

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 245186 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439111**

(22) Data zgłoszenia: **2021.10.01**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.04.03 BUP 14/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.05.27 WUP 22/2024**

(51) MKP:

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(73) Uprawniony z patentu:

UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI, Kraków, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MONIKA BAKIERSKA, Suwałki, PL

MARCELINA KUBICKA, Czarna, PL

MARCIN MOLENDĄ, Kraków, PL

JAKUB BIELEWSKI, Kraków, PL

KRYSTIAN CHUDZIK, Jędrzejów, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Rafał Witek, Wrocław, PL

(54) Tytuł:

Materiał kompozytowy, sposób jego otrzymywania i zastosowanie

PL 245186 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest naprężony materiał kompozytowy bazujący na układzie kompozytowym aerożel węglowy CAG (ang. *carbon aerogel*)/tlenek litowo-tytanowy o strukturze spinelu ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO), sposób jego otrzymywania oraz zastosowanie. Otrzymywany zgodnie z wynalazkiem materiał kompozytowy może być stosowany w produkcji materiałów elektrodowych, w szczególności do wytwarzania ogniw litowo-jonowych.

Z amerykańskiego opisu patentowego US9520240 B2 znany jest kompozyt LTO/C, przy czym węgiel może stanowić aerożel węglowy. Kompozyt zawiera 80–90% LTO/C, 5–15% środka przewodzącego i 1–5% spoiwa. Sposób wytwarzania kompozytu LTO/węgiel obejmuje etapy przygotowania materiału, mieszania materiału metodą ultradźwiękową lub mechaniczną, suszenie mieszaniny w piecu lub metodą suszenia rozpyłowego, przeprowadzenie obróbki cieplnej wysuszonej mieszaniny w 700 do 900°C w atmosferze azotu lub argonu w celu wytworzenia granulek LTO i wprowadzenia dodatku na bazie węgla do wielu pustych przestrzeni w granulach LTO.

Z publikacji naukowej pt. „High rate performance of the carbon encapsulated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium ion battery” opublikowanej w *Results in Physics* 7 (2017) 810–812 znany jest materiał anodowy w postaci C/LTO, gdzie ilość węgla szacowana jest na 5%, charakteryzujący się wyższą pojemnością w porównaniu do czystego LTO nie zawierającego węgla.

Z publikacji naukowej pt. „Enhanced electrochemical performance of a LTO/N-doped graphene composite as an anode material for Li-ion batteries” opublikowanej w *Solid State Ion.* 2017, 311, 98–104 znany jest kompozyt LTO/grafen modyfikowany azotem charakteryzujący się lepszymi parametrami elektrochemicznymi w porównaniu do czystego LTO, jak również do kompozytu LTO/grafen.

Z publikacji naukowej pt. „High-rate-capability graphene oxide/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -composite anode for lithium-ion batteries” opublikowanej w *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017, 12, 2822–2835 znany jest kompozyt LTO/tlenek grafenu (GO) charakteryzujący się wyższą pojemnością i szybkością ładowania w porównaniu do czystego LTO. Ponadto kompozyt GO/LTO zachowywał większą początkową pojemność po 200 cyklach przy wysokiej szybkości w porównaniu do czystego LTO.

Materiały elektrodowe ujawnione dotychczas w stanie techniki charakteryzują się dobrym przewodnictwem i lepszą pojemnością właściwą w odniesieniu do czystego tlenku litowo-tytanowego LTO, jednakże nie wykazują odpowiedniej retencji (trwałości) pojemności. Ponadto podczas wytwarzania materiałów elektrodowych powstaje wiele faz ubocznych na granicach ziaren LTO, co w konsekwencji prowadzi do utraty pojemności właściwej, jak również powstawania odkształceń i naprężeń w strukturze LTO w procesie nadmiernego litowania. Dodatkowo w kompozytach węgiel/LTO problematyczne jest niedostateczne przyleganie spinelu LTO do powłok węglowych, a także ograniczenie przepuszczalności jonów litu (ograniczenie kanałów dyfuzji jonów i penetracji elektrolitu) w przypadku zwiększonej grubości kompozytu koniecznego do uzyskania odpowiednich właściwości mechanicznych. Kolejnym problemem w stanie techniki jest brak możliwości kontrolowania struktury oraz morfologii i właściwości elektrochemicznych wytwarzanych kompozytów. Ze względów strukturalnych (powstawanie odkształceń i naprężeń) istnieje również ograniczenie co do ilości litu wprowadzanego do LTO oraz ograniczona interkalacja jonów litu w strukturę węglową. Wiele istniejących materiałów anodowych charakteryzuje się również niską odwracalnością kulombowską i niską efektywnością pracy ogniw w warunkach wysoko-prądowych, co przyczynia się do zbyt szybkiej eksploatacji materiałów anodowych.

Nieoczekiwanie wyżej wskazane problemy techniczne zostały rozwiązane w niniejszym wynalazku.

Przedmiotem wynalazku jest materiał kompozytowy, charakteryzujący się tym, że składa się z matrycy tworzonej przez aerożel węglowy oraz rozproszonych w tej matrycy nanokrystalitów spinelu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, przy czym zawartość węgla w kompozycie wynosi 7–74% wagowych a zawartość nanokrystalitów spinelu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ w kompozycie wynosi 25–93% wagowych, przy czym powierzchnia właściwa kompozytu wynosi 44–426 m²/g, a objętość porów kompozytu wynosi 0,03–0,21 cm³/g, zaś średni rozmiar porów kompozytu wynosi 2–3 nm.

Korzystnie, materiał kompozytowy charakteryzuje się tym, że nanokrystality $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ posiadają rozmiar w zakresie 40–70 nm.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania materiału kompozytowego, charakteryzujący się tym, że wodną zawiesinę zawierającą $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ w ilości 5–75 wagowych oraz skrobie ziemniaczaną w ilości 25–95% wagowych poddaje się procesowi polikondensacji w temperaturze 60–90°C, a następnie otrzymany hydrożel poddaje się nie krócej niż 24 h procesowi starzenia, po czym

proceedzi się wymianę rozpuszczalnika z wykorzystaniem wodnego roztworu alkoholu, a następnie otrzymany alkożel suszy się, a wysuszony żel poddaje się pirolizie w temperaturze 600–900°C, przy czym pirolizę prowadzi się w warunkach gazu obojętnego lub w warunkach gazu redukującego.

Korzystnie, sposób charakteryzuje się tym, że polikondensację prowadzi się w temperaturze do 85°C.

Korzystnie, sposób charakteryzuje się tym, że polikondensację prowadzi się do momentu uzyskania żelu.

Korzystnie, sposób charakteryzuje się tym, że proces starzenia prowadzi się w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym.

Korzystnie, sposób charakteryzuje się tym, że proces wymiany rozpuszczalnika prowadzi się z wykorzystaniem wodnego roztworu alkoholu o stężeniu w zakresie 10–99,8%.

Korzystnie, sposób charakteryzuje się tym, że jako alkohol stosuje się alkohol wybrany z grupy obejmującej metanol, etanol, propanol bądź ich mieszaninę o dowolnym składzie.

Korzystnie, sposób charakteryzuje się tym, że jako gaz obojętny stosuje się gaz wybrany z grupy obejmującej azot, argon, hel bądź mieszaninę tych gazów o dowolnym składzie.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest zastosowanie naprężonego materiału kompozytowego według wynalazku określonego powyżej lub uzyskanego sposobem według wynalazku określonym powyżej do wytwarzania materiałów elektrodowych i ogniw litowo-jonowych.

LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) jest obiecującym materiałem, uważanym za możliwy zamiennik obecnie najpowszechniej stosowanych anod węglowych [1–5]. Posiada szereg zalet takich, jak doskonała stabilność, nietoksyczność czy stosunkowo niski koszt produkcji. Ponadto podczas interkalacji i deinterkalacji jonów litu w swoją strukturę praktycznie nie zachodzi zmiana jego objętości, co przekłada się na wysoką cykliczność pracy tego materiału bez utraty wydajności [6]. Jednakże z uwagi na fakt, iż tlenek litowo-tytanowy charakteryzuje się niskim przewodnictwem, nie może być stosowany w akumulatorach w czystej postaci. Kolejną wadą tego materiału jest dość niska pojemność właściwa. Gdy LTO jest ładowany w typowym zakresie potencjału tj. $\sim 1,0\text{--}2,5\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$, jony litu początkowo obecne w strukturze przemieszczają się z zajętych miejsc tetraedrycznych (8a) do miejsc oktaedrycznych (16c). Prowadzi to do całkowitego zajęcia miejsc 16c po naładowaniu i zwiększenia liczby wolnych miejsc w pozycjach 8a [7]. W tym stanie, materiał zawiera trzy dodatkowe jony litu tworząc fazę $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, co daje teoretyczną pojemność jedynie 175 mAh/g [8]. Aby poprawić niską przewodność elektryczną, LTO można pokryć materiałem przewodzącym, np. węglem [9], lub zastosować dodatki przewodzące podczas procesu preparatyki elektrod [10]. Z kolei niską pojemność LTO można zwiększyć poprzez rozszerzenie zakresu napięcia roboczego do wartości bliskich zeru vs. Li^+/Li . W ten sposób niezajęte miejsca 8a mogłyby zostać wykorzystane do przechowywania większej ilości jonów litu w strukturze LTO, zwiększając jego pojemność. Jednakże, może to prowadzić do pewnych komplikacji takich, jak powstanie fazy $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ na granicach ziaren LTO, co przekłada się na możliwość nieodwracalnej utraty pojemności [11]. Ponadto takie nadmierne litowanie może powodować odkształcenia i w konsekwencji naprężenia w strukturze [12], stwarzając obawy o możliwą utratę pojemności w czasie. Nasze badania nad materiałami węglowymi nieoczekiwanie wykazały, iż możliwe jest enkapsulowanie ("zamknięcie") ziaren spinelu LTO w ściśle przylegającej i przewodzącej matrycy aerożelu węglowego otrzymanego ze skrobi. W takim układzie kompozytowym, matryca aerożelu węglowego dzięki swoim właściwościom mechanicznym wywiera nacisk (ciśnienie) na krystality LTO podczas procesu nadmiarowego litowania ("przelitowania") w zakresie niskich potencjałów, co wpływa na ich stabilizację i umożliwia bardzo dobrą odwracalność procesu oraz zwiększenie pojemności. Odpowiednie właściwości mechaniczne wymagają zastosowania warstw osnowy węglowej o relatywnie większych grubościach niż w standardowych kompozytach elektrodowych, co może ograniczać ich przepuszczalność dla jonów litu. Nieoczekiwanie okazało się, że unikalna struktura porowata aerożelu węglowego zapewnia odpowiednią penetrację elektrolitu oraz niezbędne kanały dyfuzji dla jonów litu i tym samym nie ogranicza procesu elektrochemicznego. Materiał kompozytowy wytwarzany według wynalazku wykazuje znaczącą poprawę właściwości, co przekłada się na jego wysoki potencjał aplikacyjny. W swoich założeniach wynalazek może stać się alternatywą dla powszechnie stosowanych układów tj. LTO z dodatkiem węglowym typu Carbon Black [13]. Dodatkowo, proces preparatyki oparty na powszechnie dostępnych i odnawialnych surowcach jest prosty, stosunkowo tani, ekologiczny i łatwy w przeskalowaniu, czym wypełnia założenia technik zielonej chemii. Ponadto kompozycja mieszaniny stanowiącej prekursor matrycy węglowej pozwala na kontrolowanie struktury oraz morfologii i właściwości elektrochemicznych otrzymanego kompozytu. Metoda syntezy kompozytów CAG/LTO oparta jest na bazie preparatyki aerożeli węglowych, których prekursorem

węgla jest skrobia [14–18]. Kompozyty CAG/LTO otrzymywane są w wyniku polikondensacji zawiesiny odpowiedniej kompozycji skrobi w wodzie, z dodatkiem tlenku litowo-tytanowego, w temperaturze 60–90°C. Przygotowany hydrożel starzony jest w temperaturze pokojowej, po czym prowadzona jest wymiana rozpuszczalnika celem wygenerowania odpowiedniej struktury, zapewniającej pożądane właściwości morfologiczne kompozytu. Kolejno pre-kompozyt suszony jest pod ciśnieniem normalnym, a następnie poddawany procesowi kontrolowanej obróbki termicznej (pirolizy), w warunkach obojętnych, w temperaturze 600–900°C. W toku procesu pirolizy, podczas karbonizacji prekursora CAG dochodzi do zmniejszenia jego objętości, co w połączeniu z odpowiednią grubością wyjściową warstwy prekursora (jego ilością w stosunku do LTO), w efekcie prowadzi do wytworzenia kompresyjnej warstwy CAG wywierającej trwały nacisk (ciśnienie) na krystaliny LTO. Specyficzna morfologia prekursora CAG, nieoczekiwanie skutkuje wytworzeniem w procesie pirolizy unikalnej struktury porowatej matrycy kompresyjnej CAG, która zapewnia niezbędne kanały dyfuzji dla jonów litu, nawet dla relatywnie grubych warstw (kompozycja 10–50% C względem LTO). W swoich założeniach, materiał kompozytowy według wynalazku może być zastosowany jako materiał anodowy dla akumulatorów litowych (Li-ion). Uzyskane w opisywany sposób materiały kompozytowe charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami elektrochemicznymi oraz zwiększoną stabilnością strukturalną, co powinno poprawić parametry użytkowe akumulatorów litowych. Zastosowanie aerożelowej matrycy węglowej znacząco poprawia przewodnictwo materiału $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Z kolei rozszerzenie okna potencjału umożliwia wzrost pojemności nie tylko poprzez zwiększenie ilości litu wprowadzanego do LTO, ale także poprzez jednoczesne zaangażowanie materiału węglowego do interkalacji jonów litu w swoją strukturę. W rezultacie obserwuje się zwiększenie pojemności układu ze 175 mAh/g (pojemność teoretyczna LTO) [8] do około 250 mAh/g przy obciążeniu prądowym 1 C oraz do około 190 mAh/g, przy obciążeniu prądowym 10 C (dla kompozytu CAG/LTO, bez optymalizacji grubości warstwy elektrody). Ponadto materiały będące przedmiotem wynalazku charakteryzują się wysoką odwracalnością kulombowską, a także niezwykle efektywnością pracy ogniwa w warunkach wysoko-prądowych (możliwość przenoszenia obciążeń prądowych rzędu 20 C). Dodatkowo, podczas „przelitowania” (które, jak wspomniano, ma miejsce w szerokim zakresie potencjału) nie obserwuje się odkształceń w strukturze z uwagi na szczelne połączenie LTO z matrycą węglową i stabilizujący strukturę spinelu nacisk (ciśnienie) matrycy CAG. Dzięki temu materiały te pracują bardzo stabilnie i charakteryzują się wysoką cyklicznością – po ponad 1000 cyklach pracy wciąż osiągają pojemność ~ 200 mAh/g przy obciążeniu prądowym 5 C (brak utraty pojemności w takim czasie). Osiągnięcie takich parametrów jest niewątpliwie konkurencyjne, na tle innych materiałów kompozytowych bazujących na LTO [19–25]. Co istotne, próby zastosowania aerożelu węglowego jako typowego dodatku przewodzącego nie przyniosły takiego efektu.

Modyfikacja LTO, poprzez zastosowanie kompresyjnej matrycy CAG, której prekursorem jest węgiel pochodzenia bioorganicznego, pozwala na poprawę właściwości tlenku litowo-tytanowego o strukturze spinelu, co umożliwia jego efektywniejsze zastosowanie w akumulatorach litowych. Przewiduje się, że opracowany sposób może być zastosowany do wytworzenia w analogiczny sposób kompozytów CAG/Si, z zachowaniem analogicznego kompresyjnego mechanizmu oddziaływania na krystaliny/ziarna Si podczas procesu litowania/delitowania wpływający na zwiększenie stabilności układu i odwracalności procesu.

Zaletą naprężonego kompozytu według wynalazku w postaci CAG/LTO jest przede wszystkim ścisłe przyleganie (przyleganie kompresyjne) warstwy CAG do ziaren LTO, co umożliwia bardzo dobry dostęp jonów litu do LTO. Korzystnym jest również brak odkształceń struktury LTO bądź tworzenia się ubocznych, nieaktywnych faz, skutkujący brakiem spadku pojemności nawet po 1000 cyklach pracy ogniwa i poprawą przewodnictwa materiału LTO. Szczególną korzyścią niniejszego wynalazku jest zwiększenie pojemności układu z 175 mAh/g do 250 mAh/g przy obciążeniu prądowym 1 C, natomiast przy obciążeniu prądowym 10 C zwiększenie pojemności do 190 mAh/g, dzięki czemu wytworzony materiał kompozytowy CAG/LTO umożliwia efektywną pracę ogniwa w warunkach wysoko-prądowych (możliwość przenoszenia obciążeń prądowych rzędu 20 C). Dodatkową korzyścią wynikającą z przedmiotowego wynalazku jest wysoka stabilność pracy ogniwa, wysoka cykliczność i bardzo dobra odwracalność procesu.

Przykład 1

Parametry komercyjnie dostępnego $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) podane przez producenta (MTI Corporation):

- rozmiar ziaren: 0,2–34,0 μm ,
- przewodnictwo: $2 \cdot 10^{-5}$ S/cm,
- powierzchnia właściwa: 9,0–13,0 m^2/g ,
- gęstość $\geq 0,9$ m^2/g .

W celu otrzymania materiału kompozytowego CAG/LTO 5 przygotowano wodną zawiesinę komercyjnego proszku tlenku litowo-tytanowego $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO (producent MTI, >98%) i skrobi ziemniaczanej PS (Sigma Aldrich) o stosunku wagowym LTO:PS 5:95, w proporcji 10% wag. mieszaniny LTO i PS oraz 90% wag. wody destylowanej. Przygotowaną zawiesinę umieszczono następnie w łaźni olejowej i stale mieszając podgrzano do 85°C. Całość pozostawiono w łaźni na ok. 30 min od momentu skleikowania. Po upływie tego czasu otrzymany żol wyjęto z łaźni i poddano procesowi starzenia przez 24 h, pozostawiając go na powietrzu w temperaturze pokojowej. Po starzeniu uzyskany żel zalano roztworem etanolu (producent Borzęcin, 96% v/v) oraz odstawiono uszczelniając parafilmem na 5 dni w celu wymiany rozpuszczalnika. W procesie wymiany rozpuszczalnika można stosować dowolny alkohol wybrany z grupy obejmującej: metanol, etanol, propanol. Powstały alkożel suszono w suszarce przez 24 h w temperaturze 50°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Otrzymany po suszeniu aerożel organiczny poddano kolejno pirolizie w piecu rurowym przez 6 h w temperaturze 700°C (tempo narostu temperatury 2°C/min) i w atmosferze argonu (Air Products, 99,999%). Gaz obojętny w procesie pirolizy może stanowić argon, azot, hel bądź mieszaninę tych gazów o dowolnym składzie. Proces pirolizy może być prowadzony również w warunkach gazu redukującego. Po pirolizie kompozyt mający postać monolitu roztarto na proszek przy użyciu młynka agatowego.

Otrzymany kompozyt charakteryzował się zawartością węgla pierwiastkowego na poziomie 74% masy całego kompozytu, zaś LTO w kompozycie stanowiło 25%. Zawartość innych pierwiastków (wodoru oraz azotu) została wyznaczona na 1%. Rozmiar krystalitów LTO w kompozycie wyznaczony na podstawie równania Scherrera wyniósł 47 nm. Powierzchnia właściwa określona na podstawie pomiarów niskotemperaturowej sorpcji azotu N_2 -BET sięgała 425,4 m²/g, objętość porów 0,201 cm³/g, a średni rozmiar porów 2 nm.

Testy elektrochemiczne w zakresie 0,001–3,0 V wykazały, że otrzymany kompozyt charakteryzuje się pojemnością grawimetryczną: 281 mAh/g po 11 cyklach przy obciążeniu prądowym C/5, 208 mAh/g po 31 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 1 C, 78 mAh/g po 71 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 20 C oraz 224 mAh/g po 81 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 1 C.

Przykład 2

Materiał kompozytowy CAG/LTO 25 przygotowano analogicznie jak w przykładzie 1 przy czym stosunek wagowy mieszaniny wyjściowej LTO:PS wynosił 25:75. Otrzymany kompozyt charakteryzował się zawartością węgla pierwiastkowego na poziomie 31% masy całego kompozytu, zaś LTO w kompozycie stanowiło 69%. Zawartość innych pierwiastków (wodoru oraz azotu) była nieznaczna. Rozmiar krystalitów LTO w kompozycie wyznaczony na podstawie równania Scherrera wyniósł 43 nm. Powierzchnia właściwa określona na podstawie pomiarów niskotemperaturowej sorpcji azotu N_2 -BET sięgała 180,4 m²/g, objętość porów 0,107 cm³/g, a średni rozmiar porów 2 nm.

Testy elektrochemiczne w zakresie 0,001–3,0 V wykazały, że otrzymany kompozyt charakteryzuje się pojemnością grawimetryczną: 243 mAh/g po 11 cyklach przy obciążeniu prądowym C/5, 214 mAh/g po 31 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 1 C, 118 mAh/g po 71 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 20 C oraz 214 mAh/g po 81 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 1 C.

Przykład 3

Materiał kompozytowy CAG/LTO 50 przygotowano analogicznie jak w przykładzie 1 przy czym stosunek wagowy mieszaniny wyjściowej LTO:PS wynosił 50:50. Otrzymany kompozyt charakteryzował się zawartością węgla pierwiastkowego na poziomie 16% masy całego kompozytu, zaś LTO w kompozycie stanowiło 84%. Zawartość innych pierwiastków (wodoru oraz azotu) była nieznaczna. Rozmiar krystalitów LTO w kompozycie wyznaczony na podstawie równania Scherrera wyniósł 55 nm. Powierzchnia właściwa określona na podstawie pomiarów niskotemperaturowej sorpcji azotu N_2 -BET sięgała 107,5 m²/g, objętość porów 0,083 cm³/g, a średni rozmiar porów 3 nm.

Testy elektrochemiczne w zakresie 0,001–3,0 V wykazały, że otrzymany kompozyt charakteryzuje się pojemnością grawimetryczną: 264 mAh/g po 11 cyklach przy obciążeniu prądowym C/5, 240 mAh/g po 31 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 1 C, 157 mAh/g po 71 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 20 C oraz 244 mAh/g po 81 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 1 C.

Przykład 4

Materiał kompozytowy CAG/LTO 75 przygotowano analogicznie jak w przykładzie 1 przy czym stosunek wagowy mieszaniny wyjściowej LTO:PS wynosił 75:25. Otrzymany kompozyt charakteryzował się zawartością węgla pierwiastkowego na poziomie 7% masy całego kompozytu, zaś LTO w kompozycie stanowiło 93%. Zawartość innych pierwiastków (wodoru oraz azotu) była nieznaczna. Rozmiar

krystalitów LTO w kompozycie wyznaczony na podstawie równania Scherrera wyniósł 66 nm. Powierzchnia właściwa określona na podstawie pomiarów niskotemperaturowej sorpcji azotu N₂-BET sięgała 44,5 m²/g, objętość porów 0,031 cm³/g, a średni rozmiar porów 3 nm.

Testy elektrochemiczne w zakresie 0,001–3,0 V wykazały, że otrzymany kompozyt charakteryzuje się pojemnością grawimetryczną: 224 mAh/g po 11 cyklach przy obciążeniu prądowym C/5, 210 mAh/g po 31 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 1 C, 151 mAh/g po 71 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 20 C oraz 212 mAh/g po 81 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 1 C.

Przykład 5

Przygotowano materiał w postaci CAG/LTO stanowiący fizyczną mieszaninę komercyjnego proszku tlenku litowo-tytanowego Li₄Ti₅O₁₂, LTO (MTI, >98%) oraz aerożelu węglowego bazującego na skrobi ziemniaczanej PS (Sigma Aldrich) w stosunku wagowym 84:16 LTO:CAG.

Otrzymany kompozyt charakteryzował się zawartością węgla pierwiastkowego na poziomie 16% masy całego kompozytu, zaś LTO w kompozycie stanowiło 84%. Zawartość innych pierwiastków (wodoru oraz azotu) była nieznaczna. Powierzchnia właściwa określona na podstawie pomiarów niskotemperaturowej sorpcji azotu N₂-BET sięgała 84,8 m²/g, objętość porów 0,044 cm³/g, a średni rozmiar porów 2 nm. Testy elektrochemiczne w zakresie 0,001–3,0 V wykazały, że otrzymany kompozyt charakteryzuje się pojemnością grawimetryczną: 96 mAh/g po 11 cyklach przy obciążeniu prądowym C/5, 60 mAh/g po 31 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 1 C, 9 mAh/g po 71 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 20 C oraz 57 mAh/g po 81 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 1 C.

Przykład 6

Przygotowano materiał kompozytowy CB/LTO stanowiący fizyczną mieszaninę komercyjnego proszku tlenku litowo-tytanowego Li₄Ti₅O₁₂, LTO (MTI, >98%) oraz komercyjnego węglowego dodatku przewodzącego carbon black CB (Alfa Aesar, Super P® Conductive, 99+%, metals basis) w stosunku wagowym 84:16 LTO:CB. Otrzymany kompozyt charakteryzował się zawartością węgla pierwiastkowego na poziomie 16% masy całego kompozytu, zaś LTO w kompozycie stanowiło 84%. Zawartość innych pierwiastków (wodoru oraz azotu) była nieznaczna.

Testy elektrochemiczne w zakresie 0,001–3,0 V wykazały, że otrzymany kompozyt charakteryzuje się pojemnością grawimetryczną: 238 mAh/g po 11 cyklach przy obciążeniu prądowym C/5, 224 mAh/g po 31 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 1 C, 159 mAh/g po 71 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 20 C oraz 223 mAh/g po 81 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 1 C.

Przykład 7

Przygotowano materiał stanowiący jedynie czysty komercyjny proszek tlenku litowo-tytanowego Li₄Ti₅O₁₂, LTO (MTI, >98%).

Rozmiar krystalitów LTO wyznaczony na podstawie równania Scherrera wyniósł 70 nm. Powierzchnia właściwa określona na podstawie pomiarów niskotemperaturowej sorpcji azotu N₂-BET sięgała 8,5 m²/g, objętość porów 0,016 cm³/g, a średni rozmiar porów 8 nm.

Testy elektrochemiczne w zakresie 0,001–3,0 V wykazały, że otrzymany kompozyt charakteryzuje się pojemnością grawimetryczną: 73 mAh/g po 11 cyklach przy obciążeniu prądowym 5 C, 42 mAh/g po 31 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 1 C, 2 mAh/g po 71 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 20 C oraz 43 mAh/g po 81 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 1 C.

Przykład 8

Wytwarzanie elektrod z materiału uzyskanego według przykładów 1–7 i montaż ogniwa.

W celu preparatyki elektrod, uzyskane kompozyty według przykładów 1–7 zmieszano ze spoiwem (spoiwo polimerowe), który stanowił poli(fluorek winylidenu), PVDF (Sigma-Aldrich) w stosunku wagowym materiału kompozytowego do PVDF 9:1. Przygotowaną mieszaninę zawieszono następnie w N-Metylopirolidonie, NMP (Sigma Aldrich, ≤ 99,5%) oraz poddano homogenizacji w młynie kulowym z prędkością mieszania 750 rpm w czasie dwóch 2-minutowych cykli z 1-minutową przerwą pomiędzy nimi. Uzyskane gęstwy rozprowadzono na uprzednio oczyszczonych foliach miedzianych, stanowiących kolektory prądowe, przy użyciu noża na automatycznym stoliku do przygotowywania cienkich warstw. Naniesione na folie gęstwy poddano dalej suszeniu przez dobę w temperaturze 90°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Po suszeniu, z każdej folii wycięto krążki o średnicy 12 mm z naniesionym materiałem kompozytowym, które zostały użyte jako elektrody.

Ogniwa składane były w obudowach typu R-2032 (tzw. ogniwa monetowe) w komorze rękawicowej (UNILAB z cyrkulatorem, MBRAUN), w atmosferze beztlenowej oraz bezwodnej. Każde ogniwo

zawierało elektrodę referencyjną w postaci metalicznego litu, oddzieloną od badanej elektrody membraną polimerową Celgard 2325 złożoną z dwoma membranami z włókna szklanego Whatman GF/F. Elektrolit stanowił 1M roztwór soli LiPF_6 w mieszaninie węglanu etylenu EC i węglanu dietylu DEC w stosunku objętościowym 1:1, który został wprowadzony do ogniwa poprzez nasączenie nim zastosowanych separatorów.

Przykład porównawczy 1

Li Wang, Zonglin Zhang, Guangchuan Liang, Xiuqin Ou, Yingqiu Xu; *Synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite by a starch sol assisted method*, *Powder Technology*, 215-216, 2012, 79–84.

Do otrzymania kompozytów skrobiowych $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ zastosowano stechiometryczne ilości TiO_2 (anataz) i Li_2CO_3 (stosunek molowy $\text{Li} : \text{Ti} = 4,2 : 5$) oraz skrobię (skrobia : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} = 5; 7,5; 10; 12,5; 15\%$ wag.). Skrobię mieszało z odpowiednią ilością wody destylowanej (w cytowanym artykule nie sprecyzowano dokładnej objętości wody), a następnie ogrzewano w 80°C aż do uzyskania jednorodnego, przezroczystego zolu. Kolejno do powyższej zawiesiny, przez cały czas ogrzewając i mieszając układ dodawano mieszaninę TiO_2 i Li_2CO_3 , aż do momentu otrzymania białego żelu. Powstały produkt suszono w temperaturze 120°C , po czym poddano dwuetapowemu procesowi pirolizy w piecu rurowym w strumieniu azotu. W pierwszym etapie prekursor pirolizowano w temperaturze 600°C przez 4 h, a w etapie drugim w temperaturze 800°C przez 6 h. Otrzymany kompozyt $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ schłodzono do temperatury pokojowej i rozdrobniono.

Badane materiały $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ scharakteryzowano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), analizy termogravimetrycznej (TG), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) oraz testów ładowania/rozładowania (CELL TEST).

Dyfraktogramy otrzymanych kompozytów $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (z różnymi zawartościami skrobi) potwierdzają, że badane materiały mają strukturę krystaliczną spinelu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, a obecny dodatek węgla nie powoduje zmian w ich strukturze (niska zawartość węgla amorficznego).

W artykule nie wyznaczono średniej wielkości kryształitów ani stałej sieciowej. Za pomocą analizy termogravimetrycznej określono rzeczywistą zawartość węgla – kompozyty $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ o zawartości skrobi 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 i 15,0% mas. posiadają odpowiednio 1,03; 2,19; 3,21; 4,37 i 5,18% mas. węgla. Wraz ze wzrostem zawartości węgla, kolor badanych próbek był coraz ciemniejszy. Kompozyty $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ z niższą zawartością skrobi (5,0 i 7,5%) cechowały się „gładką” powierzchnią przy stosunkowo dużych rozmiarach ziaren. Z kolei kompozyty z wyższą zawartością skrobi (10,0; 12,5 i 15,0%) posiadały powierzchnię bardziej „chropowatą” przy jednocześnie mniejszych rozmiarach ziaren. Kompozyt $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ z 3,21% zawartością węgla posiadał średnią wielkość cząstek w zakresie 200–300 nm. Wraz ze wzrostem zawartości węgla w próbkach pojawiały się aglomeraty.

W celu przygotowania elektrod, materiał aktywny $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ mieszało z dodatkiem węglowym – czernią acetylenową i spoiwem – politetrafluoroetylenem (PTFE) w stosunku masowym 80:15:5. Ogniwa elektrochemiczne zmontowano w komorze rękawicowej w atmosferze argonu. Zastosowano czysty lit jako elektrodę referencyjną, mikroporowatą membranę polietylenową Celgard 2400 jako separator i 1M roztwór LiPF_6 w mieszaninie węglanu etylenu (EC) i węglanu dimetylu (DMC), w stosunku objętościowym 1:1 jako elektrolit. Ogniwa pozostawiono po złożeniu na co najmniej 5 godzin. Testy ładowania/rozładowania przeprowadzono w zakresie potencjału 1,0–2,5 V (vs. Li/Li^+), w temperaturze pokojowej, przy różnych obciążeniach prądowych: 0,2 C (C/5); 1 C; 2 C i 5 C. Pojemności rozładowania pod obciążeniem 0,2 C dla materiałów z zawartością węgla 1,03; 2,19; 3,21; 4,37 i 5,18% wynosiły odpowiednio: 155,6; 160,9; 168,5; 165,0 i 161,9 mAh/g. Najwyższą pojemność rozładowania osiągał kompozyt z zawartością węgla 3,21% (168,5 mAh/g). Wraz ze wzrostem natężenia prądu pojemność rozładowania dla tego kompozytu spadała od 168,5 (0,2 C) do 160,8 (1 C), 155,1 (2 C) i 141,8 mAh/g (5 C). Ponadto pod obciążeniem 1 C, po 25 cyklach pracy, jego pojemność zmalała z 159,8 do 157,2 mAh/g.

Przykład porównawczy 2

Z. Wang, G. Xie, L. Gao; *Electrochemical Characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ Anode Material Prepared by Starch-Sol-Assisted Rheological Phase Method for Li-Ion Battery*, *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012, 4545–4557.

Skrobię (3,0 g skrobi/0,02 mola $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$) mieszało z odpowiednią ilością dejonizowanej wody (w cytowanym artykule nie sprecyzowano dokładnej objętości wody). Otrzymaną mieszaninę ogrzewano w łaźni olejowej w temperaturze 110°C , aż do uzyskania przezroczystej zawiesiny. Kolejno kleik skrobiowy mieszało ze stechiometryczną ilością LiOH i TiO_2 (stosunek molowy $\text{Ti} : \text{Li} = 4,2 : 5$).

Gęstą zawieszinę przeniesiono do pieca rurowego i dogrzewano z szybkością $15^{\circ}/\text{min}$ do 850°C w atmosferze azotu, a następnie spiekano w tej temperaturze przez 4 h. Otrzymany kompozyt $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ schłodzono do temperatury pokojowej i scharakteryzowano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), analizy termogravimetrycznej (TG), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) oraz testów ładowania/rozładowania (CELL TEST).

Dyfraktogram otrzymanego kompozytu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ potwierdza, że posiada on strukturę krystaliczną spinelu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (grupa przestrzenna $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$), a obecny w nim dodatek węgla nie powoduje zmian w jego strukturze (niska zawartość węgla amorficznego). Średnia wielkość krystalitów obliczona na podstawie równania Scherrer'a wynosiła $400 \sim 600 \text{ nm}$, a stała sieciowa $8,359 \text{ \AA}$. Za pomocą analizy termogravimetrycznej wyznaczono rzeczywistą zawartość węgla tj. 5%. Otrzymany proszek był koloru szarego. Węgiel równomiernie pokrywał powierzchnię ziaren LTO tworząc warstwę o grubości 5 nm. Cząstki $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ miały stosunkowo niski stopień aglomeracji, a ich średnia wielkość wynosiła około 500 nm.

W celu przygotowania elektrod mieszało 84% mas. materiału aktywnego ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$), 10% mas. dodatku przewodzącego (super-P-Li carbon black) oraz spoiwo zawierające: 3% mas. CMC (sól sodowa karboksymetylocelulozy) i 3% mas. SBR (kautyzuk butadienowo-styrenowy) stosując dejonizowaną wodę jako rozpuszczalnik. Zawieszinę zdyspergowano, a następnie rozprowadzano równomiernie na folii aluminiowej. Tak otrzymane elektrody suszono pod próżnią w 100°C przez 24 h. Ogniwa monetowe zmontowano w komorze rękawicowej w atmosferze argonu. Zastosowano czysty lit jako elektrodę referencyjną, mikroporową membranę polietylenową Celgard 2320 jako separator i 1,3M roztwór LiPF_6 w mieszaninie węglanu etylenu (EC) i węglanu dimetylu (DMC), w stosunku masowym 1:3 jako elektrolit. Testy ładowania/rozładowania przeprowadzono w zakresie potencjału $1,0\text{--}2,0 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+), w temperaturze pokojowej, przy różnych natężeniach prądu. Przy obciążeniu 0,2C (C/5) początkowa pojemność rozładowania kompozytu wynosiła 171,5 mAh/g. Krzywe napięciowe charakteryzowało płaskie plateau wynoszące około 1,55 V (vs. Li/Li^+). Dla obciążenia 1 C początkowa pojemność rozładowania $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ wynosiła 168,6 mAh/g, zachowując 87% swojej wartości po 500 cyklach pracy. Z kolei dla obciążenia 20 C początkowa pojemność rozładowania to 110 mAh/g, przy czym nie zaobserwowano widocznego spadku pojemności w pierwszych 1000 cyklach (dopiero po 2000 cyklach materiał osiągnął 73% swojej pojemności początkowej).

Przykład porównawczy 3

P. Liu, Z.A. Zhang, J. Li, Y.Q. Lai; *Effects of carbon sources on electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite anode materials*, Journal of Central South University of Technology, 17(6), 2010, 1207-1210.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ i 2% mas. skrobi mieszało z odpowiednią ilością etanolu (w cytowanym artykule nie sprecyzowano dokładnej objętości i stężenia etanolu), po czym mielono w młynie przez 2 h. Następnie mieszaninę suszono w 120°C przez 8 h. Otrzymany proszek umieszczono w piecu rurowym spiekając go w temperaturze 800°C przez 6 h w atmosferze azotu. Kompozyt $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ schłodzono do temperatury pokojowej i scharakteryzowano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz testów ładowania/rozładowania (CELL TEST).

Dyfraktogram otrzymanego kompozytu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ potwierdza, że posiada on strukturę krystaliczną spinelu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ (grupa przestrzenna $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$), a obecny w nim dodatek węgla nie powoduje zmian w jego strukturze (niska zawartość węgla amorficznego). Średnia wielkość krystalitów i parametr sieci nie zostały wyznaczone. Rzeczywista zawartość węgla nie została określona. Otrzymany proszek miał kolor ciemno szary/czarny.

W celu przygotowania elektrod, materiał aktywny $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ mieszało z dodatkiem węglowym-carbon black i spoiwem- polifluorkiem winylidenu (PVDF) w stosunku masowym 80:10:10. Mieszaninę zmielono z użyciem N-metylo-2-pirolidonu (NMP) jako rozpuszczalnika. Zawieszinę rozprowadzano równomiernie na folii miedzianej. Tak otrzymane elektrody suszono pod próżnią w 120°C przez 24 h. Ogniwa monetowe zmontowano w komorze rękawicowej w atmosferze argonu. Zastosowano czysty lit jako elektrodę referencyjną, mikroporową membranę polietylenową Celgard 2400 jako separator i 1M roztwór LiPF_6 w mieszaninie węglanu etylenu (EC), węglanu dimetylu (DMC) i węglanu etylu-metylu (EMC) w stosunku masowym 1:1:1 jako elektrolit. Testy ładowania/rozładowania przeprowadzono w zakresie potencjału $0,8\text{--}2,5 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+), w temperaturze pokojowej. Krzywe napięciowe charakteryzowało płaskie plateau przy około 1,53–1,57 V (vs. Li/Li^+). Początkowa pojemność rozładowania $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ pod obciążeniem 0,1 C (C/10) wynosiła 159,0 mAh/g.

Przykład porównawczy 4

B. Prihandoko, A. Subhan, S. Priyono; *Electrochemical Behavior of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ under In Situ Process of Sintering and Surface Coating with Cassava Powder*, Advanced Materials Research, 789, 2013, 21–27.

LTO otrzymano metodą metalurgii proszków stosując jako surowce TiO_2 i $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Odmierzono stechiometryczne ilości (w cytowanym artykule nie sprecyzowano dokładnych mas), a następnie mieszaninę kalcynowano w temperaturze 700°C przez 1 h. Otrzymany materiał zmieszano z mąką z tapioki (jako źródło węgla) w stosunku 1:1 a następnie pirolizowano w atmosferze azotu. Proces obróbki termicznej prowadzono w temperaturach 800 i 850°C przez 1 godzinę. Otrzymane kompozyty $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ scharakteryzowano metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), skaningowej mikroskopii elektronowej ze zintegrowanym spektrometrem rentgenowskim z dyspersją energii (SEM-EDX) oraz woltamperometrii cyklicznej (CV).

Dyfraktogramy otrzymanych kompozytów $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ potwierdzają, że badane materiały mają strukturę krystaliczną spinelu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, a dodatek węgla obecny w kompozycie nie powoduje zmian w strukturze (niska zawartość węgla amorficznego). W próbce spiekanej w temperaturze 800°C pojawiło się zanieczyszczenie – faza anatazu pochodząca z surowca. W próbce z temperatury 850°C obecność TiO_2 była bardzo niewielka. Nie wyznaczono średniej wielkości krystalitów i parametru sieci. Na podstawie analizy EDX wyznaczono rzeczywistą zawartość węgla – 25,3 i 11,1% masowych odpowiednio dla materiałów spiekanych w temperaturze 800 i 850°C . Otrzymane proszki były koloru czarnego. Powłoka węglowa na powierzchni ziaren miała porowatą morfologię. W artykule nie zamieszczono informacji o sposobie przygotowania elektrody. Charakterystyka elektrochemiczna została wyznaczona na podstawie pomiarów woltamperometrii cyklicznej. Kompozyt $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ przygotowany podczas spiekania w temperaturze 850°C posiadał napięcie pracy 1,55 V i pojemność około 5 mAh/g.

Tabela 1. Wyniki badań dla materiałów z przykładów 1-7

Przykład	Próbka	Zawartość węgla [%]	Zawartość LTO [%]	Rozmiar krystalitów LTO [nm]	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Objętość porów [cm ³ /g]	Średni rozmiar porów [nm]	Pojemność właściwa vs. Li/Li ⁺ w zakresie potencjałów 0,001-3,0 V [mAh/g]			
								po 11 cyklach (C/5)	po 31 cyklach (C)	po 71 cyklach (20 C)	po 81 cyklach (1 C)
1	CAG/LTO 5 kompozyt	74	25	47	425,4	0,201	2	281	208	78	224
2	CAG/LTO 25 kompozyt	31	69	43	180,4	0,107	2	243	214	118	214
3	CAG/LTO 50 kompozyt	16	84	55	107,5	0,083	3	264	240	157	244
4	CAG/LTO 75 kompozyt	7	93	66	44,5	0,031	3	224	210	151	212
5	CAG/LTO mieszanina fizyczna	16	84	-	84,8	0,044	2	96	60	9	57
6	CB/LTO mieszanina fizyczna	16	84	-	-	-	-	238	224	159	223
7	LTO czysty materiał komercyjny	0	100	70	8,5	0,016	8	73	42	2	43

Tabela 2. Wyniki badań materiałów z przykładu porównawczego 1

Przykład	Próbka	Zawartość węgla [%]	Zawartość LTO [%]	Rozmiar krystalitów LTO/C [nm]	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Objętość porów [cm ³ /g]	Średni rozmiar porów [nm]	Pojemność właściwa vs. Li/Li ⁺ w zakresie potencjałów 1-2,5 V [mAh/g]			
								(0,2 C)	(1 C)	(2 C)	(5 C)
1	LTO/C 5	1,03	95	-	-	-	-	155,6	-	-	-
2	LTO/C 7,5	2,19	92,5	-	-	-	-	160,9	-	-	-
3	LTO/C 10	3,21	90	200-300	-	-	-	168,5	160,8	155,1	141,8
4	LTO/C 12,5	4,37	87,5	-	-	-	-	165,0	-	-	-
5	LTO/C 15	5,18	85	-	-	-	-	161,9	-	-	-

Tabela 3. Wyniki badań materiałów z przykładu porównawczego 2

Przykład	Próbka	Zawartość węgla [%]	Zawartość LTO [mol]	Rozmiar krystalitów LTO [nm]	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Objętość porów [cm ³ /g]	Średni rozmiar porów [nm]	Pojemność właściwa vs. Li/Li ⁺ w zakresie potencjałów 1-2,0 V [mAh/g]		
								(0,2 C)	(1 C)	(20 C)
1	LTO/C	5	0,02	400-600	-	-	-	171,5	168,6	110,0

Tabela 4. Wyniki badań materiałów z przykładu porównawczego 3

Przykład	Próbka	Zawartość węgla [%]	Zawartość LTO [%]	Rozmiar krystalitów LTO [nm]	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Objętość porów [cm ³ /g]	Średni rozmiar porów [nm]	Pojemność właściwa vs. Li/Li ⁺ w zakresie potencjałów 0,8-2,5 V [mAh/g] Początkowa pojemność rozładowania (0,1 C)
1	LTO/C 2% glukoza	-	98	-	-	-	-	154,3
2	LTO/C 2% sacharoza	-	98	-	-	-	-	158,6
3	LTO/C 2% skrobia	-	98	-	-	-	-	159,0

Tabela 5. Wyniki badań materiałów z przykładu porównawczego 4

Przykład	Próbka	Zawartość węgla [%]	Zawartość LTO [%]	Rozmiar krystalitów LTO [nm]	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Objętość porów [cm ³ /g]	Średni rozmiar porów [nm]	Pojemność właściwa [mAh/g]
1	LTO/C 50% (800 °C)	25,3	50	-	-	-	-	-
2	LTO/C 50% (850 °C)	11,1	50	-	-	-	-	5

Wykaz cytowanych w opisie publikacji literaturowych:

1. Cheng, Q.; Tang, S.; Liang, J.; Zhao, J.; Lan, Q.; Liu, C.; Cao, Y.C. High rate performance of the carbon encapsulated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ C for lithium ion battery. *Results Phys* 2017, 7, 810–812. doi:10.1016/j.rinp.2017.01.040.
2. Wang, C.; Wang, S.; Tang, L.; He, Y.B.; Gan, L.; Li, J.; Du, H.; Li, B.; Lin, Z.; Kang, F. A robust strategy for crafting monodisperse $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanospheres as superior rate anode for lithium ion batteries. *Nano Energy* 2016, 21, 133–144. doi: 10.1016/j.nanoen. 2016.01.005.
3. Tang, Y.; Yang, L.; Fang, S.; Qiu, Z. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ hollow microspheres assembled by nanosheets as an anode material for high-rate lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* 2009, 54, 6244–6249. doi: 10.1016/j.electacta.2009.05.092.
4. Gangaja, B.; Nair, S.; Santhanagopalan, D. Surface-Engineered $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanostructures for High-Power Li-Ion Batteries. *Nanomicro Lett.* 2020, 12, 1–11. doi : 10.1007/S40820-020-0366-X.
5. Wei, A.; Li, W.; Zhang, L.; Ren, B.; Bai, X.; Liu, Z. Enhanced electrochemical performance of a LTO/N-doped graphene composite as an anode material for Li-ion batteries. *Solid State Ion.* 2017, 311, 98–104. doi:10.1016/j.ssi.2017.09.017.
6. Zaghib, K.; Dontigny, M.; Guerfi, A.; Charest, P.; Rodrigues, I.; Mauger, A.; Julien, C.M. Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications. *J. Power Sources* 2011, 196, 3949–3954. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.093.
7. Sandhya, C.P.; John, B.; Gouri, C. Lithium titanate as anode material for lithium-ion cells: A review. *Ionics* 2014, 20, 601–620. doi:10.1007/s11581-014-1113-4.
8. Sun, X.; Radovanovic, P. v.; Cui, B. Advances in spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for lithium-ion batteries. *NewJ. Chem.* 2015, 39, 38–63. doi:10.1039/c4nj01390e.
9. Cheng, L.; Li, X.-L.; Liu, H.-J.; Xiong, H.-M.; Zhang, P.-W.; Xia, Y.-Y. Carbon-Coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a High Rate Electrode Material for Li-Ion Intercalation. *J. Electrochem. Soc.* 2007, 154, A692. doi: 10.1149/1.2736644.
10. Zhu, N.; Liu, W.; Xue, M.; Xie, Z.; Zhao, D.; Zhang, M.; Chen, J.; Cao, T. Graphene as a conductive additive to enhance the high-rate capabilities of electrospun $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* 2010, 55, 5813–5818. doi:10.1016/j.electacta.2010.05.029.
11. Ganapathy, S.; Wagemaker, M. Nanosize Storage Properties in Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Explained by Anisotropic Surface Lithium Insertion. *ACS Nano* 2012, 6, 8702–8712. doi: 10.1021/nn302278m.
12. Choi, Z.; Kramer, D.; Mönig, R. Correlation of stress and structural evolution in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – based electrodes for lithium ion batteries. *J. Power Sources* 2013, 240, 245–251. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.03.185.
13. Ge, H.; Li, N.; Li, D.; Dai, C.; Wang, D. Electrochemical characteristics of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ discharged to 0.01 V. *Electrochem. Commun.* 2008, 10, 719–722. doi: 10.1016/j.elecom.2008.02.026.
14. Bakierska, M.; Molenda, M.; Majda, D.; Dziembaj, R. Functional starch based carbon aerogels for energy applications. *Procedia Eng.* 2014, 98, 14–19. doi: 10.1016/j.proeng. 2014.12.481.
15. Bakierska, M.; Chojnacka, A.; Świątosławski, M.; Natkański, P.; Gajewska, M.; Rutkowska, M.; Molenda, M. Multifunctional carbon aerogels derived by sol-gel process of natural polysaccharides of different botanical origin. *Materials* 2017, 10, 1336. doi: 10.3390/ma 10111336.
16. Bakierska, M.; Lis, M.; Pacek, J.; Świątosławski, M.; Gajewska, M.; Tąta, A.; Proniewicz, E.; Molenda, M. Bio-derived carbon nanostructures for high-performance lithium-ion batteries. *Carbon* 2019, 145, 426–432. doi: 10.1016/j.carbon. 2019.01.051.
17. Kubicka, M.; Bakierska, M.; Chudzik, K.; Rutkowska, M.; Pacek, J.; Molenda, M. Electrochemical properties and structure evolution of starch-based carbon nanomaterials as Li-Ion anodes with regard to thermal treatment. *Polymers* 2019, 11, 16–23. doi: 10.3390/polym11091527.

18. M. Bakierska, M. Molenda, A. Chojnacka, M. Świętosławski, Zgłoszenie międzynarodowe w trybie PCT, Karbożelowe materiały anodowe i sposób ich wytwarzania /Carbogel anode materials and method for their preparation, PCT/IB2017/050591 (3.02.2017).
19. Zhu, G. N.; Du, Y. J.; Wang, Y. G.; Yu, A. S.; Xia, Y. Y. Electrochemical profile of lithium titanate/hard carbon composite as anode material for Li-ion batteries. *J. Electroanal. Chem.*, 2013, 688, 86–92. doi: 10.1016/j.jelechem.2012.07.035.
20. Li, W., Wei, A., Li, X., Zhang, L., Wang, H., Ge, W., & Liu, Z. High-rate-capability graphene oxide/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -composite anode for lithium-ion batteries. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2017, 12, 2822–2835. doi: 10.20964/2017.04.32.
21. Hu, M.; Jiang, Y.; Yan, M. High rate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - Fe_2O_3 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - CuO composite anodes for advanced lithium ion batteries. *J. Alloys Compd.* 2014, 603, 202–206. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.03.085.
22. Wang, Z.; Chen, G.; Xu, J.; Lv, Z.; Yang, W. Synthesis and electrochemical performances of $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{12}/\text{C}$ as anode material for lithium-ion batteries. *J. Phys. Chem. Solids* 2011, 72, 773–778. doi:10.1016/j.jpccs.2011.03.013.
23. Bhatti, H.S.; Anjum, D.H.; Ullah, S.; Ahmed, B.; Habib, A.; Karim, A.; Hasanain, S.K. Electrochemical Characteristics and Li^+ Ion Intercalation Kinetics of Dual-Phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$ Composite in the Voltage Range 0–3 V. *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 9553–9561. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b12114.
24. Zhao, B.; Ran, R.; Liu, M.; Shao, Z. A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives. *Mater. Sci. Eng. R* 2015, 98, 1–71. doi:10.1016/j.mser.2015.10.001.
25. Chen, C; Agrawal, R.; Wang C. High Performance $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Si}$ Composite Anodes for Li-Ion Batteries. *Nanomaterials* 2015, 5, 1469–1480. doi: 10.3390/nano5031469.

Zastrzeżenia patentowe

1. Materiał kompozytowy, **znamienny tym**, że składa się z matrycy tworzonej przez aerożel węglowy oraz rozproszonych w tej matrycy na nokrystalitów spinelu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, przy czym zawartość węgla w kompozycie wynosi 7–74% wagowych a zawartość nanokrystalitów spinelu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ w kompozycie wynosi 25–93% wagowych, przy czym powierzchnia właściwa kompozytu wynosi 44–426 m^2/g , a objętość porów kompozytu wynosi 0,03–0,21 cm^3/g , zaś średni rozmiar porów kompozytu wynosi 2–3 nm.
2. Materiał kompozytowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nanokrystality $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ posiadają rozmiar w zakresie 40–70 nm.
3. Sposób otrzymywania materiału kompozytowego, **znamienny tym**, że wodną zawiesinę zawierającą $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ w ilości 5–75% wagowych oraz skrobie ziemniaczaną w ilości 25–95% wagowych poddaje się procesowi polikondensacji w temperaturze 60–90°C, a następnie otrzymany hydrożel poddaje się nie krócej niż 24 h procesowi starzenia, po czym prowadzi się wymianę rozpuszczalnika z wykorzystaniem wodnego roztworu alkoholu, a następnie otrzymany alkożel suszy się, a wysuszony żel poddaje się pirolizie w temperaturze 600–900°C, przy czym pirolizę prowadzi się w warunkach gazu obojętnego lub w warunkach gazu redukującego.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że polikondensację prowadzi się korzystnie w temperaturze do 85°C.
5. Sposób według zastrz. 3 i/albo 4, **znamienny tym**, że polikondensację prowadzi się do momentu uzyskania żelu.
6. Sposób według zastrz. 3 i/albo 6, **znamienny tym**, że proces starzenia prowadzi się w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym.
7. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że proces wymiany rozpuszczalnika prowadzi się z wykorzystaniem wodnego roztworu alkoholu o stężeniu w zakresie 10–99,8%.
8. Sposób według zastrz. 3 i/albo 7, **znamienny tym**, że jako alkohol stosuje się alkohol wybrany z grupy obejmującej metanol, etanol, propanol bądź ich mieszaninę o dowolnym składzie.

9. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako gaz obojętny stosuje się gaz wybrany z grupy obejmującej azot, argon, hel bądź mieszaninę tych gazów o dowolnym składzie.
10. Zastosowanie naprężonego materiału kompozytowego określonego w zastrz. 1–2 i uzyskanego według sposobu określonego w zastrz. 3–9 do wytwarzania materiałów elektrodowych i ogniw litowo-jonowych.