

## 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\*، سیدمرتضی مسعود پناه

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

\* [alamolhoda@just.ac.ir](mailto:alamolhoda@just.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 لیتیومی شناخته می‌شوند، به روش سنتز احتراق محلولی برای نخستین بار توسط سوخت CTAB و همچنین مخلوط سوخت های "گلاسیسین و CTAB" و "سیتریک اسید و CTAB" در نسبت‌های سوخت به اکسید کننده برابر ۰/۵، سنتز شدند و تاثیر نوع سوخت مورد استفاده بر خواص ریزساختاری و خواص الکتروشیمیایی باتری‌های حاصل از پودرهای سنتز شده بررسی شد. نتایج حاصل از آنالیز گرمایی بیانگر افزایش شدت احتراقی ژل مورد نظر در حضور سوخت‌های گلاسیسین و سیتریک اسید بوده است. همچنین نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس پودرهای سنتز شده به وسیله مخلوط سوخت های "سیتریک اسید و CTAB"، و "گلاسیسین و CTAB"، تشکیل فاز  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  بدون حضور ناخالصی‌ها را تایید می‌کنند و نمایانگر بهبود بلورینگی پودرها در 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 گلاسیسین 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 ۱۵ به ۱۰ و ۱۱ نانومتر کاهش پیدا می‌کند. 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  $125 \text{ mAh/g}$  بودند چرا که دارای مساحت سطح ویژه بزرگ و پارامتر شبکه کوچکی برابر  $1/1671 \text{ \AA}$  هستند.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۲ خرداد ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۴ تیر ۱۳۹۹

### کلید واژه:

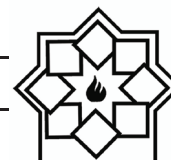
باتری لیتیوم-یون؛ ماده کاتدی؛ سنتز احتراق محلولی؛ ترکیب  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ؛ خواص الکتروشیمیایی.

### ۱- مقدمه

برطرف کردن نیازش به انرژی بوده است. به‌طور کلی

سوخت‌های فسیلی، منبع اصلی تأمین تقاضای جهانیان

همواره بشر به دنبال یافتن منابع جدید و قدرتمند، برای



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 محیط زیست قابل توجه است [۱]؛ این ترکیب را می توان از طریق دودسته روش کلی سنتز شیمیایی تر و سنتز حالت جامد تولید کرد [۲-۵]. یکی از روش های تولید مواد با درجه خلوص بالا مخصوصاً در مقیاس نانو، روش احتراق محلولی است. به طور کلی روش های احتراقی بر یک اصل استوار هستند و آن واکنش خودبه خودی است که بعد از گرفتن گرمای اولیه آغاز می شود. گرمای مورد نیاز جهت انجام فرآیند احتراق توسط سوخت تامین می شود که نقش کلیدی در تعیین ریز ساختار ماده دارد [۶]. استفاده از روش سنتز احتراق محلولی علاوه بر سهولت، موجب صرفه جویی در هزینه های تمام شده تولید یک باتری نیز می شود، چرا که عموماً نیترات های استفاده شده به عنوان پیش ماده مورد نیاز در این روش، ارزان قیمت هستند.

تاکنون از سوخت های متعددی همچون اوره، پلی وینیل الکل، آکرلیک اسید، گلايسين، مخلوط گلايسين و سیتريک اسید، مخلوط اوره و سیتريک اسید و CTAB<sup>۱</sup>، برای سنتز احتراقی اسپینل های 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 می رود [۱۵، ۱۶]. همچنین از CTAB در سنتز احتراق محلولی ترکیبات  $SrFe_{12}O_{19}$ ،  $NiFe_2O_4$ ،  $Co_3O_4$ ،  $CuO$  و  $BiVO_4$  استفاده شده است [۱۵-۱۹]. مولکول های CTAB با جذب شدن بر روی سطح ذره و پایین آوردن انرژی

برای انرژی محسوب می شوند اما به دلیل آن که استفاده از این نوع سوخت ها سبب افزایش غلظت گاز گلخانه ای دی اکسید کربن ( $CO_2$ ) در اتمسفر می گردد، مشکلات زیست محیطی بسیاری، از جمله مسئله مهم گرمایش جهانی، متوجه اکوسیستم شده است. از همین رو امروزه تلاش هایی در راستای کاهش استفاده از سوخت های فسیلی و استفاده از سایر منابع تولید انرژی که مضرات استفاده از آن ها کمتر از سوخت های 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 سوخت های 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 انرژی ها ضروری است. یکی از راه های ذخیره سازی انرژی استفاده از دستگاه های الکتروشیمیایی نظیر باتری است.

باتری های لیتیم یون یکی از انواع باتری های ثانویه هستند. مواد اصلی مورد استفاده در باتری های لیتیم یون، الکترولیت و الکترودهای آن شامل آند و کاتد هستند. در حقیقت مواد کاتدی نقش اصلی را در تعیین عملکرد این نوع باتری ها ایفا می کنند. تا کنون ترکیبات متعددی جهت استفاده در کاتد معرفی شده اند. 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 محیط زیست و غیره انتخاب نهایی ترکیب کاتدی را با چالش روبرو می کند. ترکیب  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  به عنوان ماده کاتدی معرفی

<sup>۱</sup> Cetyltrimethylammonium Bromide

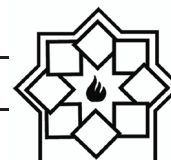


ترکیبات ذکر شده در ۱۰۰ سی سی آب مقطر حل شده و محلول حاصل بر روی هیتر قرار گرفت تا محلول یکنواختی حاصل شود، آب درون محلول تبخیر گردد و در نهایت محلولی ژل مانند تشکیل گردد. سپس ژل حاصل درون ماهی تابه‌ای که بر روی حرارت مستقیم قرار داشت و تا دمای اندازه گیری شده برابر ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت حرارت بود،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

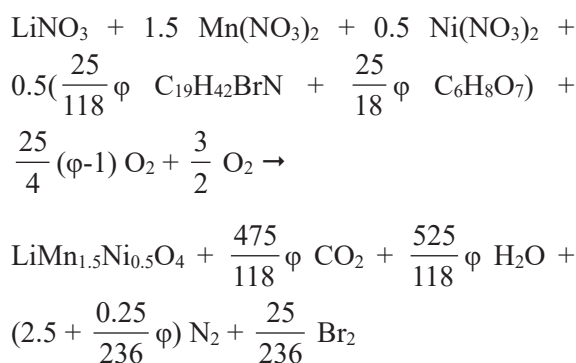
سطحی، نقش کلیدی را در تعیین شکل و اندازه ذره بازی می‌کنند [۱۹، ۲۰]. سوخت‌های فعال تر نظیر گلاسیسین به دلیل شدت احتراق بیشتر سبب تولید پودرهایی با خواص میکرو ساختاری ضعیف تر از جمله آگومراسیون ذرات، کاهش مساحت سطح ویژه، افزایش اندازه ذرات و ... می‌شوند. اما سوخت CTAB به علت داشتن زنجیره مولکولی بلند و سرعت تجزیه آهسته تر سبب کنترل شدت واکنش می‌شود. تاکنون از سوخت CTAB برای سنتز احتراقی نانو ذرات  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  استفاده نشده است. در این پژوهش نانو ذرات  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  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 گلاسیسین با CTAB و 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 باتری‌های 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  $\text{LiNO}_3$ ،  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، به عنوان پیش سازه و سوخت‌های CTAB، ترکیب گلاسیسین و CTAB، ترکیب سیتریک اسید و CTAB به نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۵ برای سنتز احتراق محلولی ترکیب  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  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 سانتی‌گراد در خشک‌کن، خشک‌شده و در نهایت ژل خشک‌شده حاصل تحت آنالیزهای DTA/TGA با دستگاه STA Bähr 503 قرار گرفتند و با نرخ گرمایش ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه از دمای اتاق تا دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد 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 بعد از آن، به منظور بررسی مورفولوژی، تحت آنالیز به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM-Tescan-Model Mira 2LMU و دستگاه EDS (مدل SAMAX) قرار گرفتند و از تصاویر حاصل اندازه ذره به وسیله نرم افزار Image J در هر مرحله اندازه‌گیری 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

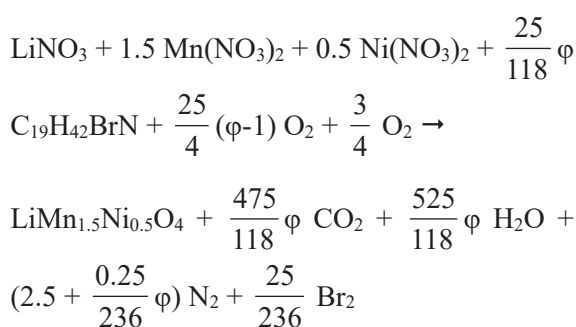
همچنین در هر مرحله از بررسی نتایج آزمون پراش اشعه ایکس، اندازه بلورک و پارامتر شبکه نیز اندازه‌گیری شدند.

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

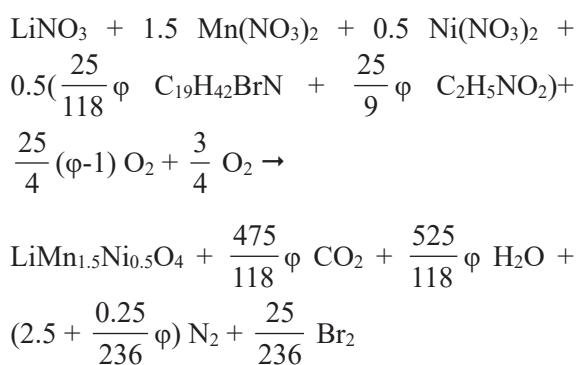
(که در آن D اندازه بلورک، K فاکتور شکل،  $\lambda$  پهنای پیک در نصف ارتفاع،  $\theta$  مکان پیک روی محور افقی الگوی پراش است.)

در زیر واکنش‌های صورت گرفته در هر مرحله از احتراق با انواع سوخت‌های گلاسیین، CTAB، مخلوط گلاسیین 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 گلاسیین و CTAB:





به منظور جلوگیری از اتصال کاتد و آند با یکدیگر و از قرصی به قطر ۱۲ میلی‌متر از فلز لیتیم به‌عنوان 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 این که باتری‌های ساخته‌شده 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 به‌وسیله دستگاه Neware SV 10 mA مورد بررسی قرار داده شد. باتری در نرخ‌های C مختلف ( $1C=170 \text{ mA/g}$ ) تحت شارژ و دشارژ قرار گرفت. تست مقاومت به‌وسیله دستگاه Origamaster PGE-18 با زه‌ی فرکانس ۱۰ میلی‌هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز با ولتاژ مدار باز 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

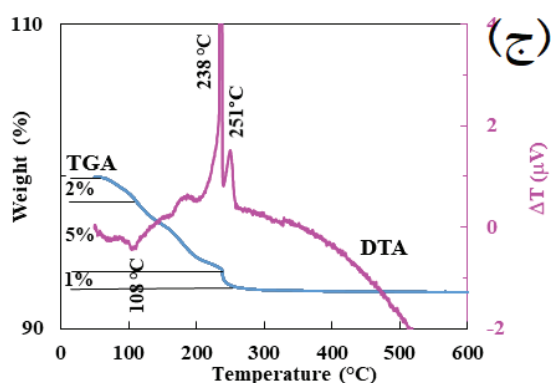
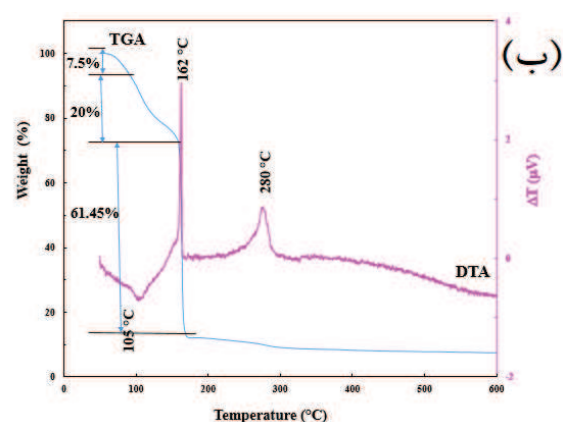
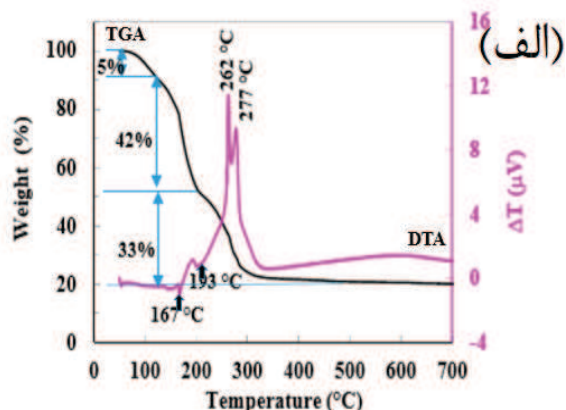
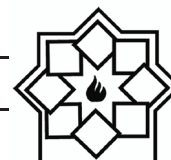
#### ۳-۱- نتیجه آزمون گرمایی (DTA/TGA)

نتیجه آنالیز گرمایی انجام‌شده بر روی ژل خشک‌شده به همراه سوخت CTAB با نسبت سوختی برابر  $\phi=0/5$  در شکل ۱ (الف) نشان داده‌شده است. تبخیر آب جذب‌شده فیزیکی و واکنش آب‌زدایی ژل منجر به کاهش وزن آهسته در حدود ۵ درصد در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد شده است. پیک گرمایی در ۱۶۷ درجه سانتی‌گراد را می‌توان به ذوب CTAB

PHSCHINA-PHS1020 قرار گرفتند و نتایج آن بررسی و ثبت شدند. به‌منظور تعیین مساحت سطح ویژه از تکنیک جذب-واجذب توسط گاز نیتروژن استفاده شد. برای آماده‌سازی پیش از انجام آزمون نمونه‌های موردنظر به مدت ۵ ساعت در دمای  $250^\circ\text{C}$  گاز زدایی شدند.

برای تولید قرص‌های کاتدی دوغابی 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 پلی وینیلیدیل فلوراید (PVDF) (۲۰ درصد)، حل‌شده در حلال ان-متیل دو-پیرولیدون (NMP) مورد استفاده قرار گرفت. سپس دوغاب حاصل در دستگاه پوشش Gelon Dr blade Coater TOB-VFC-150، بر روی صفحه‌ای از فویل آلومینیومی ریخته شده و بعد از انجام عملیات پوشش دهی تحت خلأ، 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  $2000 \text{ ksi}$  قرار گرفته و به‌وسیله دستگاه پرس Gelon 100pcs Cr 2032 CASE پرس شد. سپس به‌وسیله دستگاه پانچ Gelone Punching Machine GN-T-0 قرص‌هایی به قطر ۱۰ میلی‌متر حاصل شد که در واقع کاتد باتری سکه‌ای را تشکیل می‌دهند.

به‌منظور سرهم کردن باتری سکه‌ای از دستگاه تحت خلأ گلاو باکس TOB-XY120-RGB XIAMEN، استفاده شد. قرص‌های کاتدی تولیدشده درون قطب مثبت باتری قرار گرفته و محلول یک مولار  $\text{LiPF}_6$  در اتیلن کربنات و دی‌متیل کربنات به نسبت یک‌به‌یک به عنوان الکترولیت مورد استفاده قرار گرفت. از لایه‌ی پلیمری پلی‌پروپیلن

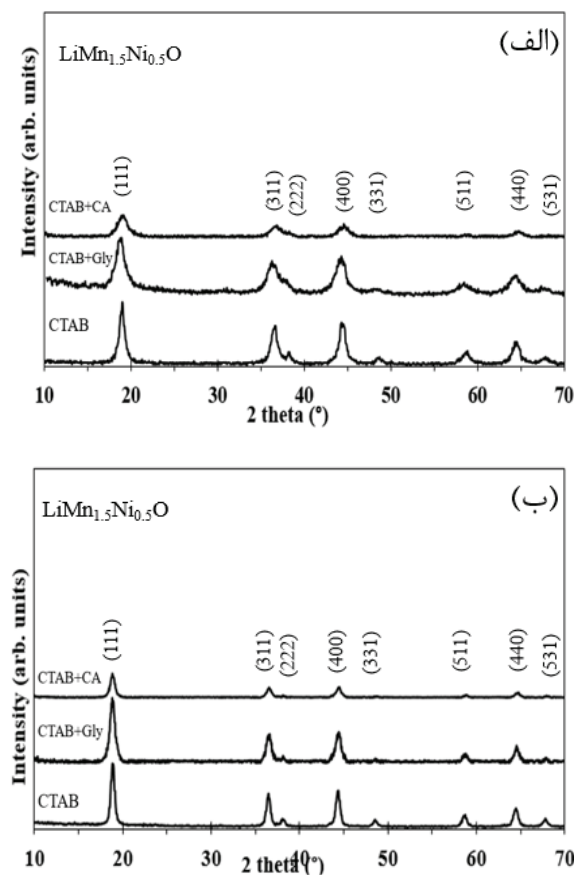


شکل ۱- نمودارهای آنالیز گرمایی (DTA/TGA) ژل خشک شده محلول شامل: (الف) سوخت CTAB، (ب) مخلوط سوخت های گلیسین و CTAB و (ج) مخلوط سوخت های سیتریک اسید و CTAB با نسبت سوختی ۵/۰ در اتمسفر هوا.

مرتبط دانست [۲۲]. پیک گرمایر موجود در دمای ۱۹۳ درجه سانتی گراد را می توان به تجزیه CTAB مرتبط 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 در نتیجه تجزیه نیترات ها و CTAB (گرمایر) و واکنش احتراقی گازهای مشتعل شونده همچون  $CO$ ،  $NH_3$ ،  $NO_x$  و... (گرمازا) که در واقع گرمای مورد نیاز برای تشکیل ساختار اسپینل را تأمین می کنند، دانست [۱۹]. وجود پیک های گرمازا در این دو دما نمایانگر غلبه واکنش های گرمازا به واکنش های گرمایر است. تجزیه آهسته و گرمایر CTAB سبب کاهش شدت واکنش احتراق و در نتیجه جلوگیری از احتراق شدید و جامع می شود چراکه زنجیره ای 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 گلیسین مشاهده می شود که حضور گلیسین در کنار CTAB موجب کاهش دمای احتراق ژل و کاهش وزن شدیدتر در مقایسه با استفاده از CTAB به تنهایی می شود. در واقع احتراق پذیری بیشتر گلیسین 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 تنهایی می شود. در واقع 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.

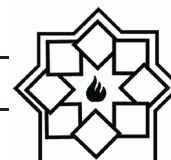


سوخت شدت احتراق را افزایش می‌دهد و در نتیجه سرد شدن با سرعت بیشتری رخ می‌دهد. همچنین با مقایسه شدت پیک‌ها مشاهده می‌شود که حضور سوخت‌های گلیسین و سیتریک اسید در کنار CTAB بدلیل افزایش دادن شدت احتراق باعث کاهش زمان لازم جهت بلورینگی مناسب فاز نهایی می‌شود.



شکل ۲- الگوهای آزمون پراش پرتو ایکس پودرهای  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  سنتز شده با سوخت‌های CTAB، "گلیسین و CTAB" و "سیتریک اسید و CTAB"، (الف) بعد از احتراق و (ب) پس از کلسیناسیون در دمای  $600^\circ\text{C}$ .

در شکل ۲ (الف) نتایج مربوط به پراش پرتو ایکس پودرهای سنتز شده به کمک سوخت‌های CTAB، مخلوط گلیسین و CTAB و مخلوط سیتریک اسید و CTAB در نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل قابل ملاحظه است، پس از واکنش احتراق، پودرهای تک فاز تشکیل شده‌اند که پراش‌های حاصل از صفحات (۱۱۱)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۳۳۱)، (۵۱۱) و (۵۳۱)، مربوط به گروه فضایی  $Fd3m$  هستند [۲۴]. قابل توجه است که اثری از پیک ناخالصی فاز  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  در پودرهای حاصل از احتراق محلول مشاهده نمی‌شود. گستردگی پهنای پیک را می‌توان به ذرات و بلورک بسیار کوچک مرتبط دانست. با این حال به منظور دستیابی به ساختاری با بلورینگی بهتر و در نتیجه بهبود خواص الکتروشیمیایی همچون ظرفیت دشوار، نرخ پایداری و غیره نیاز است تا پودرهای حاصل از احتراق کلسینه شوند؛ بنابراین پودرهای مورد نظر به مدت سه ساعت در دمای  $600^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد کلسینه شدند. در نتیجه کلسینه کردن پودرها تغییراتی در الگوهای پراش 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 سوخت-های گلیسین و CTAB و سیتریک اسید و CTAB، اندازه بلورک و پارامتر شبکه کاهش یافته است که در واقع می‌تواند به علت حضور سیتریک اسید و گلیسین 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 الکترولیت 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  $\text{H}_3$  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 ۲-۱ نانومتر). مساحت سطح ویژه بزرگ‌تر حاصل در شرایط استفاده از گلیسین و سیتریک اسید به همراه CTAB بیانگر غلبه عامل حجم گازهای آزاده شده در متلاشی کردن ذرات و ایجاد تخلخل در تعیین مساحت سطح ویژه بوده است که در واقع می‌تواند در نتیجه حضور گلیسین و سیتریک اسید و افزایش شدت واکنش‌های احتراقی باشد.

شکل ۵ منحنی‌های دشارژ اولیه برای سلول‌های سکه‌ای با کاتد تشکیل 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 برای پودرهای تولید شده به وسیله سوخت CTAB، گلیسین و CTAB و سیتریک اسید و CTAB به ترتیب برابر ۱۲۸، ۸۸ و ۱۵۰ میلی‌آمپر ساعت بر گرم ( $\text{mAhg}^{-1}$ ) 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، گلیسین و CTAB و سیتریک اسید و CTAB، پس از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد.

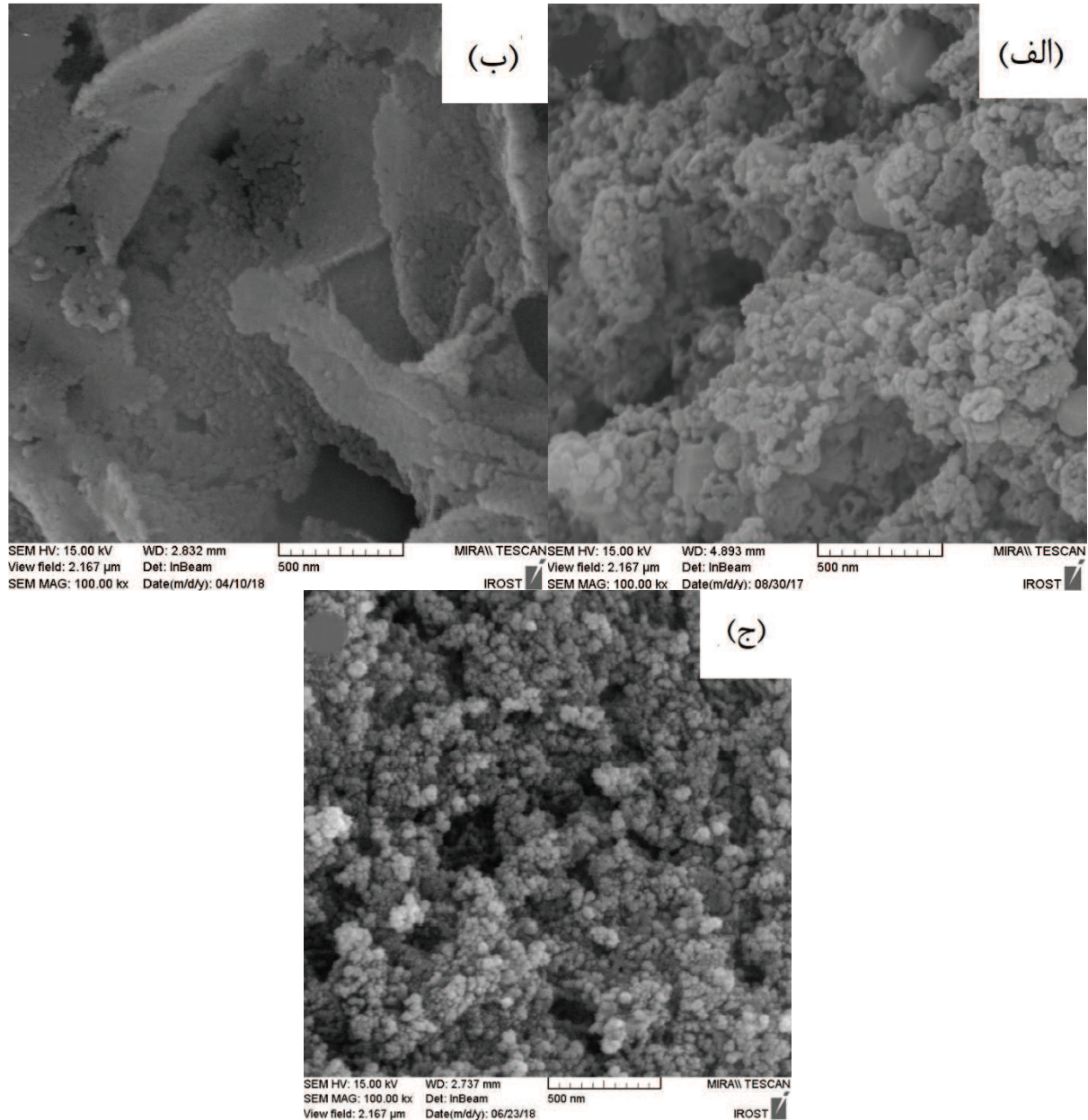
| ترکیب سوخت | پارامتر شبکه (Å) | اندازه بلورک (nm) | مساحت سطح ویژه ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) |
|------------|------------------|-------------------|--|
| CTAB       | ۸/۱۷۸۷           | ۲۳                | ۲۱۱                                      |
| CTAB+Gly   | ۸/۱۷۸۶           | ۱۲/۷              | ۴۰۰                                      |
| CTAB+CA    | ۸/۱۶۷۱           | ۱۴/۶              | ۲۶۸                                      |

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 گلیسین 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 گلیسین 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 گلیسین 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 گلیسین و سیتریک اسید و متلاشی کردن ذرات به هم چسبیده در طول واکنش باشد. ذرات حاصل دارای مورفولوژی شبه کره هستند. با وجود 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 به‌منظور ایجاد مسیرهای کوتاه برای نفوذ لیتیم مهم هستند [۲۵]. همچنین آزادسازی

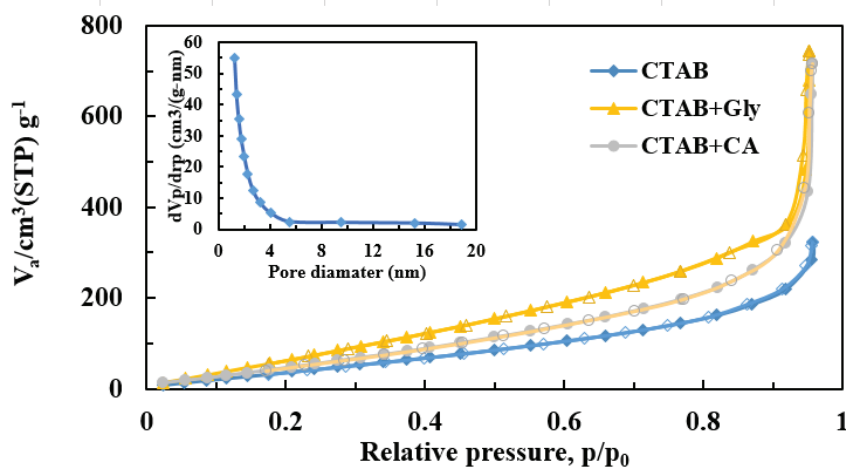
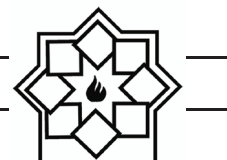


ولت به مقدار کاتیون‌های  $Mn^{3+}$  در ساختار اسپینل بستگی دارد که در واقع یک عامل نامطلوب در بی‌نظمی ساختاری محسوب می‌شود [۲۶].

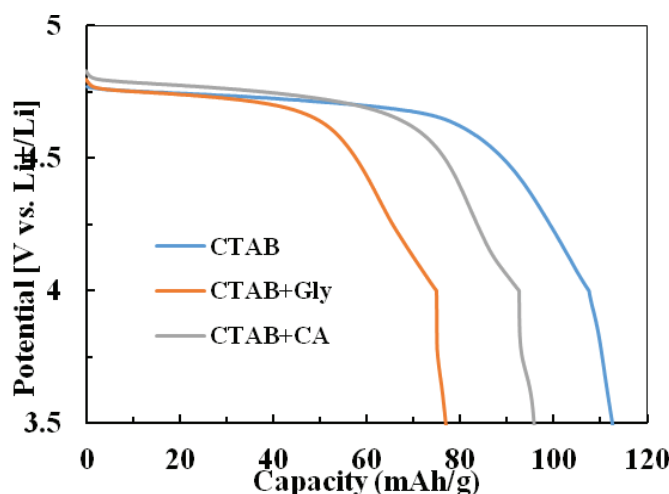
$4/0$  و  $4/7$  دارند که در واقع این پلات‌ها به ترتیب به دلیل واکنش‌های اکسایش و کاهش  $+Ni^{4+}/Ni^{2+}$  و  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  است. طول پلات موجود در محدوده  $4/0$



شکل ۳- مقایسه تصویرهای SEM و اندازه ذرات برای پودرهای سنتز شده  $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$  با (الف) سوخت CTAB، (ب) مخلوط سوخت‌های گلیسین و CTAB و (ج) مخلوط سوخت‌های سیتریک اسید و CTAB، کلسینه شده در دمای  $600^\circ$  درجه سانتی‌گراد در نسبت سوختی  $0/5$  ( $\phi=0/5$ ).



شکل ۴- ایزوترم (هم‌دم) جذب (علامت توپر) - و اجذبی (علامت توخالی) نیتروژن برای پودرهای  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  سنتز شده با سوخت‌های CTAB، گلیسین و سیتریک اسید و CTAB، پس از کلسینه شدن در دمای  $600^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد. (توزیع اندازه تخلخل برای پودرهای تولید شده با سوخت‌های گلیسین و CTAB نشان داده شده است).



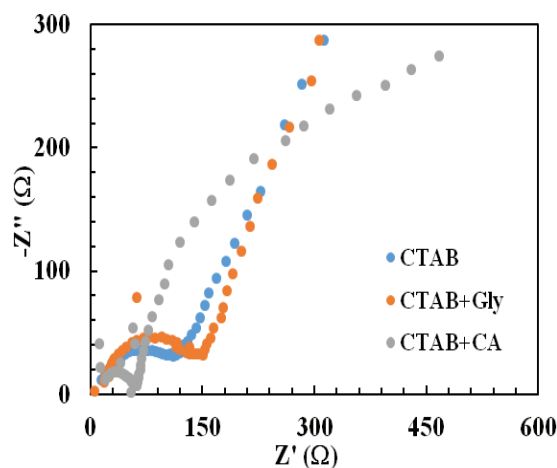
شکل ۵- منحنی‌های دشارژ اولیه برای باتری‌های سکه‌ای تولیدشده از پودرهای  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  سنتز شده با سوخت‌های CTAB، "گلیسین و CTAB" و "سیتریک اسید و CTAB"، پس از کلسینه شدن در دمای  $600^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد، در نرخ شارژ و دشارژ  $0.1\text{C}$ .

نفوذ دچار مشکل می‌شود [۲۷]. ظرفیت چرخه پذیری و بازده پایداری در نرخ شارژ و دشارژ  $0.1\text{C}$  در پودرهای تولید شده به وسیله سوخت CTAB، گلیسین و سیتریک اسید و CTAB به ترتیب برابر  $98\%$ ،  $98.8\%$  و  $95\%$  است. همچنین مشاهده می‌شود که ظرفیت باتری

شکل ۶ نشان‌دهنده عملکرد چرخه‌ای باتری سکه‌ای با کاتد شامل ترکیب  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  در نرخ‌های شارژ و دشارژ متفاوت است. افزایش نرخ شارژ و دشارژ معمولاً سبب ایجاد ظرفیت برگشت‌ناپذیر پایین‌تری می‌شود، چراکه ورود و خروج کاتیون‌های  $\text{Li}^+$  به دلیل مشکلات

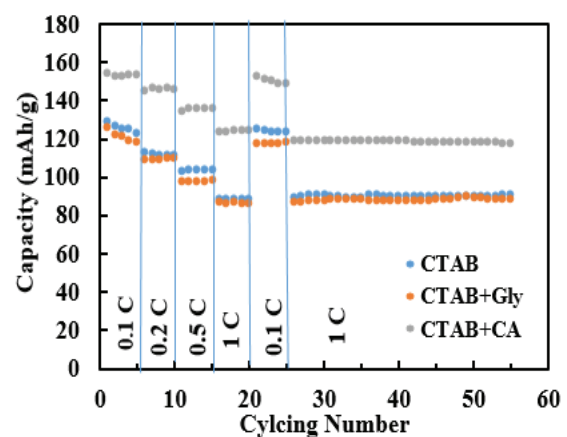


(W)[۲۹]. مقاومت سطح مشترک جامد و الکترولیت به درجه بلورینگی، پارامتر شبکه و اندازه ذره بستگی دارد [۳۰]. مقاومت کمتر باتری حاوی پودر  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  سنتز شده به وسیله ترکیب سیتریک اسید و CTAB در نسبت سوخت به اکسید کننده ۰/۵ در واقع به دلیل پارامتر شبکه کوچکتر و پایداری ساختاری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



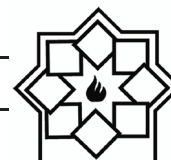
شکل ۷- نمودار نایکوئیست Z برای باتری های سکه ای تولید شده از پودرهای  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  با سوخت های CTAB، گلیسین و CTAB و "سیتریک اسید و CTAB"، پس از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد. بعد از ۳۰ چرخه در نرخ ۱ C.

بعد از ۳۰ سیکل با نرخ ۱ C به ترتیب پودر های تولید شده به وسیله سوخت CTAB، گلیسین و CTAB و سیتریک اسید و CTAB به ترتیب برابر ۹۱، ۹۰ و ۱۱۲ میلی آمپر ساعت بر گرم است. مشاهده می شود که افزودن 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 ۱ C 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 واربرگ<sup>۱</sup> 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، گلیسین و CTAB و سیتریک اسید و CTAB، پس از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد در نرخ های شارژ و دشارژ مختلف.

<sup>۱</sup> Warburg Resistance



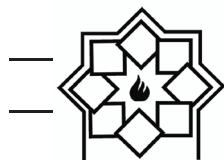
#### ۴- نتیجه گیری

که نسبت به CTAB ارزان قیمت تر هستند و می توانند سبب کاهش هزینه نهایی تولید باتری شوند حائز اهمیت است.

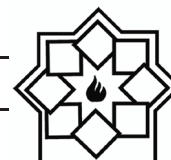
با توجه به نتایج حاصل می توان گفت سنتز ترکیب  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  به کمک CTAB و همچنین مخلوط دیگر سوخت ها نظیر گلايسين و سيتريك اسيد در کنار CTAB با توجه به نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس و تشکیل فاز  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  خالص به روش احتراق محلولی امکان پذیر است. استفاده از CTAB در کنار گلايسين و سيتريك اسيد می تواند عامل کنترل کننده شدت واکنش احتراق باشد چراکه تجزیه آهسته سوخت CTAB با زنجیره بلند و قرارگیری آن بر روی سطح ترکیبات سبب تشکیل ساختار اسپینل می شود 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 می شود. با اضافه کردن سوخت هایی با شدت احتراق بیشتر به CTAB می توان شاهد بلورینگی بهتر فازهای حاصل شده نهایی بود. همچنین افزایش شدت احتراق سبب کاهش پارامتر شبکه، افزایش تخلل دانه ها و افزایش مساحت سطح ویژه پودرهای حاصل می شود که در نهایت منجر به بهبود خواص الکتروشیمیایی از جمله ظرفیت و چرخه پذیری باتری های حاصل می شود. باتری های تولید شده از پودرهای سنتز شده به وسیله CTAB و سيتريك اسيد دارای بیشترین ظرفیت دشارژ اولیه و چرخه پذیری بودند. این باتری ها پس از ۳۰ چرخه در نرخ ۱C ظرفیتی برابر ۱۱۲ میلی آمپر ساعت بر گرم با راندمان برابر ۹۵٪ داشتند. در نهایت می توان نتیجه گرفت که باتری های حاصل در هر سه حالت خواص الکتروشیمیایی مطلوبی از خود به جای گذاشتند و با افزایش نرخ شارژ و دشارژ پایداری ظرفیت در سیکل ۲۵ام بالاتر از ۹۵٪ بوده است. استفاده از سوخت های گلايسين و سيتريك اسيد از این جهت

#### 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  $\text{Li}^+$  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. Upreti, 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.



- 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. Makhlof, 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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  $\text{BiVO}_4$  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  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  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  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  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  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  as a cathode material for lithium ion batteries. " *Particuology*, Vol. 10, pp. 765-770, 2012.
- [9] Subramania, N. Angayarkanni, T. Vasudevan, "Effect of PVA with various combustion fuels in sol-gel thermolysis process for the synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  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  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  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  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  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  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  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  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . " *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 87, pp. 275-284, 2004.
- [14] H.B. Park, J. Kim, C.W. Lee, "Synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  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  $\text{BiVO}_4$  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. Siemieniowska, "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  $\text{LiFePO}_4$  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, "3d Transition 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  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /Electrolyte Interface." *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 149, pp. A61-A68, 2002.