



Uniwersytet Jagielloński
Wydział Chemii
Zakład Technologii Chemicznej

Autoreferat rozprawy doktorskiej

Nanokompozytowe polikrzemianowe materiały katodowe dla nowej
generacji akumulatorów litowych

Michał Świętosławski

Promotor: prof. dr hab. Roman Dziembaj

Promotor pomocniczy: dr Marcin Molenda

Kraków 2014



UNIwersytet JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Badania zrealizowane zostały na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego
w ramach programu MPD

international PhD-studies programme at the Faculty of Chemistry Jagiellonian University
new materials – modern technologies – sustainable concepts

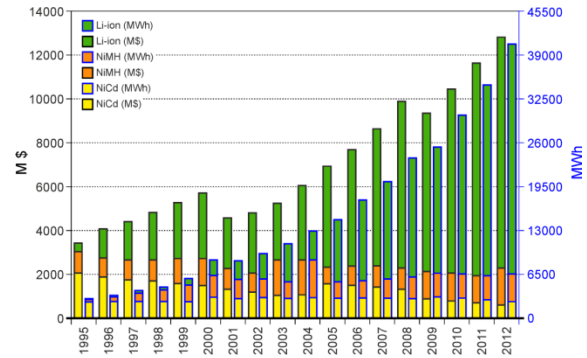
Program MIĘDZYNARODOWE PROJEKTY DOKTORANCKIE realizowany jest przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej (FNP) w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka - PO IG 2007-2013, Priorytet 1. Badania i rozwój nowoczesnych technologii, Działanie 1.2 Wzmocnienie potencjału kadrowego nauki.



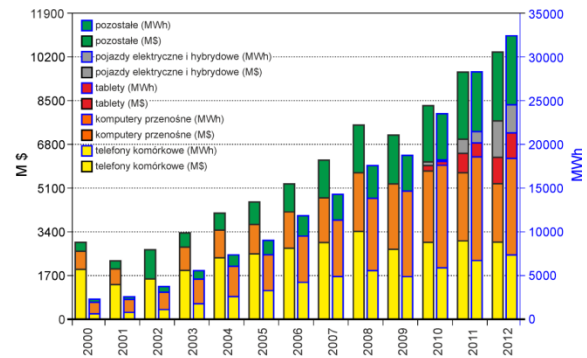
1. Motywacja do podjęcia badań

Bardzo szybki rozwój technologiczny na przestrzeni ostatniego półwiecza spowodował, że zaawansowane bezprzewodowe urządzenia elektroniczne stały się tanie i powszechnie dostępne. W 2012 roku na całym świecie sprzedano ponad 1,74 miliarda telefonów komórkowych oraz ponad 323 miliony innych przenośnych urządzeń elektronicznych (m.in. laptopy, tablety). Wszystkie te urządzenia wymagają wydajnych i niedrogich źródeł energii. Wysoka gęstość magazynowanej energii jest kluczowym parametrem odwracalnych ogniw litowych (Li-ion), która wyróżnia je w porównaniu z innymi technologiami takimi jak akumulatory nikielowo-kadmowe (NiCd), nikielowo-wodorowe (NiMH) czy tradycyjne akumulatory kwasowo-ołowiowe. Duża pojemność, wysoki potencjał pracy i stabilność w cyklach ładowania/rozładowania spowodowała, iż akumulatory litowe zdominowały rynek przenośnych źródeł energii. Wykres 1. przedstawia zmianę wartości światowego rynku odwracalnych akumulatorów od 1995 do 2012 roku z uwzględnieniem udziału najpopularniejszych technologii bateryjnych (Li-ion, NiMH, NiCd), z pominięciem akumulatorów kwasowo-ołowiowych, które nie stanowią bezpośredniej konkurencji dla akumulatorów litowych ze względu na inne obszary zastosowań.

Rynek akumulatorów litowych w 2012 r. wart był ponad 10,5 miliarda dolarów i jego wartość wzrosła o 14% w porównaniu z rokiem 2011. Analizy rynku prowadzone przez agencję Avicenne ENERGY przewidują wykładniczy wzrost produkcji akumulatorów litowych w kolejnych dekadach. Akumulatory litowe poza zastosowaniem w przenośnych urządzeniach elektronicznych coraz częściej wykorzystywane są do zasilania elektronarzędzi oraz pojazdów elektrycznych. Rozwój technologii samochodów hybrydowych (HEV) oraz elektrycznych (EV) tworzy nowy, potężny rynek dla wysokowydajnych akumulatorów o dużej mocy (Wykres 2.).



Wyk. 1. Zmiana wartości światowego rynku odwracalnych akumulatorów dla technologii NiCd, NiMH oraz Li-ion w latach 1995-2012. Wykres sporządzony na podstawie danych z raportu Avicenne ENERGY „Battery market development: Materials Requirements and Trends 2012-2025” z 2013 roku.



Wyk. 2. Obszary zastosowań akumulatorów litowych w latach 2000-2012. Wykres sporządzony na podstawie danych z raportu Avicenne ENERGY „The worldwide battery market 2012-2025” z 2013 roku.

Podstawową wadą obecnie dostępnych akumulatorów litowych jest ich wysoka cena. Pomimo jej spadku o około 80% na przestrzeni ostatnich dziesięciu lat, cena akumulatorów wciąż stanowi główne ograniczenie dla rynku pojazdów HEV i EV. Wysoki koszt produkcji akumulatorów litowych wynika w głównej mierze z zastosowania w nich drogich w produkcji i utylizacji związków kobaltu (materiały katodowe). Wyzwaniem dla akumulatorów nowej generacji jest przede wszystkim obniżenie kosztów materiałowych i produkcyjnych tych urządzeń. Ponadto stosowanie dużych akumulatorów, zwłaszcza w pojazdach elektrycznych wymaga bardzo dobrych parametrów bezpieczeństwa pracy, których obecne akumulatory nie spełniają.

Kolejnym istotnym aspektem jest toksyczność materiałów stosowanych do produkcji ogniw litowych i ich negatywny wpływ na środowisko naturalne.

Ogromne zapotrzebowanie na wydajne, tanie i przyjazne środowisku systemy magazynowania energii oraz wady obecnie stosowanych materiałów katodowych wykorzystywanych w ogniwach litowych były

główną motywacją do podjęcia badań nad nanokompozytowymi polikrzemianowymi materiałami katodowymi dla nowej generacji akumulatorów litowych. Takie materiały potencjalnie stwarzają możliwość konstrukcji akumulatorów typu Li-ion o większej gęstości energii, przechowywanej w bardziej bezpieczny sposób, przy wykorzystaniu materiałów mniej szkodliwych dla środowiska naturalnego.

2. Cel pracy

Nadrzędnym celem badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy doktorskiej była synteza, modyfikacja i charakteryzacja fizyko-chemiczna wybranych polikrzemianowych materiałów katodowych Li_2MSiO_4 (M = Fe, Mn, Co, Ni) dla nowej generacji ogniw litowych.

Pracę nad osiągnięciem głównego celu badań podzielono na następujące cele szczegółowe:

- Wybór najbardziej perspektywicznych materiałów katodowych z grupy Li_2MSiO_4 (M = Fe, Mn, Co, Ni);
- Zaproponowanie metody otrzymywania wybranych materiałów Li_2MSiO_4 ;
- Optymalizacja preparatyki polikrzemianów Li_2MSiO_4 ;
- Charakterystyka strukturalna i morfologiczna otrzymanych nanomateriałów;
- Wybór i opracowanie metod modyfikacji polianionowych materiałów katodowych;
- Optymalizacja metody formowania kompozytów elektrodowych z wykorzystaniem materiałów wzorcowych;
- Wytworzenie nanokompozytów elektrodowych C/ Li_2MSiO_4 ;
- Charakterystyka strukturalna i morfologiczna otrzymanych materiałów kompozytowych;
- Analiza właściwości elektrycznych i elektrochemicznych otrzymanych nanomateriałów Li_2MSiO_4 i nanokompozytów C/ Li_2MSiO_4 ;
- Badania stabilności pracy nanomateriałów Li_2MSiO_4 i nanokompozytów C/ Li_2MSiO_4 w półogniwie Li/Li⁺/(materiał aktywny).

3. Rezultaty badań własnych

Wyniki badań prowadzonych w ramach niniejszej pracy doktorskiej zostały zebrane w dziewięciu anglojęzycznych publikacjach (8 opublikowanych, 1 przyjęta do druku), z których siedem to artykuły w renomowanych międzynarodowych czasopismach tematycznych z Listy Filadelfijskiej, jedna to rozdział w monografii, a jedna to artykuł pokonferencyjny wydany w recenzowanym czasopiśmie ECS Transactions w ramach konferencji „220th ECS Meeting and Electrochemical Energy Summit”, która odbyła się w 2011 r. w Bostonie (USA). Publikacje zostały przedstawione w kolejności dokumentującej osiągnięcie celów szczegółowych pracy.

3.1 Lista publikacji wchodzących w skład pracy doktorskiej

1. Marcin Molenda, **Michał Świętosławski**, Alicja Rafalska-Łasocha, Roman Dziembaj
„Synthesis and properties of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ composite cathode material for safe Li-ion batteries”
Functional Material Letters, 4, 2 (2011) 135-138, doi: 10.1142/S1793604711001749 $\text{IF}_{5\text{-letni}}=1,317$
2. Marcin Molenda, **Michał Świętosławski**, Marek Drozdek, Barbara Dudek, Roman Dziembaj
„Morphology and electrical conductivity of carbon nanocoatings prepared from pyrolysed polymers”
Journal of Nanomaterials, 2014, Article ID 103418, (2014), doi: 10.1155/2014/103418
 $\text{IF}_{5\text{-letni}}=1,633$
3. Marcin Molenda, **Michał Świętosławski**, Anna Milewska, Małgorzata Zaitz, Agnieszka Chojnacka, Barbara Dudek, Roman Dziembaj
„Carbon nanocoatings for C/LiFePO₄ composite cathode”
Solid State Ionics, 251 (2013) 47-50, doi: 10.1016/j.ssi.2013.03.003 $\text{IF}_{5\text{-letni}}=2,564$
4. **Michał Świętosławski**, Marcin Molenda, Małgorzata Zaitz, Roman Dziembaj
„C/Li₂MnSiO₄ as a composite cathode material for Li-ion batteries”
ECS Transaction, 41, 41 (2012), 129-137 doi: 10.1149/1.4717970
5. Marcin Molenda, **Michał Świętosławski**, Roman Dziembaj
„C/Li₂MnSiO₄ nanocomposite cathode material for Li-ion batteries”
Rozdział 4, Composites and Their Properties, Edited by Ning Hu, ISBN: 978-953-51-0711-8, Wydawnictwo: InTech, Wydano: 22.08.2012, doi: 10.5772/2816
6. Marcin Molenda, **Michał Świętosławski**, Anna Wach, Dorota Majda, Piotr Kuśtrowski, Roman Dziembaj
„Stability of C/Li₂MnSiO₄ composite cathode material for Li-ion batteries towards LiPF₆ based electrolyte”
Solid State Ionics, 262 (2013) 98-101, doi: 10.1016/j.ssi.2013.11.007 $\text{IF}_{5\text{-letni}}=2,564$
7. **Michał Świętosławski**, Marcin Molenda, Katarzyna Furczoń, Roman Dziembaj
„Nanocomposite C/Li₂MnSiO₄ cathode material for lithium ion batteries”
Journal of Power Sources, 244 (2013) 510-514, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.02.078 $\text{IF}_{5\text{-letni}}=4,908$

8. **Michał Świętosławski**, Marcin Molenda, Monika Grabowska, Anna Wach, Piotr Kuśtrowski, Roman Dziembaj
„Electrochemical impedance spectroscopy study of C/Li₂MnSiO₄ composite cathode material at different state of charge” *Solid State Ionics*, 236 (2014) 99-102,
doi: 10.1016/j.ssi.2014.05.005 IF_{5-letni}=2,564
9. **Michał Świętosławski**, Marcin Molenda, Piotr Natkański, Marta Gajewska, Piotr Kuśtrowski, Roman Dziembaj
„Sol-gel synthesis, structural and electrical properties of Li₂CoSiO₄ cathode material” *Functional Material Letters*, (2014), przyjęta do druku, IF_{5-letni}=1,317

3.2 Przebieg badań

Celem prowadzonych badań była synteza, modyfikacja i charakteryzacja fizyko-chemiczna wybranych polikrzemianowych materiałów katodowych Li₂MSiO₄ (M = Fe, Mn, Co, Ni) dla nowej generacji ogniw litowych. W pierwszej kolejności w oparciu o dostępną literaturę oraz przeprowadzone badania wstępne dokonano wyboru najbardziej perspektywicznych materiałów spośród układów Li₂MSiO₄ (M = Fe, Mn, Co, Ni). Ze względu na wysoki potencjał pracy oraz teoretyczną możliwość odwracalnej interkalacji dwóch jonów litu na jednostkę strukturalną wybraliśmy dwa polikrzemianowe układy: Li₂MnSiO₄ i Li₂CoSiO₄. Ze względu na potencjalnie niższy koszt produkcji oraz niższą toksyczność jonów manganu, zdecydowaliśmy, iż ortokrzemian litowo-manganowy Li₂MnSiO₄ będzie głównym obiektem badań.

W celu otrzymania wybranych materiałów opracowaliśmy metodę syntezy opartą na procesie zol-żel typu Pechini’ego. Metoda ta została wybrana ze względu na jej szeroki zakres stosowalności, wysoką homogeniczność produktu, możliwość kontroli rozmiaru ziaren i morfologii otrzymywanego materiału oraz przyjazne warunki syntezy (niska temperatura, wodne środowisko reakcji). Procedura otrzymywania Li₂MnSiO₄ została opisana w publikacji nr 1. Optymalizacja proces otrzymywania czystego, jednofazowego materiału Li₂MnSiO₄ pozwoliła na formowanie

materiału o pożądanej wielkości ziaren i morfologii.

Wykonanie badań elektrochemicznych materiału Li₂MnSiO₄ w półogniwie litowym, ze względu na fakt, że materiał ten charakteryzuje się bardzo niskim przewodnictwem elektrycznym, wiąże się z koniecznością wytworzenia kompozytu elektrodowego, w którym materiał aktywny pokryty jest przewodzącą warstwą węglową. Początkowe wyniki badań sugerowały, iż możliwe będzie otrzymywanie kompozytu elektrodowego C/Li₂MnSiO₄ w jednoetapowym procesie, w którym przewodząca warstwa węglowa formowana będzie bezpośrednio z matrycy organicznej prekursora żelowego krzemianu Li₂MnSiO₄. Niestety, dokładna analiza kompozycji i morfologii kompozytu C/Li₂MnSiO₄ otrzymywanego bezpośrednio z prekursora żelowego wykazała, że powstająca warstwa węglowa, mimo dobrych parametrów przewodnictwa elektronowego, uniemożliwia szybką dyfuzję jonów litu z/do materiału aktywnego i znacząco limituje parametry elektrochemiczne materiału.

W celu otrzymania kompozytów elektrodowych C/Li₂MnSiO₄ o pożądanych właściwościach elektrochemicznych opracowaliśmy niedestruktywną metodę usuwania pierwotnej warstwy węglowej z materiałów C+Li₂MnSiO₄ (węgiel pochodzący z syntezy zol-żel). W oparciu o technologię preparatyki warstw węglowych na

materiałach proszkowych opracowaną i opatentowaną (PAT.216549, JP 5476383 B2, US 2011151112 (A1)) w Zespole Technologii Materiałów i Nanomateriałów (Wydział Chemii UJ) zaproponowaliśmy metodę otrzymywania nanokompozytów C/Li₂MnSiO₄. W celu otrzymania nanokompozytu elektrodowego wykazującego zadowalającą aktywność elektrochemiczną niezbędną była adaptacja i optymalizacja metody otrzymywania pokryć węglowych o dobrze zdefiniowanej strukturze i kompozycji dla materiału Li₂MnSiO₄. Pierwszym etapem optymalizacji metody formowania kompozytów C/Li₂MnSiO₄ była optymalizacja składu polimerowego prekursora węgla i określenie jego wpływu na morfologię i właściwości elektryczne kompozytu. W tym celu przeprowadziliśmy badania optymalizacyjne z wykorzystaniem neutralnego nośnika (α -Al₂O₃), na którym warstwa węglowa otrzymana została z trzech różnych prekursorów polimerowych (poliakrylonitryl PAN, poli(N-winyloformamid) PNVF, oraz poli(N-winyloformamid) z dodatkiem kwasu piromelitowego MPNVF). Na podstawie badań otrzymanych kompozytów C/(α -Al₂O₃) wykazaliśmy, iż warstwa węglowa otrzymana z prekursora MPNVF posiada najlepsze właściwości elektryczne (najwyższe przewodnictwo i najniższą energię aktywacji przewodnictwa elektrycznego) oraz najbardziej optymalną morfologię (struktura porowata o ściśle określonych i dobrze zdefiniowanych porach). Wyniki tych badań opisane zostały w publikacji nr 2. W celu określenia parametrów pracy warstw węglowych oraz ich stabilności w ogniwie elektrochemicznym przeprowadziliśmy serię badań materiałów w których pokrycia węglowe zdeponowane zostały na wzorcowym materiale elektrodowym. Ze względu na podobieństwo strukturalne do Li₂MnSiO₄ oraz dobrze poznane i opisane właściwości elektrochemiczne jako materiał wzorcowy wybrano fosforan litowo-żelazowy (LiFePO₄). Dzięki badaniom kompozytów C/LiFePO₄ w ogniwie elektrochemicznym wykazaliśmy bardzo dobre właściwości warstwy węglowej otrzymanej z poli(N-winyloformamidu). Jedno-

ześnie potwierdziliśmy pozytywny wpływ dodatku kwasu piromelitowego na stabilność warstwy w cyklach ładowania/rozładowania. W trakcie badań kompozytów C/LiFePO₄ zaobserwowaliśmy również, iż otrzymana warstwa węglowa ulega reorganizacji w pierwszych cyklach pracy ogniwa z wytworzeniem kanałów dyfuzji dla jonów litu. Po kilku inicjacyjnych cyklach ładowania/rozładowania warstwa węglowa uzyskuje pełną funkcjonalność i pozostaje stabilna nawet przy dużych obciążeniach prądowych. W ramach tych badań opracowaliśmy i potwierdziliśmy model porządkowania warstwy węglowej w pracującym materiale katodowym (C/LiFePO₄, C/Li₂MnSiO₄). Wyniki badań opisujące działanie wzorcowych kompozytów C/LiFePO₄ przedstawione zostały w publikacji nr 3.

Proces otrzymywania nanokompozytów C/Li₂MnSiO₄ (warstwa węglowa formowana z polimeru) oraz porównanie ich właściwości elektrochemicznych i strukturalnych z nanokompozytami otrzymanymi w jednoetapowym procesie (warstwa węglowa pochodząca z matrycy prekursora żelowego) zostały opisane w publikacjach nr 4 oraz 5. Publikacja 5. będąca rozdziałem w monografii *Composites and Their Properties* (2012) podsumowuje wcześniejsze wyniki badań nad nanokompozytami C/Li₂MnSiO₄, które były prowadzone w ramach niniejszej pracy. W publikacji tej wykazaliśmy ponadto wpływ temperatury obróbki termicznej żelowego prekursora Li₂MnSiO₄ na kształt i wielkość ziaren otrzymywanego materiału oraz zależność właściwości elektrochemicznych nanokompozytów C/Li₂MnSiO₄ od zawartości i pochodzenia warstwy węglowej.

Kolejny etap badań skupiony był na analizie stabilności chemicznej i elektrochemicznej otrzymanych nanokompozytów C/Li₂MnSiO₄. W publikacji 6. przedstawiono wyniki badań stabilności nanomateriałów Li₂MnSiO₄ i nanokompozytów C/Li₂MnSiO₄ względem elektrolitu (1M LiPF₆ w EC:DMC). W ramach tych badań potwierdziliśmy bardzo wysoką stabilność chemiczną Li₂MnSiO₄ i C/Li₂MnSiO₄ w różnych

stanach naładowania względem najpopularniejszego elektrolitu stosowanego w tego typu układach. Jednocześnie potwierdziliśmy proces aktywacji warstwy węglowej w pierwszym cyklu pracy ogniwa dla układu C/Li₂MnSiO₄. Aktywacja ta polega na reorganizacji warstwy węglowej do układu o większym uporządkowaniu pod wpływem przepływu przez warstwę jonów litu i skutkuje znacznym wzrostem przewodnictwa elektrycznego warstwy.

W publikacji 7. przedstawiliśmy wyniki badań *ex-situ* XRD potwierdzające nieodwracalną amorfizację materiału Li₂MnSiO₄ (zmiany strukturalne związana z dystorsją Jahn'a-Teller'a) oraz wskazaliśmy parametry wpływające na szybkość zachodzenia tego procesu. Pomimo obserwowanego rozpadu struktury krystalicznej krzemianu wykazaliśmy, iż otrzymane nanokompozyty C/Li₂MnSiO₄, są w stanie pracować w ogniwie z względnie zadowalającą odwracalną pojemnością (100-140 mAh/g). Ze względu na zmiany strukturalne zachodzące w ortokrzemianie litowo-manganowym w trakcie reakcji elektrochemicznej w dalszej części badań skupiliśmy się na analizie właściwości elektrochemicznych nanokompozytów C/Li₂MnSiO₄ w pierwszych cyklach pracy ogniwa. Na podstawie analizy *in-situ* EIS w różnych stanach naładowania ogniwa po raz pierwszy wyznaczyliśmy współczynnik dyfuzji jonów litu w krystalicznym i amorficznym krzemianie litowo-manganowym oraz wykazaliśmy wzrost przewodnictwa elektrochemicznego ze stopniem amorfizacji układu (Publikacja 7.). Dodatkowo, wykazaliśmy korelację szybkości degradacji struktury krystalicznej i niszczenia dalekozasięgowego uporządkowania w materiale z natężeniem prądu galwanostatycznego procesu ładowania/rozładowania. Pomimo obserwowanego dużego przepływu ładunku przez materiał podczas pierwszego ładowania tylko jego część (około połowa) zużywana jest na właściwą reakcję elektrochemiczną. Nadmiar ładunku konsumowany jest w procesie amorfizacji materiału i jego pasywacji. Za pomocą analizy *ex-situ* XPS

nanokompozytów C/Li₂MnSiO₄ potwierdziliśmy, iż amorfizacja materiału zachodzi w zakresie jednoelektronowej reakcji elektrochemicznej. Wyniki te, wraz z wynikami precyzyjnej, wielopunktowej analizy zmian impedancji materiału C/Li₂MnSiO₄ w pierwszym cyklu ładowania/rozładowania zebrane zostały w publikacji nr 8.

Drugą ścieżką prowadzonych prac były badania nad krzemianem litowo-kobaltowym (Li₂CoSiO₄). Opracowana metoda syntezy tego materiału wraz z analizą termicznej dekompozycji żelowego prekursora Li₂CoSiO₄ przedstawione zostały w publikacji 9. Zaobserwowano, że Li₂CoSiO₄ wykazuje bardzo wysoką stabilność termiczną w silnie utleniającej atmosferze w przeciwieństwie do Li₂MnSiO₄, który charakteryzuje się wysoką stabilnością w warunkach redukcyjnych zaś w warunkach utleniających (powyżej 300 °C) ulega rozkładowi. Po raz pierwszy przeprowadziliśmy pomiary przewodnictwa elektrycznego w warunkach równowagi termodynamicznej dla materiału Li₂CoSiO₄. Ponadto, po raz pierwszy zmierzaliśmy i rozróżniliśmy właściwości elektryczne dwóch odmian polimorficznych materiałów β-Li₂CoSiO₄ i γ-Li₂CoSiO₄. W ramach tych badań zmierzaliśmy przewodnictwo elektryczne Li₂CoSiO₄ oraz wyznaczyliśmy energię aktywacji przewodnictwa elektrycznego materiałów β-Li₂CoSiO₄ oraz γ-Li₂CoSiO₄.

Dodatkowo przeprowadziliśmy adaptację metody formowania kompozytów elektrodowych dla materiału Li₂CoSiO₄ oraz zbadaliśmy właściwości elektrochemiczne otrzymanych kompozytów. Na podstawie badań dotyczących właściwości strukturalnych i elektrochemicznych Li₂CoSiO₄ i C/Li₂CoSiO₄ przygotowujemy są dwa kolejne artykuły naukowe.

4. Podsumowanie

W wyniku badań przeprowadzonych w ramach przygotowania niniejszej pracy doktorskiej udało się osiągnąć wszystkie zamierzone w niej cele szczegółowe, a co za tym idzie także główny cel pracy, którym była:

Synteza, modyfikacja i charakteryzacja fizyko-chemiczna polikrzemianowych materiałów katodowych Li_2MSiO_4 (M = Mn, Co) dla nowej generacji ogniw litowych

Do najważniejszych efektów pracy należy zaliczyć:

- Opracowanie metody syntezy materiałów Li_2MSiO_4 (M = Mn, Co)
- Otrzymanie czystego, jednofazowego materiału $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$
- Optymalizacja syntezy materiału $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$
- Opracowanie nieustrukturalizowanej metody usuwania pierwotnej warstwy węglowej z materiałów C+ $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$
- Adaptacja i optymalizacja preparatyki nanokompozytów elektrodowych C/ $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$
- Otrzymanie nanokompozytu C/ $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ o optymalnym składzie i dobrych właściwościach elektrochemicznych
- Opracowanie i potwierdzenie modelu porządkowania warstwy węglowej w pracującym materiale katodowym (C/ LiFePO_4 , C/ $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$)
- Identyfikacja parametrów wpływających na amorfizację $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$
- Po raz pierwszy wyznaczenie współczynnika dyfuzji jonów litu dla krystalicznego i amorficznego $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$
- Korelacja zmian przewodnictwa w materiale $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ze stopniem amorfizacji
- Adaptacja metody zol-żel do otrzymywania czystego chemicznie materiału $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$
- Po raz pierwszy przeprowadzenie pomiarów przewodnictwa elektrycznego w warunkach równowagi termodynamicznej
- Po raz pierwszy rozróżnienie właściwości elektrycznych dwóch odmian polimorficznych materiałów $\beta\text{-Li}_2\text{CoSiO}_4$, $\gamma\text{-Li}_2\text{CoSiO}_4$
- Adaptacja i optymalizacja preparatyki nanokompozytów elektrodowych C/ $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$

Większość tych rezultatów badań wraz z wynikającymi z nich wnioskami opublikowano w dołączonych do pracy publikacjach naukowych. W przygotowaniu są kolejne trzy artykuły naukowe dotyczące:

- opracowania metody otrzymywania kompozytu C/ $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ i opis jego właściwości strukturalnych i elektrochemicznych
- badań elektrochemicznych i spektroskopowych materiałów $\beta\text{-Li}_2\text{CoSiO}_4$ oraz $\gamma\text{-Li}_2\text{CoSiO}_4$
- badań nad stabilnością materiałów $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, C/ $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ względem ciekłych elektrolitów o różnej kompozycji (roztwory soli: LiPF_6 , LiClO_4 , LiBOB i LTFSi w układach: EC/DMC, EC/DEC, TMS/EMC)