

اثر نوع سوخت مورد استفاده بر سنتز نانوذرات $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ به روش احتراق محلولی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

یاسمن شیرازی مقدم، سمیه اعلم الهدی *، سید مرتضی مسعود پناه

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

* alamolhoda@iust.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش نانوذرات $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ که به عنوان ماده مورد استفاده در کاتد باتری‌های لیتیمی شناخته می‌شوند، به روش سنتز احتراق محلولی برای نخستین بار توسط سوخت CTAB و همچنین مخلوط سوخت های "گلاسین و CTAB " و "سیتریک اسید و CTAB " در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده برابر $0.5/0.5$ ، سنتز شدن و تأثیر نوع سوخت مورد استفاده بر خواص ریزساختاری و خواص الکتروشیمیایی باتری‌های حاصل از پودرهای سنتز شده بررسی شد. نتایج حاصل از آزمون آنالیز گرمایی بیانگر افزایش شدت احتراق ۷٪ مورد نظر در حضور سوخت‌های گلاسین و سیتریک اسید بوده است. همچنین نتایج حاصل از پراش پرتوایکس پودرهای سنتز شده به وسیله مخلوط سوخت های "سیتریک اسید و CTAB "، و "گلاسین و CTAB " تشكیل فاز $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ بدون حضور ناخالصی هارا تایید می‌کنند و نمایانگر بهبود بلورینگی پودرهای مقایسه با پودرهای سنتز شده به وسیله CTAB است. نتایج حاصل از تست BET نشان می‌دهد که به دلیل آزادسازی گازها در حین فرآیند احتراق ذرات سنتز شده با مخلوط سوخت گلاسین و CTAB دارای بیشترین مساحت سطح ویژه برابر $400 \text{ m}^2/\text{g}$ هستند همچنین مساحت سطح ویژه پودرهای سنتز شده با مخلوط سوخت‌های CTAB و سیتریک اسید برابر $269 \text{ m}^2/\text{g}$ است که بیشتر از پودرهای تولید شده با سوخت CTAB به تنهایی است به طور کلی استفاده از مخلوط سوخت‌ها باعث افزایش سطح ویژه می‌شود. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمایانگر ذراتی ریزدانه با مورفولوژی کروی هستند و با استفاده از مخلوط سوخت‌ها اندازه ذرات از 15 nm به 10 nm و 11 nm متراکم شده است. در نهایت با بررسی خواص الکتروشیمیایی باتری‌های حاصل مشاهده شد که باتری‌های حاصل از پودرهای سنتز شده به وسیله مخلوط سوخت‌های سیتریک اسید و CTAB ، دارای بیشترین ظرفیت دشارژ برابر 125 mAh/g بودند چرا که دارای مساحت سطح ویژه بزرگ و پارامتر شبکه کوچکی برابر $7/1671 \text{ \AA}$ هستند.

اطلاعات مقاله:

دربافت: ۱۲ خرداد ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۴ تیر ۱۳۹۹

کلید واژه:

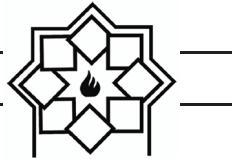
باتری لیتیم-یون؛ ماده کاتدی؛ سنتز احتراق محلولی؛ ترکیب $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ خواص الکتروشیمیایی.

برطرف کردن نیازش به انرژی بوده است. به طور کلی

سوخت‌های فسیلی، منبع اصلی تأمین تقاضای جهانیان

همواره بشر به دنبال یافتن منابع جدید و قدرتمند، برای

۱- مقدمه



شده است که به دلیل نوع ساختار اسپینلی و حضور نیکل و منگنز استفاده از آن از نظر بهبود خواص الکتروشیمیایی در برابر مواد کاتدی مورد استفاده در صنعت امروز، همچون پایداری ظرفیت و صرفه اقتصادی و دوستی با محیط‌زیست قابل توجیه است [۱]؛ این ترکیب را می‌توان از طریق دودسته روش کلی سنتز شیمیایی تر و سنتز حالت جامد تولید کرد [۲-۵]. یکی از روش‌های تولید مواد با درجه خلوص بالا مخصوصاً در مقیاس نانو، روش احتراق محلولی است. به طور کلی روش‌های احتراقی بر یک اصل استوار هستند و آن واکنش خودبه‌خودی است که بعد از گرفتن گرمای اولیه آغاز می‌شود. گرمای مورد نیاز جهت انجام فرآیند احتراق توسط سوخت تامین می‌شود که نقش کلیدی در تعیین ریز ساختار ماده دارد [۶]. استفاده از روش سنتز احتراق محلولی علاوه بر سهولت، موجب صرفه‌جویی در هزینه‌های تمام‌شده تولید یک باتری نیز می‌شود، چرا که عموماً نیترات‌های استفاده شده به عنوان پیش ماده موردنیاز در این روش، ارزان قیمت هستند. تاکنون از سوخت‌های متعددی همچون اوره، پلی وینیل الکل، آکرلیک اسید، گلاسین، مخلوط گلاسین و سیتریک اسید، مخلوط اوره و سیتریک اسید و CTAB^۱، برای سنتز احتراقی اسپینل‌های مواد کاتدی استفاده شده است [۷-۱۴]. CTAB به عنوان یک ماده فعال کاتیونی جهت استفاده در سنتز مواد معدنی با اندازه و شکل کنترل شده به کار می‌رود [۱۵، ۱۶]. همچنین از CTAB در سنتز احتراق محلولی ترکیبات $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, NiFe_2O_4 , Co_3O_4 , CuO و BiVO_4 استفاده شده است [۱۵-۱۹]. مولکول‌های CTAB با جذب شدن بر روی سطح ذره و پایین آوردن انرژی

برای انرژی محسوب می‌شوند اما به دلیل آن که استفاده از این نوع سوخت‌ها سبب افزایش غلظت گاز گلخانه‌ای دی‌اکسید کربن (CO_2) در اتمسفر می‌گردد، مشکلات زیست‌محیطی بسیاری، از جمله مسئله مهم گرمایش جهانی، متوجه اکوسیستم شده است. از همین رو امروزه تلاش‌هایی در راستای کاهش استفاده از سوخت‌های فسیلی و استفاده از سایر منابع تولید انرژی که مضرات استفاده از آن‌ها کمتر از سوخت‌های فسیلی باشد، در حال انجام است. انرژی الکتریکی یکی از انواع انرژی است که همواره با پیشرفت جوامع نیاز بشر به آن بیشتر شده است این در حالی است که سوخت‌های فسیلی به عنوان منبع اصلی تأمین انرژی تا چندین دهه آینده رو به اتمام هستند؛ بنابراین استفاده از منابع تأمین انرژی تجدید پذیر و ذخیره سازی این نوع انرژی‌ها ضروری است. یکی از راه‌های ذخیره‌سازی انرژی استفاده از دستگاه‌های الکتروشیمیایی نظیر باتری است.

باتری‌های لیتیم یون یکی از انواع باتری‌های ثانویه هستند. مواد اصلی مورداد استفاده در باتری‌های لیتیم یون، الکتروولیت و الکترودهای آن شامل آند و کاتد هستند. در حقیقت مواد کاتدی نقش اصلی را در تعیین عملکرد این نوع باتری‌ها ایفا می‌کنند. تا کنون ترکیبات متعددی جهت استفاده در کاتد معرفی شده‌اند. بنابراین معرفی ترکیبی با بهترین خواص الکتروشیمیایی، نظیر ظرفیت بالا، پایداری ظرفیت قابل قبول، دانسیته انرژی بالا و عوامل دیگری چون سهولت سنتز، صرفه اقتصادی، دوستی با محیط‌زیست و غیره انتخاب نهایی ترکیب کاتدی را با چالش رو برو می‌کند. ترکیب $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ به عنوان ماده کاتدی معرفی

^۱ Cetyltrimethylammonium Bromide



ترکیبات ذکر شده در ۱۰۰ سی سی آب مقطر حل شده و محلول حاصل بر روی هیتر قرار گرفت تا محلول یکنواختی حاصل شود، آب درون محلول تبخیر گردد و در نهایت محلولی ژل مانند تشکیل گردد. سپس ژل حاصل درون ماهی تابه‌ای که بر روی حرارت مستقیم قرار داشت و تا دمای اندازه گیری شده برابر ۲۵۰ درجه سانتی گراد تحت حرارت بود، ریخته شد و درنتیجه آن عملیات احتراق انجام گردید. پس از به اتمام رسیدن عملیات احتراق پودرهای حاصل وزن شده و توسط هاون دستی به ذرات پودری ریز تبدیل و درنهایت جمع آوری شدند. بهمنظور آگاهی از میزان تشکیل ترکیب موردنظر و بررسی وجود فازهای ناخالصی احتمالی از آزمون پراش پرتوایکس با دستگاه پراش پرتوایکس (DRON-8) (Bourevestnik) با پرتو Cu-K α و طول موجی برابر \AA ۱/۵۴ مجهز به مونوکروماتور گرافیتی، ساخت کشور روسیه) بین ۱۰ تا ۸۰ درجه استفاده شد. این تکنیک بر اساس قانون برآگی عمل می‌کند بدین صورت که مواد توسط اشعه ایکس در زوایای مختلف بمباران شده و درنهایت شدت پرتو تفرق یافته از نمونه هدف اندازه گیری می‌شود. اندازه بلورک توسط رابطه شرر (رابطه (۱) با استفاده از پهنای پیک پراشی (۱۱۱) محاسبه شد. به علاوه، الگوهای پراش پرتوایکس تحت آنالیز رایتلود با استفاده از برنامه MAUD برای تعیین پارامتر شبکه ای قرار گرفتند. پس از آنکه پودرهای حاصل از هر عملیات تحت آزمون پراش پرتوایکس قرار گرفتند و نتایج موجود بررسی شدند، نمونه‌های حاصل بهمنظور حذف مواد فرار موجود در پودر و سوختن کربن اضافه به مدت سه ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد در اتمسفر هوا درون کوره مافلی قرار گرفتند و کلسینه شدند و مجدداً تحت آزمون پراش ایکس قرار گرفتند.

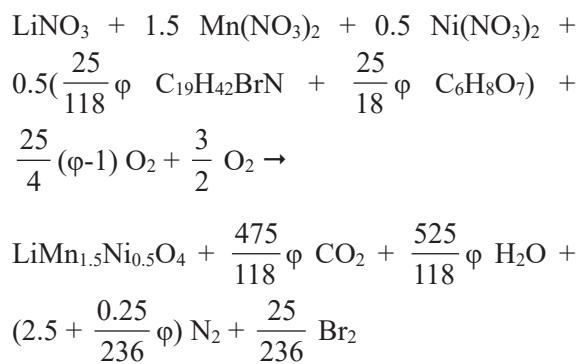
سطحی، نقش کلیدی را در تعیین شکل و اندازه ذره بازی می‌کنند [۲۰، ۱۹]. سوختهای فعال تر نظیر گلایسین به دلیل شدت احتراق بیشتر سبب تولید پودرهایی با خواص میکرو ساختاری ضعیف تر از جمله آگلومراسیون ذرات، کاهش مساحت سطح ویژه، افزایش اندازه ذرات و ... می‌شوند. اما سوخت CTAB به علت داشتن زنجیره مولکولی بلند و سرعت تجزیه آهسته تر سبب کنترل شدت واکنش می‌شود. تاکنون از سوخت CTAB برای سنتز احتراقی نانوذرات LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ استفاده نشده است. در این پژوهش نانوذرات LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ به روش سنتز احتراقی با نیترات‌های فلزی به عنوان اکسیدکننده و به کمک سوخت CTAB و همچنین برای اولین بار با استفاده از ترکیب سوختهای فعال تری همچون گلایسین با CTAB ترکیب سیتریک اسید با CTAB به منظور افزایش شدت احتراق و کاهش هزینه‌های تولید پودر، در نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۵ سنتز شدند و خواص ساختاری، میکرو ساختاری و الکتروشیمیایی با تری‌های حاصل از پودرهای سنتز شده نظیر ظرفیت، چرخه پذیری، پایداری ظرفیت و امپدانس آن به منظور معرفی بهترین ترکیب سوختی، بررسی شدند.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه نیتراتی شامل Mn(NO₃)₂.6H₂O، LiNO₃، Ni(NO₃)₂.6H₂O به عنوان پیش سازه و سوختهای ترکیب گلایسین و CTAB، ترکیب سیتریک اسید و CTAB به نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۵ برای سنتز احتراق محلولی ترکیب LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ استفاده شدند.



- واکنش سری آزمایش سوم با استفاده از مخلوط سیتریک اسید و CTAB:



به منظور بررسی خواص گرمایی و تعیین دمای تجزیه و واکنش احتراقی و تعیین درصد کاهش حجم نمونه در هر فرآیند، ژل حاصل از ترکیب مواد اولیه، به مدت دوازده ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد در خشک کن، خشک شده و در نهایت ژل خشک شده حاصل تحت آنالیزهای STA BäHR 503 با دستگاه DTA/TGA قرار گرفته و با نرخ گرمایش ۵ درجه سانتی گراد بر دقيقه از دمای اتاق تا دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد در اتمسفر هوا حرارت دیدند و سپس نتایج حاصل بررسی شدند.

پودرهای حاصل از احتراق به وسیله ترکیب‌های متفاوت سوختی در هر دو مرحله قبل از کلسینه شدن و بعداز آن، به منظور بررسی مورفولوژی، تحت آنالیز به وسیله FESEM-Tescan-Model گرفته و از تصاویر حاصل اندازه ذره به وسیله نرم افزار Image J در هر مرحله اندازه گیری شد.

یکی از پارامترهای بسیار مؤثر در تعیین خواص کاتد باتری سطح ویژه است که به همین منظور پودرهای کلسینه شده حاصل از مرحله قبل تحت آنالیز BET به وسیله دستگاه

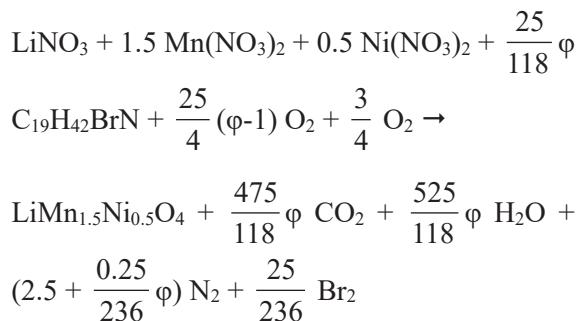
همچنین در هر مرحله از بررسی نتایج آزمون پراش اشعه ایکس، اندازه بلورک و پارامتر شبکه نیز اندازه گیری شدند.

$$D = \frac{K\pi}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

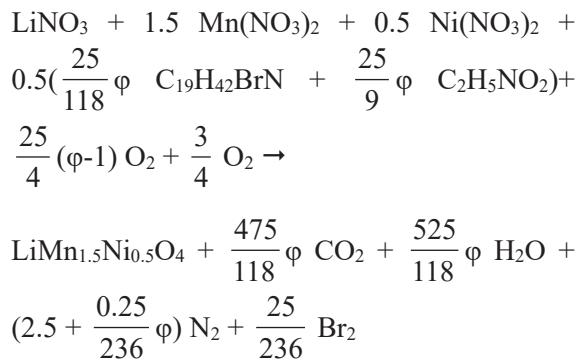
(که در آن D اندازه بلورک، K فاکتور شکل، λ پهنای پیک در نصف ارتفاع، θ مکان پیک روی محور افقی الگوی پراش است).

در زیر واکنش‌های صورت گرفته در هر مرحله از احتراق با انواع سوخت‌های گلاسین، CTAB، مخلوط گلاسین و CTAB و مخلوط سیتریک اسید و CTAB، با محاسبه عدد اکسایش و کاهش هر کدام از ترکیبات شرکت کننده در واکنش نوشته شده‌اند.

- واکنش سری آزمایش اول با استفاده از CTAB:



- واکنش سری آزمایش دوم با استفاده از مخلوط گلاسین و CTAB:





به منظور جلوگیری از اتصال کاتد و آند با یکدیگر و از قرصی به قطر ۱۲ میلی‌متر از فلز لیتیم به عنوان آند استفاده شد. باتری تحت آزمون سنجش ظرفیت به وسیله دستگاه تست باتری قرار گرفت و در نسبت‌های ظرفیتی متفاوت ظرفیت آن اندازه‌گیری شد و با توجه به این‌که باتری‌های ساخته شده با کاتد‌هایی از جنس پودر $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ با سوخت‌های متفاوت هستند ظرفیت‌های متفاوت حاصل با یکدیگر مقایسه شدند.

چرخه پذیری باتری به وسیله دستگاه Neware SV 10 mA مورد بررسی قرار داده شد. باتری در نرخ‌های C مختلف ($1\text{C}=170 \text{ mA/g}$) تحت شارژ و دشارژ قرار گرفت. تست مقاومت به وسیله دستگاه Origamaster PGE-18 در بازه‌ی فرکانس ۱۰ میلی‌هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز با ولتاژ مدارباز تا ۵ ولت، انجام شد تا نمودار نایکوئیست Z حاصل شود؛ و از طریق آن مقاومت اجزای مختلف محاسبه شود و مقاومت حاصل از نسبت‌های سوختی متفاوت با یکدیگر مقایسه شدند.

۳- نتایج و بحث

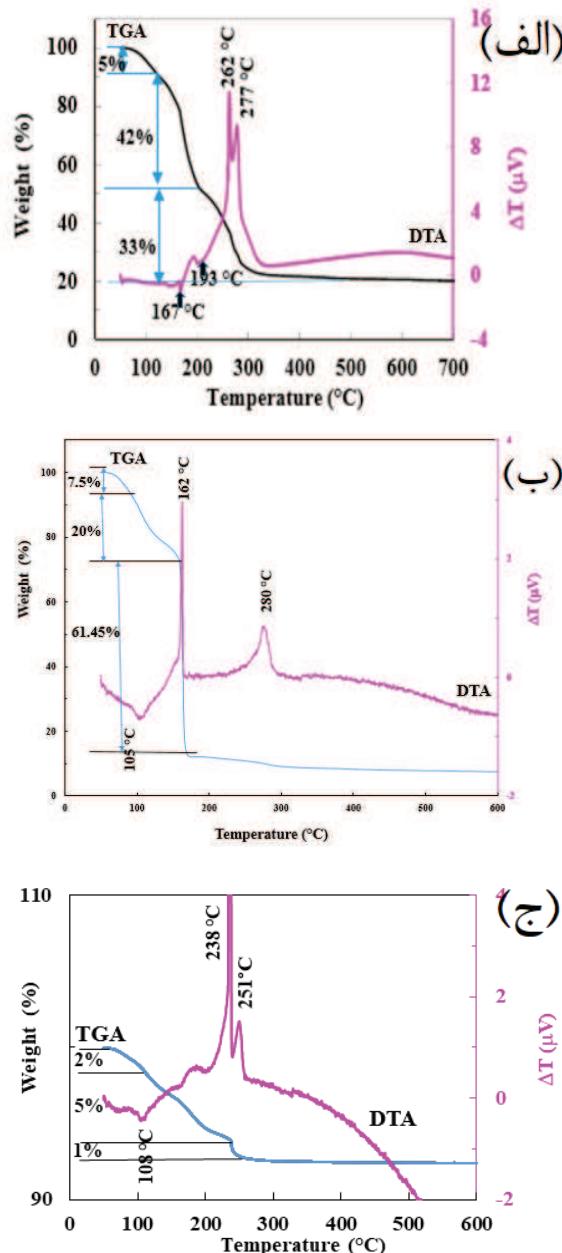
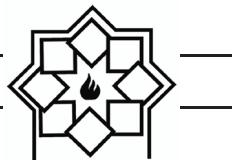
۱-۱- نتیجه آزمون گرمایی (DTA/TGA)

نتیجه آنالیز گرمایی انجام شده بر روی ژل خشک شده به همراه سوخت CTAB با نسبت سوختی برابر $\varphi=0.5$ در شکل ۱ (الف) نشان داده شده است. تبخیر آب جذب شده فیزیکی و واکنش آبزدایی ژل منجر به کاهش وزن آهسته در حدود ۵ درصد در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد شده است. پیک CTAB گرمایی در ۱۶۷ درجه سانتی‌گراد را می‌توان به ذوب

PHSCHINA-PHS1020 قرار گرفتند و نتایج آن بررسی و ثبت شدند. به منظور تعیین مساحت سطح ویژه از تکنیک جذب-واجدب توسط گاز نیتروژن استفاده شد. برای آماده‌سازی پیش از انجام آزمون نمونه‌های موردنظر به مدت ۵ ساعت در دمای 250°C گاز زدایی شدند.

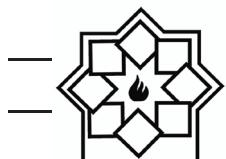
برای تولید قرص‌های کاتدی دوغایی از پودر $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ سنتز شده و کلسینه شده (۷۰ درصد)، کربن سیاه (۱۰ درصد) و چسب پلیمری پلی‌وینیل فلوراید (PVDF) (۲۰ درصد)، حل شده در حلال آن-متیل دو-پیرولیدون (NMP) مورد استفاده قرار گرفت. سپس دوغاب Gelon Dr blade Coater حاصل در دستگاه پوشش TOB-VFC-150، بر روی صفحه‌ای از فویل آلومینیومی ریخته شده و بعد از انجام عملیات پوشش دهی تحت خلاء، ورق آلومینیومی درون کوره مافلی به مدت سه ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا خشک شده و پوشش نسبتاً یکدستی حاصل شود. پس از آن پوشش تحت نیروی برابر ۲۰۰۰ ksi قرار گرفته و به وسیله دستگاه پرس Gelon 100pcs Cr 2032 CASE به وسیله دستگاه پانچ Gelone Punching Machine GN-T-0 در ابعاد ۱۰ میلی‌متر حاصل شد که درواقع کاتد باتری سکه‌ای را تشکیل می‌دهند.

به منظور سرهم کردن باتری سکه‌ای از دستگاه تحت خلاء گلاو باکس XIAMEN TOB-XY120-RGB استفاده شد. قرص‌های کاتدی تولید شده درون قطب مثبت باتری قرار گرفته و محلول یک مولار LiPF_6 در اتیلن کربنات و دی متیل کربنات به نسبت یک به یک به عنوان الکتروولیت مورد استفاده قرار گرفت. از لایه‌ی پلیمری پلی‌پروپیلن

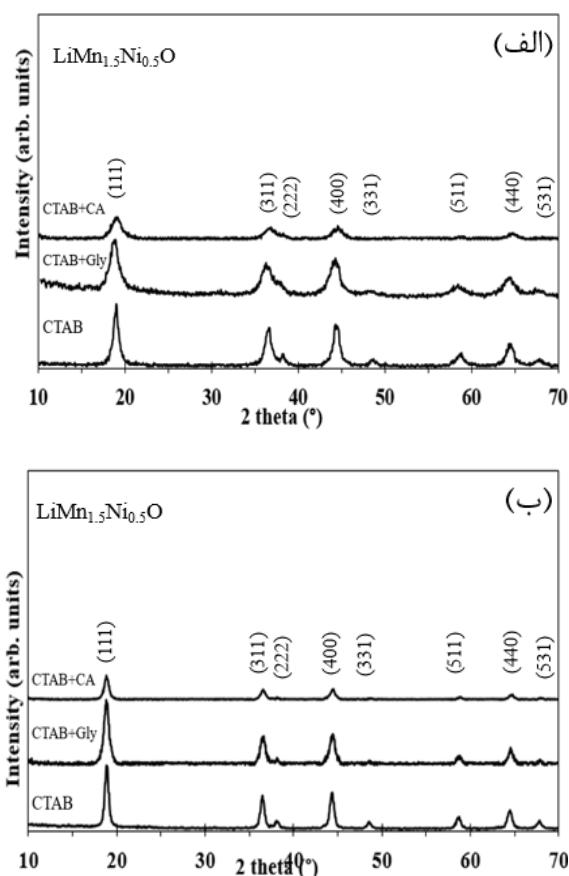


شکل ۱- نمودارهای آنالیز گرمایی (DTA/TGA) ژل خشک شده محلول شامل: (الف) سوخت CTAB، (ب) CTAB مخلوط سوخت های گلایسین و CTAB و (ج) مخلوط سوخت های سیتریک اسید و CTAB با نسبت سوختی ۵/۰ در اتمسفر هوا.

مرتبط دانست [۲۲]. پیک گرمایی موجود در دمای ۱۹۳ درجه سانتی گراد را می توان به تجزیه CTAB مرتب دانست که منجر به ۴۲ درصد کاهش وزن در نمونه شده است. کاهش ۳۳ درصدی وزن نمونه با پیک های موجود در دماهای ۲۶۲ و ۲۷۷ درجه سانتی گراد را نیز می توان درنتیجه تجزیه نیترات ها و CTAB (گرمایی) و واکنش احتراقی گازهای مشتعل شونده همچون CO , NH_3 , NO_x و ... (گرماز) که درواقع گرمایی موردنیاز برای تشکیل ساختار اسپینل را تأمین می کند، دانست [۱۹]. وجود پیک های گرماز در این دو دما نمایانگر غلبه واکنش های گرماز با واکنش های گرمایی است. تجزیه آهسته و گرمایی CTAB سبب کاهش شدت واکنش احتراق و درنتیجه جلوگیری از احتراق شدید و جامع می شود چراکه زنجیرهای پلیمری آن نرخ احتراق را کاهش دهد. همچنین هیچ گونه کاهش جرمی در دماهای بالای ۳۰۰ درجه سانتی گراد مشاهده نمی شود که این امر بیانگر تجزیه حرارتی کامل ژل ذکر شده است. در حالت استفاده از مخلوط سوخت های و CTAB گلایسین مشاهده می شود که حضور گلایسین در کنار CTAB موجب کاهش دمای احتراق ژل و کاهش وزن شدیدتر در مقایسه با استفاده از CTAB به تنها ی می شود. در واقع احتراق پذیری بیشتر گلایسین می تواند به دلیل دمای تجزیه پایین تر آن باشد [۲۳]. نمودار آنالیز گرمایی آن نیز در شکل ۱ (ب) آورده شده است. در حالت بعد حضور سیتریک اسید در کنار CTAB موجب کاهش دمای احتراق ژل در مقایسه با استفاده از CTAB به تنها ی می شود. درواقع احتراق پذیری بیشتر سیتریک اسید نیز می تواند به دلیل دمای تجزیه پایین تر آن باشد. نمودار آنالیز گرمایی مربوط به این حالت نیز در شکل ۱ (ج) آورده شده است.



سوخت شدت احتراق را افزایش می‌دهد و درنتیجه سرد شدن با سرعت بیشتری رخ می‌دهد. همچنین با مقایسه شدت پیک‌ها مشاهده می‌شود که حضور سوخت‌های گلاسین و سیتریک اسید در کنار CTAB بدلیل افزایش دادن شدت احتراق باعث کاهش زمان لازم جهت بلورینگ مناسب فاز نهایی می‌شود.



شکل ۲- الگوهای آزمون پرتو ایکس پودرهای (الف) بعد از احتراق و (ب) پس از کلسیناسیون در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد.

در شکل ۲ (الف) نتایج مربوط به پرتوایکس پودرهای سنتز شده به کمک سوخت‌های CTAB، مخلوط گلاسین و مخلوط سیتریک اسید و CTAB در نسبت سوخت به اکسید کننده ۵/۰ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل قابل ملاحظه است، پس از واکنش احتراق، پودرهای تک فاز تشکیل شده‌اند که پرتوایکس حاصل از صفحات (۱۱۱)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۳۳۱)، (۲۲۲) و (۵۱۱) و (۵۳۱)، مربوط به گروه فضایی $\text{Fd}3\text{m}$ هستند [۲۴]. قابل توجه است که اثری از پیک ناخالصی فاز $\text{O}_{\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}}$ در پودرهای حاصل از احتراق محلول مشاهده نمی‌شود. گستردگی پهنه‌ی پیک را می‌توان به ذرات و بلورک بسیار کوچک مرتبط دانست. با این حال بهمنظور دستیابی به ساختاری با بلورینگی بهتر و درنتیجه بهبود خواص الکتروشیمیایی همچون ظرفیت دشارژ، نرخ پایداری و غیره نیاز است تا پودرهای حاصل از احتراق کلسینه شوند؛ بنابراین پودرهای موردنظر به مدت سه ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه شدند. درنتیجه کلسینه کردن پودرها تغییراتی در الگوهای پرتو ایکس مشاهده شد از جمله بهبود بلورینگی و افزایش اندازه بلورک‌های نمونه که این موارد از افزایش شدت پیک‌ها و باریک‌تر شدن آن‌ها قابل استنتاج است که در شکل ۲ (ب) مشاهده می‌شود. جدول ۱ ثابت شبکه و اندازه بلورک را برای پودرهای کلسینه شده با استفاده از ترکیب سوختی متفاوت نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود در حالت استفاده از مخلوط سوخت‌های گلاسین و CTAB و سیتریک اسید و CTAB، اندازه بلورک و پارامتر شبکه کاهش یافته است که درواقع می‌تواند به علت حضور سیتریک اسید و گلاسین باشد چراکه هر دو



محصولات گازی در طول واکنش احتراق سبب ایجاد تخلخل میان نانو ذرات حاصل می‌شود که این امر سبب نفوذ راحت‌تر مایع الکتروولیت در میان ذرات می‌شود.

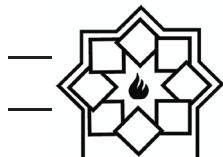
شکل ۴ ایزو ترم‌های جذب و واجذب نیتروژن پودرهای $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ سنتز شده را پس از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. همچنین مساحت سطح ویژه پودرهای $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ در جدول ۱ خلاصه شده‌اند. آگلومراسیون (همجوشی) شکننده ذرات، ایزوترم حاصل از نوع چهارم با حلقه پسماند H_3 است که نشان‌دهنده ساختار آگلومراسیون شکننده به شکل صفحه‌ای و با تخلخل‌های درزی یا شکافی است [۲۲]. نمودار توزیع اندازه تخلخل برای پودر تولید شده با سوخت CTAB، نشان می‌دهد که تمام پودرهای سنتز شده حاوی میکرو تخلخل هستند (بین ۱–۲ نانومتر). مساحت سطح ویژه بزرگ‌تر حاصل در شرایط استفاده از گلایسین و سیتریک اسید به همراه CTAB بیانگر غلیه عامل حجم گازهای آزاده شده در متلاشی کردن ذرات و ایجاد تخلخل در تعیین مساحت سطح ویژه بوده است که درواقع می‌تواند درنتیجه حضور گلایسین و سیتریک اسید و افزایش شدت واکنش‌های احتراقی باشد.

شکل ۵ منحنی‌های دشارژ اولیه برای سلول‌های سکه‌ای با کاتد تشكیل شده از پودرهای $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ را نشان می‌دهد. ظرفیت دشارژ اولیه در نرخ شارژ–دشارژ ۰/۱ C برابر پودرهای تولید شده به وسیله سوخت CTAB، گلایسین و CTAB و سیتریک اسید و CTAB به ترتیب (mAhg⁻¹) ۱۲۸، ۸۸ و ۱۵۰ میلی‌آمپر ساعت بر گرم است. منحنی‌های دشارژ دو پلات مجزا در ولتاژهای حدود

جدول ۱- پارامتر شبکه، اندازه بلورک و مساحت سطح ویژه پودرهای سنتز شده $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ با سوخت‌های CTAB، گلایسین و CTAB و سیتریک اسید و پس از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد.

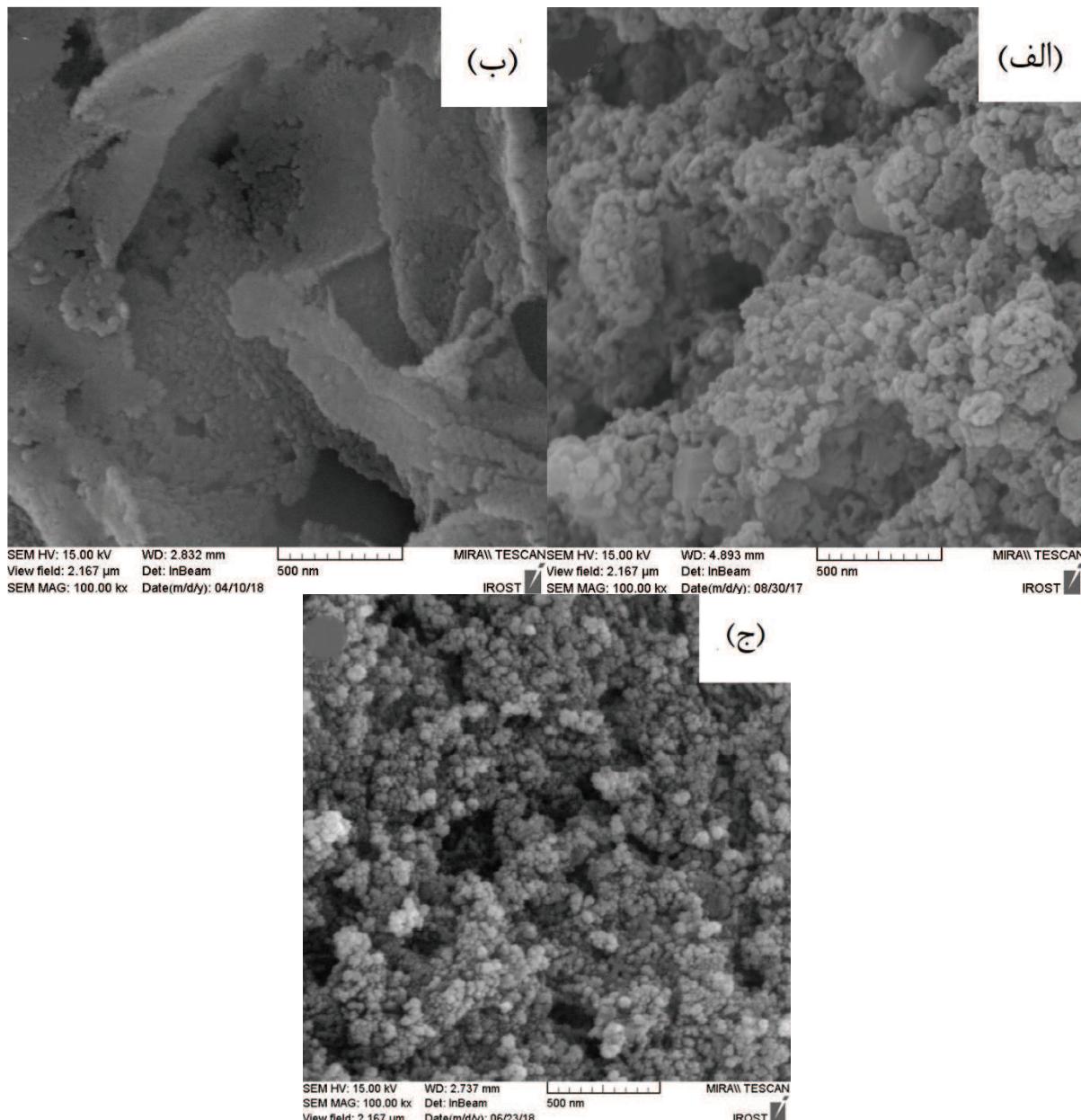
ترکیب سوخت	پارامتر شبکه (Å)	اندازه بلورک (nm)	مساحت سطح (m ² /g)
CTAB	۲۳	۲۱۱	۸/۱۷۸۷
CTAB+Gly	۱۲/۷	۴۰۰	۸/۱۷۸۶
CTAB+CA	۱۴/۶	۲۶۸	۸/۱۶۷۱

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM ذرات سنتز شده $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ توسط سوخت CTAB مخلوط گلایسین و CTAB و مخلوط سیتریک اسید و CTAB را بعد از کلسینه شدن نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که اندازه ذره پودرهای سنتز شده در حالت استفاده از CTAB برابر ۱۵ نانومتر، در حالت استفاده از گلایسین و CTAB برابر ۱۰ نانومتر و در حالت استفاده از سیتریک اسید و CTAB برابر ۱۱ نانومتر است. اندازه ذرات پودرهای حاصل در حالت‌های استفاده از سوخت‌های گلایسین و CTAB و سیتریک اسید و CTAB نسبتاً کوچک‌تر و کلوخه شدن آن‌ها بیشتر است که می‌تواند به دلیل خروج حجم بیشتر گازهای حاصل از احتراق ناشی از واکنش شدیدتر در اثر حضور گلایسین و سیتریک اسید و متلاشی کردن ذرات به هم چسبیده در طول واکنش باشد. ذرات حاصل دارای مورفولوژی شبه کره هستند. باوجود دمای احتراق بالا، پودرهای حاصل از احتراق، به دلیل زمان کوتاه احتراق و آزادسازی حجم زیادی از گاز نانو ذراتی با توزیع اندازه باریک هستند. نانو ذرات به منظور ایجاد مسیرهای کوتاه برای نفوذ لیتیم مهم هستند [۲۵]. همچنین آزادسازی

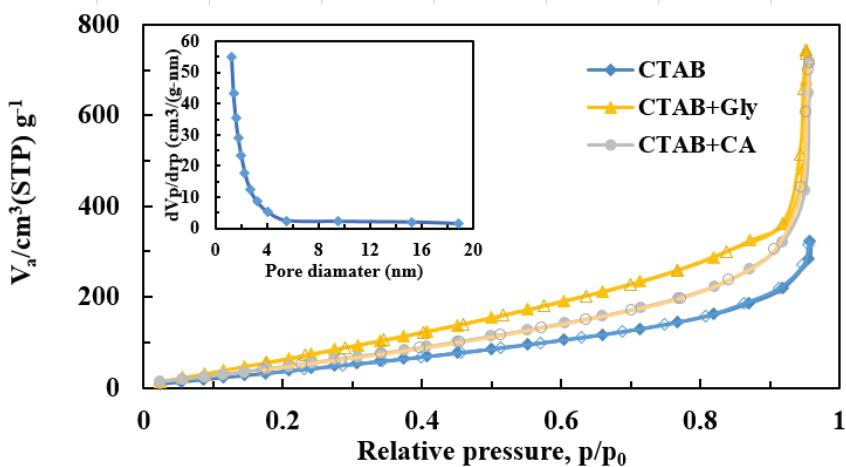
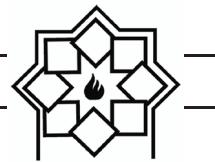


ولت به مقدار کاتیون‌های Mn^{3+} در ساختار اسپینل بستگی دارد که درواقع یک عامل نامطلوب در بی‌نظمی ساختاری محسوب می‌شود [۲۶].

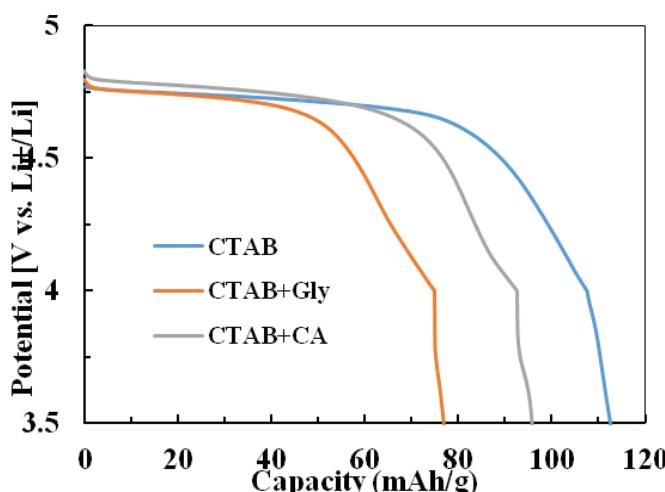
۴/۰ و ۴/۷ دارند که درواقع این پلات‌ها به ترتیب به دلیل واکنش‌های اکسایش و کاهش $+Ni^{4+}/Ni^{2+}$ و Mn^{4+}/Mn^{3+} است. طول پلات موجود در محدوده ۴/۰



شکل ۳- مقایسه تصویرهای SEM و اندازه ذرات برای پودرهای سنتز شده $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ با (الف) سوت CTAB، (ب) سوت CTAB و (ج) مخلوط سوت‌های سیتریک اسید و CTAB، کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در نسبت‌سوختی ۵/۰ (φ=۰/۵).



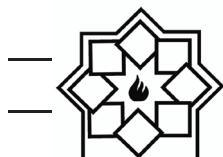
شکل ۴- ایزوترم (همدمای) جذب (علامت توپر)- واجذبی (علامت توخالی) نیتروژن برای پودرهای $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ سنتز شده با سوختهای CTAB، گلایسین و سیتریک اسید و CTAB، پس از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد. (توزیع اندازه تخلخل برای پودرهای تولید شده با سوختهای گلایسین و CTAB نشان داده شده است).



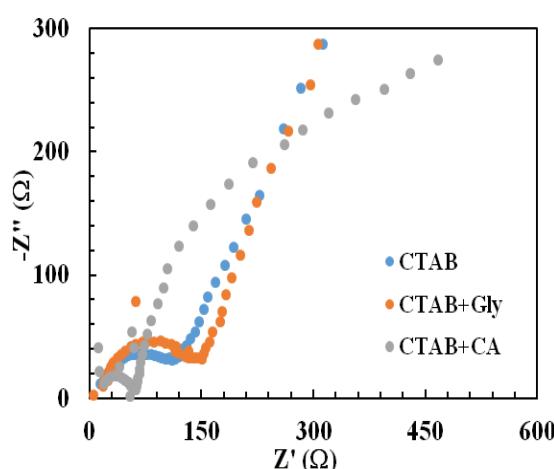
شکل ۵- منحنی های دشارژ اولیه برای باتری های سکه ای تولید شده از پودرهای $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ سنتز شده با سوختهای "گلایسین و CTAB" و "سیتریک اسید و CTAB" پس از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد، در نرخ شارژ و دشارژ ۰/۱ C.

نفوذ دچار مشکل می شود [۲۷]. ظرفیت چرخه پذیری و بازده پایداری در نرخ شارژ و دشارژ ۰/۱ C در پودرهای CTAB تولید شده به وسیله سوخت CTAB، گلایسین و سیتریک اسید و CTAB به ترتیب برابر ۹۸٪، ۹۸٪، ۹۵٪ است. همچنین مشاهده می شود که ظرفیت باتری

شکل ۶ نشان دهنده عملکرد چرخه ای باتری سکه ای با کاتد شامل ترکیب $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ در نرخ های شارژ و دشارژ متفاوت است. افزایش نرخ شارژ و دشارژ معمولاً سبب ایجاد ظرفیت برگشت ناپذیر پایین تری می شود، چراکه ورود و خروج کاتیون های Li^+ به دلیل مشکلات

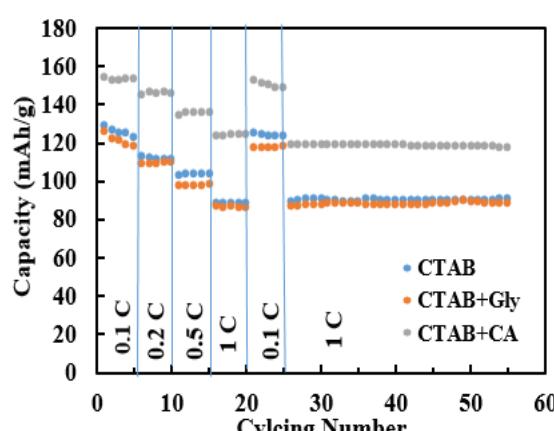


[۲۹] مقاومت سطح مشترک جامد و الکتروولیت به درجه بلورینگی، پارامتر شبکه و اندازه ذره بستگی دارد [۳۰]. مقاومت کمتر با تری حاوی پودر $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ سنتز شده به وسیله ترکیب سیتریک اسید و CTAB در نسبت سوخت به اکسید کننده ۵/۰ درواقع به دلیل پارامتر شبکه کوچکتر و پایداری ساختاری بیشتر الکتروود و حضور کمتر Mn^{3+} در ساختار است چراکه انحلال Mn^{3+} در الکتروولیت و تشکیل یون Mn^{2+} یکی از دلایل افزایش مقاومت با تری است. همچنین تجزیه الکتروولیت در اثر عبور جریان الکتریکی از آن نیز از دیگر عوامل افزایش مقاومت داخلی با تری است. پایداری سطح مشترک میان کاتد و الکتروولیت همواره مسئله تعیین کننده در انتخاب ماده مورداستفاده در کاتد بوده است این پایداری می‌تواند از مورفولوژی سطح کاتد نیز تأثیر بپذیرد بنابراین مورفولوژی نهایی پودرهای حاصل در تعیین مقاومت داخلی مؤثر است [۳۱].



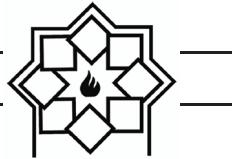
شکل ۷- نمودار نایکوئیست Z برای باتری های سکه ای تولید شده از پودرهای $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ با سوخت های CTAB، CTAB، "گلایسین و "CTAB و "سیتریک اسید و CTAB، پس از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد. بعد از ۳۰ چرخه در نرخ C.

بعد از ۳۰ سیکل با نرخ C ۱ به ترتیب پودرهای تولید شده به وسیله سوخت CTAB، گلایسین و CTAB و سیتریک اسید و CTAB به ترتیب برابر ۹۰، ۹۱ و ۱۱۲ میلی آمپر ساعت بر گرم است. مشاهده می شود که افروزن سیتریک اسید با بالا بردن سطح ویژه پودرهای حاصل سبب بالا رفتن ظرفیت و بهبود چرخه پذیری شده است. شکل ۷ طیف مقاومت الکتروشیمیایی باتری های حاصل از پودرهای $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ بعد از ۳۰ چرخه شارژ و دشارژ در نرخ C ۱ را نشان می دهد. مقاومت محلول (R_S) و مقاومت سطح مشترک جامد- محلول (R_{SEI}) و مقاومت انتقال شارژ (R_{ct}) را می توان به ترتیب از محل تقاطع نمودار با محور افقی و قطر شبه منحنی ایجاد شده محاسبه کرد [۲۸]. نفوذ لیتیم درون ذرات در حالت جامد منجر به ایجاد قسمت خطی منحنی می شود که مقاومت واربورگ^۱ نامیده می شود



شکل ۶- عملکرد چرخه ای باتری های سکه ای تولید شده از پودرهای $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ سنتز شده با سوخت های CTAB، گلایسین و CTAB و سیتریک اسید و CTAB، از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد در نرخ های شارژ و دشارژ مختلف.

^۱ Warburg Resistance



۴- نتیجه‌گیری

که نسبت به CTAB ارزان‌قیمت‌تر هستند و می‌توانند سبب کاهش هزینه نهایی تولید باتری شوند حائز اهمیت است.

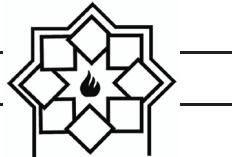
مراجع

- [1] Z. Xiaolong, F. Cheng, K. Zhang, Y. Liang, S. Yang, Jing Liang, and J. Chen. "Facile polymer-assisted synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with a hierarchical micro-nano structure and high rate capability." RSC Advances Vol. 2, pp 5669-5675, 2012.
- [2] J. Zheng, J. Xiao, X. Yu, L. Kovarik, M. Gu, F. Omenya, X. Chen, X.-Q. Yang, J. Liu, G.L. Graff, M.S. Whittingham, J.-G. Zhang, Enhanced Li^+ ion transport in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ through control of site disorder, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 14, pp. 13515-13521, 2012.
- [3] J. Feng, Z. Huang, C. Guo, N.A. Chernova, S. Uperti, M.S. Whittingham, An Organic Coprecipitation Route to Synthesize High Voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 5, pp. 10227-10232, 2013.
- [4] Y. Xue, Z. Wang, F. Yu, Y. Zhang, G. Yin, Ethanol-assisted hydrothermal synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with excellent long-term cyclability at high rate for lithium-ion batteries, Journal of Materials Chemistry A, Vol. 2, pp. 4185-4191, 2014.
- [5] K. Yang, J. Su, L. Zhang, Y. Long, X. Lv, Y. Wen, Urea combustion synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as a cathode material for lithium ion batteries, Particuology, Vol. 10 pp. 765-770, 2012.
- [6] W. Wen, J.-M. Wu, Nanomaterials via solution combustion synthesis: a step nearer to controllability, RSC Advances, Vol. 4, pp. 58090-58100, 2014.
- [7] C. Zhu, T. Akiyama, "Optimized conditions for glycine-nitrate-based solution combustion synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as a high-voltage cathode material for lithium-ion batteries." Electrochimica Acta, Vol. 127, pp. 290-298, 2014.

با توجه به نتایج حاصل می‌توان گفت سنتز ترکیب $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ به کمک CTAB و همچنین مخلوط دیگر سوخت‌ها نظیر گلایسین و سیتریک اسید در کنار CTAB با توجه به نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس و تشکیل فاز $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ خالص به روش احتراق محلولی امکان‌پذیر است. استفاده از CTAB در کنار گلایسین و سیتریک اسید می‌تواند عامل کترل‌کننده شدت واکنش احتراق باشد چراکه تجزیه آهسته سوخت CTAB با زنجیره بلند و قرارگیری آن بر روی سطح ترکیبات سبب تشکیل ساختار اسپینل می‌شود و در نتیجه در طول احتراق، لیتیم در ساختار حفظ شده و ترکیب $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ حاصل می‌شود. با اضافه کردن سوخت‌هایی با شدت احتراق بیشتر به CTAB می‌توان شاهد بلورینگی بهتر فازهای حاصل شده نهایی بود. همچنین افزایش شدت احتراق سبب کاهش پارامتر شبکه، افزایش تخلخل دانه‌ها و افزایش مساحت سطح ویژه پودرهای حاصل می‌شود که در نهایت منجر به بهبود خواص الکتروشیمیایی از جمله ظرفیت و چرخه پذیری باتری‌های حاصل می‌شود. باتری‌های تولید شده از پودرهای سنتز شده به وسیله CTAB و سیتریک اسید دارای بیشترین ظرفیت دشارژ اولیه و چرخه پذیری بودند. این باتری‌ها پس از ۳۰ چرخه در نرخ ۱C ظرفیتی برابر ۱۱۲ میلی آمپر ساعت بر گرم با راندمان برابر ۹۵٪ داشتند. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که باتری‌های حاصل در هر سه حالت خواص الکتروشیمیایی مطلوبی از خود بهجای گذاشتند و با افزایش نرخ شارژ و دشارژ پایداری ظرفیت در سیکل ۲۵۰ م بالاتر از ۹۵٪ بوده است. استفاده از سوخت‌های گلایسین و سیتریک اسید از این جهت



- highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation. " *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 173, pp. 194-199, 2010.
- [17] C. Dong, X. Xiao, G. Chen, H. Guan and Y. Wang, "Morphology control of porous CuO by surfactant using combustion method. " *Applied Surface Science*, Vol. 349 pp. 844-848, 2015.
- [18] M.T. Makhlouf, B.M. Abu-Zied and T.H. Mansoure, "Effect of fuel/oxidizer ratio and the calcination temperature on the preparation of microporous-nanostructured tricobalt tetraoxide. " *Advanced Powder Technology*, Vol. 25, pp. 560-566, 2014.
- [19] S. Hadadian, S. M. Masoudpanah, and S. Alamolhoda. "Solution Combustion Synthesis of Fe_3O_4 Powders Using Mixture of CTAB and Citric Acid Fuels." *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* Vol. 32, pp. 353–360, 2019.
- [20] Singh, G. Kaur, R.K. Bedi, CTAB assisted growth and characterization of nanocrystalline CuO films by ultrasonic spray pyrolysis technique, *Applied Surface Science*, Vol. 257, p. 95469554, 2011.
- [21] W. Yin, W. Wang, L. Zhou, S. Sun, L. Zhang, CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO₄ photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 173 (2010) 194-199.
- [22] B. Pourgolmohammad, S.M. Masoudpanah, M.R. Aboutalebi, "Synthesis of CoFe₂O₄ powders with high surface area by solution combustion method: Effect of fuel content and cobalt precursor. ", *Ceramics International*, Vol. 43, pp. 3797-3803, 2017.
- [23] E. Miranda, E.A. Chavarriaga, J.F.M Carvajal, and O.J.R. Baena. "Effect of the fuels Glycine, urea and citric acid on synthesis of the ceramic pigment ZnCr₂O₄ by solution combustion." *Materials Research* Vol. 18, pp. 1038-1043, 2015.
- [8] K. Yang, J. Su, L. Zhang, Y. Long, X. Lv, Y. Wen, "Urea combustion synthesis of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ as a cathode material for lithium ion batteries. " *Particuology*, Vol. 10, pp. 765-770, 2012.
- [9] Subramania, N. Angayarkanni, T. Vasudevan, "Effect of PVA with various combustion fuels in sol-gel thermolysis process for the synthesis of LiMn₂O₄ nanoparticles for Li-ion batteries. " *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 102, pp. 19-23, 2007.
- [10] M.W. Raja, S. Mahanty, P. Ghosh, R.N. Basu, H.S. Maiti, "Alanine-assisted low-temperature combustion synthesis of nanocrystalline LiMn₂O₄ for lithium-ion batteries. " *Materials Research Bulletin*, Vol. 42, pp. 1499-1506, 2007.
- [11] Y. Tong, M. Shao, Y. Ni, G. Qian, Y. Ye, P. Zhang, "Low temperature route to nanocrystalline LiMn₂O₄ spinel. " *Materials Letters*, Vol. 60, pp. 2578-2581, 2006.
- [12] X.M. Wu, X.H. Li, Z.B. Xiao, J. Liu, W.B. Yan, M.Y. Ma, "Synthesis and characterization of LiMn₂O₄ powders by the combustion-assisted sol-gel technique. " *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 84, pp. 182-186, 2004.
- [13] G.T.K. Fey, Y.D. Cho, T. Prem Kumar, "A TEA-starch combustion method for the synthesis of fine-particulate LiMn₂O₄. " *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 87, pp. 275-284, 2004.
- [14] H.B. Park, J. Kim, C.W. Lee, "Synthesis of LiMn₂O₄ powder by auto-ignited combustion of poly(acrylic acid)-metal nitrate precursor. " *Journal of Power Sources*, Vol. 92, pp. 124-130, 2001.
- [15] Singh, G. Kaur, R.K. Bedi, "CTAB assisted growth and characterization of nanocrystalline CuO films by ultrasonic spray pyrolysis technique. " *Applied Surface Science*, Vol. 257, p. 95469554, 2011.
- [16] W. Yin, W. Wang, L. Zhou, S. Sun, L. Zhang, "CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO₄ photocatalyst and its



- [24] D. Skoog, M. Donald, F. West, J. Holler, and S. Crouch. Fundamentals of analytical chemistry. Nelson Education, 2013.
- [25] J. Goworek, A. Kierys, W. Gac, A. Borówka, R. Kusak, "Thermal degradation of CTAB in as synthesized MCM-41.", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 96, pp. 375-382, 2009.
- [26] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems", Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [27] M. Kunduraci, and G. G. Amatucci. "The effect of particle size and morphology on the rate capability of 4.7 V $\text{LiMn}_{1.5+\delta}\text{Ni}_{0.5-\delta}\text{O}_4$ spinel lithium-ion battery cathodes." *Electrochimica Acta* Vol. 53, pp. 4193-4199, 2008.
- [28] K. Tang, X. Yu, J. Sun, H. Li, and X. Huang. "Kinetic analysis on LiFePO_4 thin films by CV, GITT, and EIS." *Electrochimica Acta* Vol. 56, pp. 4869-4875, 2011.
- [29] Bhaskar, D. Mikhailova, N. Kiziltas-Yavuz, K. Nikolowski, S. Oswald, N.N. Bramnik, H. Ehrenberg, "3dTransition metal doped spinels as high-voltage cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries." *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 42, pp. 128-148, 2014.
- [30] M. Mo, C. Ye, K. Lai, Z. Huang, L. Zhu, G. Ma, H. Chen, and K. S. Hui. "Gelatin-assisted synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material for 5V lithium rechargeable batteries." *Applied Surface Science*, Vol. 276, pp. 635-640, 2013.
- [31] K.A Striebel, E. Sakai, and E.J. Cairns. "Impedance Studies of the Thin Film LiMn_2O_4 /Electrolyte Interface." *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 149, pp. A61-A68, 2002.