się niekorzystny efekt podwyższenia wartości temperatury przejścia szklistego. Może to być związane z wymienianym przez innych autorów efektem sieciowania struktury przez oddziaływania grup funkcyjnych oraz oddziaływania jon-jon.

1.3 Podsumowanie

Głównym tematem mojej dotychczasowej działalności naukowej było badanie właściwości elektrolitów polimerowych, otrzymywanych przez wprowadzenie źródła ruchliwych jonów litu do matrycy polimerowej. Dokonałem szczegółowej charakteryzacji układu poli(tlenek etylenu) z solą LiTFSI. Przedstawiłem model wyjaśniający przebieg zjawisk krystalizacji i topnienia poprzez zmiany zawartości soli w fazie amorficznej elektrolitu oraz segregację faz krystalicznych, oraz dostarczyłem bezpośrednich dowodów eksperymentalnych potwierdzających słuszność tego modelu. W swoich pracach opisałem dokładnie właściwości elektryczne elektrolitów polimerowych, w tym zjawiska zachodzące na styku elektrolitu z elektrodą. Stosując PEO o strukturze rozgałęzionej gwiazdy, otrzymałem elektrolity polimerowe zachowujące postać amorficzną i charakteryzujące się wysokimi wartościami przewodności jonowych. Pokazałem również możliwość zastosowania matrycy polimerowej o rozgałęzionej strukturze w układach typu „polimer w soli” o zwiększonej rozpuszczalności soli oraz o podwyższonej stabilności czasowej, oraz w wysoko przewodzących polielektrolitach, otrzymanych przez umieszczenie w strukturze polimeru grup funkcyjnych będących źródłami jonów litu.

1.4 Osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego

Osiągnięciem naukowym wynikającym z art.16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (dz. U. Nr 65, poz. 595, z późniejszymi zmianami) jest cykl publikacji naukowych powiązanych tematycznie:

„ZBADANIE WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROLITÓW POLIMEROWYCH ZAWIERAJĄCYCH POLI(TLENEK ETYLENU) O STRUKTURZE LINIOWEJ LUB STRUKTURZE ROZGAŁĘZIONEJ GWIAZDY”

1.5 Artykuły naukowe wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

H1. *Influence of crystalline complexes on electrical properties of PEO:LiTFSI electrolyte* M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, E. Zygadlo-Monikowska *Electrochimica Acta*, 53 (2007) 1518-1526

H2. *The influence of phase segregation on properties of semicrystalline PEO:LiTFSI electrolytes* M. Marzantowicz, F. Krok, J.R. Dygas, Z. Florjańczyk, E. Zygadlo-Monikowska *Solid State Ionics* 179 (2008) 1670-1678

H3. *Impedance of interface between PEO:LiTFSI polymer electrolyte and blocking electrodes*, M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7417-7425

H4. *Star-branched poly(ethylene oxide) LiN(CF₃SO₂)₂: A promising polymer electrolyte* M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, A. Tomaszewska, Z. Florjańczyk, E. Zygadlo-Monikowska, G. Lapienis, *Journal of Power Sources* 194 (2009) 51–57

H5. *Phase segregation phenomena in poly(ethylene oxide):LiN(CF₃SO₂)₂ electrolyte studied by local Raman spectroscopy* M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, A. Tomaszewska, G.Z. Żukowska, Z. Florjańczyk, E. Zygadlo-Monikowska, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 5446–5452

H6. *Ionic conductivity of electrolytes based on star-branched poly(ethylene oxide) with high concentration of lithium salts* M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, E. Zygadlo-Monikowska, G. Lapienis, *Solid State Ionics* 192 (2011) 137-142

H7. *From polymer to polyelectrolyte: studies of star-branched poly(ethylene oxide) with lithium functional groups* M. Marzantowicz, K. Pożyczka, M. Brzozowski, J.R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, G. Lapienis, *Electrochimica Acta* 115 (2014) 612-620

We wszystkich wymienionych publikacjach jestem autorem korespondującym.

2. Przyszłe cele badawcze

Planowanym obiektem moich przyszłych badań są elektrolity polimerowe otrzymane przez wprowadzenie do matrycy polimerowej nowych soli sodu. Produkcja ogniw litowych, stosowanych obecnie powszechnie w urządzeniach przenośnych, już wkrótce może przestać być opłacalna ekonomicznie ze względu na kurczące się zasoby litu. Zasoby sodu są znacząco większe, a wartości napięć możliwych do uzyskania dla ogniw opartych na sodzie są niewiele niższe od uzyskiwanych dla ogniw litowych. Stan wiedzy na temat właściwości elektrolitów

przewodzących jony sodu jest jednak obecnie uboższy, niż na temat ich odpowiedników przewodzących jony litu, co stwarza możliwość przeprowadzenia badań o pionierskim charakterze.

Planuję współpracę z innymi grupami badawczymi w zakresie otrzymywania nowych soli charakteryzujących się nie tylko niską energią dysocjacji, ale również rozbudowaną strukturą anionu, co ma pozwolić na uzyskanie niskiego stopnia krystaliczności oraz wysokich wartości liczby przenoszenia sodu. Zakres badań właściwości fizycznych i chemicznych elektrolitów będzie obejmował wyznaczanie diagramu fazowego, stabilności czasowej właściwości elektrycznych, liczb przenoszenia jonów sodu oraz stabilności elektrochemicznej względem elektrod sodowych. Rezultaty mają pozwolić na znalezienie układów najbardziej przydatnych do zastosowania w ogniwach wielokrotnego ładowania. Pożądanymi cechami takiego elektrolitu będą wartości przewodności jonowej porównywalne lub wyższe w porównaniu do układów z litem i utrzymujące się na stabilnym poziomie przez okres kilku miesięcy, wartości liczby przenoszenia sodu większe niż 0.5, oraz w pełni amorficzna struktura. Elektrolit powinien również pozwalać na realizację wielokrotnych cykli ładowania i rozładowania w układzie z elektrodami z metalicznego sodu.

3. Dorobek naukowy obejmujący lata 2001-2014

- 27 artykułów naukowych w czasopismach znajdujących się na liście Journal Citation Reports (JCR), 1 artykuł w trakcie publikacji.
- 1 artykuł w czasopiśmie spoza listy JCR
- 2 zgłoszenia patentowe

3.1. Dorobek naukowy przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

- 14 artykułów naukowych w czasopismach znajdujących się na liście JCR

3.2 Dorobek naukowy po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

- 13 artykułów naukowych w czasopismach znajdujących się na liście JCR. Wśród nich 7 prac, w których jestem autorem korespondencyjnym.
- 2 przyznane patenty

3.3 Wartość współczynnika oddziaływania IF moich artykułów obliczona na podstawie bazy JCR wg roku opublikowania:

60.64 (21.88 w odniesieniu do prac wchodzących w skład osiągnięcia)

3.4 Cytowania bez autocytoowań (stan z dnia 29.01.2015): 261

3.5 Indeks Hirscha: 12

4. Udział w pozyskiwaniu środków na badania po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Po uzyskaniu stopnia doktora brałem udział w trzech projektach badawczych jako wykonawca. We wszystkich przypadkach uczestniczyłem aktywnie w przygotowaniu wniosków o grant związanych z badaniami. Szczegółowy spis projektów w których miałem udział znajduje się w załączniku nr 6.

W latach 2009-2012 byłem kierownikiem 3-letniego grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego N209 149736 „Nowe elektrolity oparte na poli(tlenku etylenu o strukturze rozgałęzionej”. W ramach grantu, którego całkowity koszt realizacji wynosił około 360.000 PLN, została zakupiona aparatura naukowa za kwotę ponad 100.000 PLN.

5. Działalność dydaktyczna

W okresie mojego zatrudnienia na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej prowadziłem różnorodne formy zajęć dydaktycznych: wykłady, ćwiczenia i zajęcia laboratoryjne, a także wykłady i ćwiczenia o charakterze pokazowym i popularnonaukowym.

Brałem udział w tworzeniu programu nowych przedmiotów, zarówno wykładów o charakterze podstawowym, jak i specjalistycznym, oraz przygotowaniu materiałów wykładowych, instrukcji oraz skryptów.

Byłem opiekunem 5 obronionych prac inżynierskich oraz 3 prac magisterskich. W chwili obecnej opiekuję się dwoma pracami magisterskimi oraz jedną inżynierską.

W roku 2014 zostałem powołany na promotora pomocniczego rozprawy doktorskiej mgr inż. Karola Pożyczki, który wykonał swoją pracę magisterską pod moją opieką.

Szczegółowy opis działalności dydaktycznej znajduje się w załączniku 6.

6. Recenzje artykułów naukowych

W trakcie mojej działalności naukowo-badawczej recenzowałem prace z czasopism:

- Electrochimica Acta (3)
- Applied Clay Science (1)
- Solid State Ionics (12)
- Journal of Power Sources (1)
- Journal of Non-Crystalline Solids (7)
- Ionics (1)

7. Funkcje pełnione w miejscu pracy

W latach 2008-2012 byłem członkiem Rady Wydziału Fizyki P.W.

Od 2006 roku jestem przewodniczącym Komisji Stypendialnej Wydziału Fizyki P.W.

8. Działalność organizacyjna

W okresie po uzyskaniu stopnia doktora nauk fizycznych uczestniczyłem w organizacji dwóch konferencji o charakterze międzynarodowym:

- XI Symposium on Fast Ionic Conductors w Grybowie w roku 2008,
- Solid State Ionics –18 w Warszawie w roku 2011.

W okresie zatrudnienia na Wydziale Fizyki wielokrotnie współpracowałem przy organizacji wystaw, dni otwartych oraz pokazów popularnonaukowych.

Szczegółowy opis mojej działalności organizacyjnej znajduje się w załączniku 6.

9. Współpraca z jednostkami naukowymi i przemysłem

Badania elektrolitów polimerowych wykorzystujących jako matrycę PEO o strukturze rozgałęzionej były realizowane w bliskiej współpracy z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych CBMiM PAN w Łodzi. W CBMiM przeprowadzane były syntezy polimerów o strukturze rozgałęzionej oraz przyłączanie grup funkcyjnych do struktury polimeru.

W latach 2002-2006 współpracowałem z zespołem naukowym prof. J. Pielaszka z Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie w badaniach właściwości materiałów elektrodowych o strukturze spinelu.

W latach 2002-2005 współpracowałem z Deutsches Kunststoff Institut w Darmstadt w Niemczech. W trakcie 4 wyjazdów krótkoterminowych (do 2 miesięcy) wziąłem udział w przygotowaniu 2 artykułów naukowych dotyczących modelu perkolacyjnego przewodności w elektrolitach polimerowych. Na jeden z wyjazdów pozyskałem grant European Science Foundation.

W latach 2009-2011 współpracowałem z grupą prof. Piercarlo Mustarellego z Università di Pavia w mieście Pavia (Włochy) w zakresie badań elektrolitów polimerowych z dodatkiem cieczy jonowych. W trakcie 3 wizyt (około miesiąca każda) miałem udział w przygotowaniu dwóch artykułów naukowych. Wizyty były dla mnie również okazją do wymiany doświadczeń w zakresie technik badawczych i technologii przygotowania próbek.

W latach 2004-2006 brałem udział jako wykonawca w projekcie badawczym sensorów tlenków azotu "SMART" (G5RD-CT-2002-00710), finansowanym ze środków Unii Europejskiej. Badania były prowadzone we współpracy z producentem sensorów, firmą Bosch GmbH.

10. Prace stanowiące mój dorobek naukowy

10.1 Artykuły naukowe

1. *Influence of crystalline structures formation on ionic conductivity of PEO-LiN(CF₃SO₂)₂ complexes.*
M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, A. Molenda, E. Zygadło-Monikowska, Z. Florjańczyk, *Molecular Physics Reports* 35 (2002) 65-70

2. *Effects of inhomogeneity on ionic conductivity and relaxations in PEO and PEO-salt complexes.*
J.R. Dygas, B. Misztal-Faraj, Z. Florjańczyk, F. Krok, M. Marzantowicz, E. Zygadło-Monikowska, *Solid State Ionics* 157 (2003) 249-256

3. *An automated Setup for Impedance and Electrochemical Measurements of NO_x Sensors.*
P. Kurek, S. Thiemann-Handler, M. Marzantowicz, M. Foltyn, *Ionics* 10 (2004) 469-472

4. *Equivalent circuit analysis of impedance spectra of semicrystalline polymer.*
M. Marzantowicz, J.R. Dygas, W. Jenninger, I. Alig, *Solid State Ionics* 176 (2005) 2115-2121.

5. *Crystallization and melting of PEO:LiTFSI polymer electrolytes investigated simultaneously by impedance spectroscopy and polarizing microscopy.*
M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, A. Łasińska, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, A. Affek, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3969-3977

6. *Polymer electrolytes based on acrylonitrile-butyl acrylate copolymers and lithium bis(trifluoromethanesulfone)imide.*
Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, A. Affek, A. Tomaszewska, A. Łasińska, M. Marzantowicz, *Solid State Ionics* 176 (2005) 2123-2128
7. *In situ Impedance and X-ray Diffraction Measurements: A Tool for Phase Characterization.*
D. Lisovytskiy, Z. Kaszukur, J. Pielaszek, M. Marzantowicz, J.R. Dygas, *Solid State Ionics* 176 (2005) 2059-2064
8. *In situ microscope and impedance study of polymer electrolytes.*
M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, A. Łasińska, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, *Electrochimica. Acta* 51 (2006) 1713-1727
9. *Ac conductivity and dielectric permittivity of poly(ethylene glycol) during crystallization: Percolation picture.*
I. Alig, S.M. Dudkin, W. Jenninger, M. Marzantowicz, *Polymer* 47 (2006) 1722-1731
10. *In-situ study of influence of crystallization on ionic conductivity of polymer electrolytes.*
M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, E. Zygadło-Monikowska, Z. Florjańczyk, *Materials Science-Poland* 24 (2006) 195-203
11. *Ionic conductivity of polymer electrolytes in acrylonitrile-butyl acrylate copolymers with a lithium salt.*
A. Łasińska, J.R. Dygas, F. Krok, M. Marzantowicz, Z. Florjańczyk, A. Tomaszewska, E. Zygadło-Monikowska, *Materials Science-Poland* 24 (2006) 187-194
12. *Crystalline phases, morphology and conductivity of PEO:LiTFSI electrolytes in the eutectic region.*
M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, J.L. Nowiński, A. Tomaszewska, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, *Journal of Power Sources* 159 (2006) 420-430
13. *X-ray diffraction and impedance spectroscopy studies of lithium manganese oxide spinel.*
M. Kopeć, D. Lisovytskiy, M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, Z. Kaszukur, J. Pielaszek, *Journal of Power Sources* 159 (2006) 412-419
14. *Influence of crystallization on dielectric properties of PEO:LiTFSI polymer electrolyte.*
M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 5216-5223
15. *Effect of Oxygen Content on Impedance Spectra of PtRh Electrodes for NOX Sensing Applications*
P. Kurek, S. Thiemann-Handler, M. Marzantowicz, M. Wasiucionek, *Materials Science Forum* 514-516 (2006) 1379-1384
16. *X-Ray Diffraction and Electric Measurements of Phase Transformation in Li-Mn Spinels* J. Pielaszek, J.R. Dygas, F. Krok, D. Lisovytskiy, M. Kopeć, M. Marzantowicz, *Solid State Phenomena* 130 (2007) pp. 63-68
17. *Conductivity and dielectric properties of polymer electrolytes PEO:LiN(CF₃SO₂)₂ near glass transition.* M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, , *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 4467-4473
18. *Influence of crystalline complexes on electrical properties of PEO:LiTFSI electrolyte.* M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, , *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1518-1526

19. *Effect of oxygen-containing synthetic atmospheres on the impedance spectra of PtAu and PtRh electrodes applied on YSZ substrates* P. Kurek, M. Marzantowicz, M. Foltyn, M. Wasiucione, *Solid State Ionics* 179 (2008) 178-181
20. *The influence of phase segregation on properties of semicrystalline PEO:LiTFSI electrolytes*, M. Marzantowicz, F. Krok, J.R. Dygas, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1670-1678
21. *Impedance of interface between PEO:LiTFSI polymer electrolyte and blocking electrodes*, M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7417-7425
22. *Star-branched poly(ethylene oxide) LiN(CF₃SO₂)₂: A promising polymer electrolyte* M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, A. Tomaszewska, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, G. Lapienis, *Journal of Power Sources* 194 (2009) 51–57
23. *Novel polymer electrolytes based on thermoplastic polyurethane and ionic liquid/litfsi/pc salt system* R.L. Lavall, S. Ferrari, C. Tomasi, M. Marzantowicz, E. Quartarone, A. Magistris, P. Mustarelli, S. Lazzaroni, M. Fagnoni, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 5761-5767
24. *Phase segregation phenomena in poly(ethylene oxide):LiN(CF₃SO₂)₂ electrolyte studied by local Raman spectroscopy* M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, A. Tomaszewska, G.Z. Żukowska, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 5446–5452
25. *Ionic conductivity of electrolytes based on star-branched poly(ethylene oxide) with high concentration of lithium salts* M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, G. Lapienis, *Solid State Ionics* 192 (2011) 137-142
26. *MCM-41 silica effect on gel polymer electrolytes based on thermoplastic polyurethane* Lavall, R.L., Ferrari, S., Tomasi, C., Marzantowicz, M., Quartarone, E., Fagnoni, M., Mustarelli, P., Saladino, M.L. *Electrochimica Acta* 60 (2012) 359-365
27. *Ionic and electronic conductivity in a Bi₂O₃-based material* M. Malys, J. R. Dygas, M. Holdynski, A. Borowska-Centkowska, W. Wrobel, M. Marzantowicz. *Solid State Ionics* 225 (2012) 493-497
28. *From polymer to polyelectrolyte: studies of star-branched poly(ethylene oxide) with lithium functional groups* M. Marzantowicz, K. Pożyczka, M. Brzozowski, J.R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, G. Lapienis, *Electrochimica Acta* 115 (2014) 612-620
29. *Study of ageing effects in polymer-in-salt electrolytes based on poly(acrylonitrile-co-butyl acrylate) and lithium salts* A.K. Łasińska, J.R. Dygas, M. Marzantowicz, F. Krok, Z. Florjańczyk, A. Tomaszewska, E. Zygadło-Monikowska, Z. Żukowska, U. Lafont, wysłano do *Electrochimica Acta*, 2014

10.2 Przyznane patenty

1. M. Marzantowicz, *Układ mocowania reduktorów do butli z gazami sprężonymi*, P-399559-A1, zgłoszony 18.06.2012, opublikowany 23.12.2013
2. G. Lapienis, M. Marzantowicz, *Polimery o strukturze gwiazdzistej zawierające na końcach ramion grupy funkcyjne, sposób ich wytwarzania oraz ich zastosowanie* P-399217 A-1, zgłoszony 17.05.2012, opublikowany 25.11.2013

10.3 Najważniejsze prezentacje na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych

Konferencje międzynarodowe

1. M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, A. Molenda *Conductivity and Dielectric Properties of Polymer Electrolytes in PEO-LiTFSI System*, Europolymer Congress 2003, Stockholm, Szwecja, 23-27.06.2003
2. M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, A. Łasińska, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska *In-situ microscope and impedance study of polymer electrolytes*, 6-th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Cocoa Beach, USA, 16-21.05.2004
3. M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, A. Łasińska, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska *In-situ impedance and optical study of crystallization and melting of PEO:LiTFSI polymer electrolytes* 9th International Symposium on Polymer Electrolytes, Mrągowo, Polska, 22-27.08.2004
4. M. Marzantowicz, J.R. Dygas, J.L. Nowiński, A. Łasińska, F. Krok, A. Tomaszewska, E. Zygadło-Monikowska, Z. Florjańczyk, *Crystalline phases of PEO:LiTFSI electrolytes* Advanced lithium energy storage systems (Alistore) Meeting, Augustów, Polska, 06.2005
5. M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, Influence of crystalline complexes on electrical properties of PEO:LiTFSI electrolyte, 10th International Symposium on Polymer Electrolytes, Iguacu, Brazylia 15-19.10.2006
6. M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska *Conductivity and dielectric properties of polymer electrolytes PEO:LiN(CF₃SO₂)₂ near glass transition* 4th Conference International Dielectric Society and 9th International Conference Dielectric and Related Phenomena IDS-DRP, Poznań, Polska, 3-7.09.2006
7. Michał Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, *Impedance of interface between PEO:LiTFSI polymer electrolyte and blocking electrodes*, 7th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Argeles sur Mer, Francja, 2-9.06.2007
8. M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, *The influence of phase segregation on properties of semicrystalline PEO:LiTFSI electrolytes*, 16th International Conference on Solid State Ionics, Shanghai, Chiny 1-6.07.2007
9. M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, *PEO:LiTFSI electrolytes: approaching "polymer in salt" regime*, 16th International Conference on Solid State Ionics, Shanghai, Chiny 1-6.07.2007
10. M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, A. Tomaszewska, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, G. Łapienis, *Ionic conductivity of PEO:LiTFSI polymer electrolytes with star-branched matrix* 11th International Symposium on Polymer Electrolytes, Ofir, Portugalia, 30.08-6.09 2008

11. M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, A. Tomaszewska, G.Z. Żukowska, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, *Local Raman spectroscopy study of semicrystalline PEO:LiTFSI electrolyte* XI Symposium on Fast Ionic Conductors 14—17.09.2008, Grybów, Polska
12. M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, A. Tomaszewska, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, G. Łapienis *Star-branched PEO with LiN(CF₃SO₂)₂ – a promising polymer electrolyte* XI Symposium on Fast Ionic Conductors, Grybów, Polska, 14—17.09.2008
13. M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, G. Łapienis *Ionic conductivity of electrolytes based on star-branched poly(ethylene oxide) with high concentration of lithium salts*. 17th International Conference on Solid State Ionics, Toronto, Kanada 28.06 – 3.07 2009
14. M. Marzantowicz, A. Cabaj, J.R. Dygas, F. Krok, E. Zygadło-Monikowska, Z. Florjańczyk, G. Łapienis, *Metastability and phase segregation effects in electrolytes based on poly(ethylene oxide) with high concentration of lithium salts*, 12th International Symposium on Polymer Electrolytes, Padova, Włochy, 27.08-6.-09 2010
15. M. Marzantowicz, A. Cabaj, A. Łasińska, J. Dygas, F. Krok, E. Zygadło-Monikowska, Z. Florjańczyk, G. Łapienis *Investigation of metastability effects in polymer electrolytes with high concentration of lithium salts* XII Symposium on Fast Ionic Conductors, Ustroń, Polska, 1-4.12.2010
16. M. Marzantowicz, *Poly(ethylene oxide) based polymer electrolytes: stability and metastable states*, 10th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-10). Chernogolovka, Rosja, 1-4.07.2012
17. M. Marzantowicz, K. Pożyczka, M. Brzozowski, J.R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, G. Łapienis, *From polymer to polyelectrolyte: studies of star-branched poly(ethylene oxide) with lithium functional groups*, XIII International Symposium on Polymer Electrolytes, Selfoss, Islandia 26-31.08.2012
18. M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, M. Brzozowski, A. Cabaj, S. Gloeh, K. Pożyczka, E. Zygadło-Monikowska, Z. Florjańczyk, G. Łapienis *Salt-free and salt-rich polymer electrolytes: breaking the stereotypes* 11-th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport, Gdańsk, Polska 25-29.06.2014

Konferencje krajowe

1. M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, A. Molenda, E. Zygadło-Monikowska, Z. Florjańczyk, *Influence of crystalline structures formation on ionic conductivity of PEO-LiN(CF₃SO₂)₂ complexes*, VIII Krajowe Sympozjum Przewodniki Szybkich Jonów, Gdańsk - Jelitkowo 16-18.05.2002
2. M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, E. Zygadło-Monikowska, Z. Florjańczyk *Badania In-situ wpływu krystalizacji na własności elektryczne elektrolitów polimerowych* IX Krajowe Sympozjum Przewodniki Szybkich Jonów, Wrocław, 9-12.12.2004.

3. M. Marzantowicz, J.R. Dymas, F. Krok, A. Affek, E. Zygadło-Monikowska, Z. Florjańczyk
PEO:LiTFSI electrolytes: from "salt in polymer" to "polymer in salt" X Krajowe Sympozjum
Przewodniki Szybkich Jonów, Augustów 13-16.09.2006

10.4 Inne prace

Michał Marzantowicz *Badanie wpływu krystalizacji na własności elektryczne układów poli(tlenek etylenu) z solą litu*. Rozprawa doktorska. Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej, 2007

11. Międzynarodowe i krajowe nagrody za działalność naukową

1. Stypendium Fiata za najlepszą pracę magisterską w 2001 roku.
2. Indywidualna nagroda II stopnia Rektora Politechniki Warszawskiej za osiągnięcia naukowe w 2006 roku.
3. Zespołowa nagroda I stopnia Rektora Politechniki Warszawskiej za osiągnięcia naukowe w latach 2006 –2008
4. Zespołowa nagroda I stopnia Rektora Politechniki Warszawskiej za osiągnięcia naukowe w latach 2009 –2010
5. Zespołowa nagroda I stopnia Rektora Politechniki Warszawskiej za osiągnięcia naukowe w latach 2011 –2012

