J. Adv. Mater. Eng., 2025;44(3)101-114. https://doi.org/10.47176/jame.44.3.1101

Journal of ADVANCED MATERIALS IN ENGINEERING

Journal of Advanced Materials in Engineering

Journal homepage: https://jame.iut.ac.ir/?lang=en

ISSN: 2251-600X EISSN: 2423-5733

Research Article

Investigating the Electrochemical Characteristics of Lithium Vanadium Phosphate Cathode Synthesized by the Solution Combustion Method Utilizing Cetyltrimethylammonium Bromide as a Fuel for Lithium-Ion Batteries Applications

Mohammad Tahernejad Javazm*, Masoud Hasheminiasari and Seyed Morteza Masoudpanah

Department of Materials Science and Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran
* Corresponding author, Email: m.tahernejad79@yahoo.com

(Received: 4 January 2025; Revised: 10 March 2025; Accepted: 25 March 2025; Available online: 16 April 2025)

ABSTRACT

Introduction and Objectives: Optimization of vanadium phosphate compounds through the control of synthesis methods plays a key role in enhancing their performance. In this research, the effect of adding cetyltrimethylammonium bromide with different molar percentages relative to the oxidizer (lithium nitrate) on the electrochemical properties of lithium vanadium phosphate cathode was investigated.

Materials and Methods: The solution combustion synthesis method was used to produce lithium vanadium phosphate samples with two different fuel-to-oxidizer ratios ($\varphi = 0.5$ and $\varphi = 1$). Cetyltrimethylammonium bromide was used not only as a fuel but also as a carbon source.

Results: Scanning electron microscopy results showed that increasing the fuel-to-oxidizer ratio from 0.5 to 1 led to the formation of spherical particles in the morphology, which improved the electrochemical performance. The lithium vanadium phosphate sample with $\varphi = 1$ exhibited superior electrochemical performance, with a specific discharge capacity of 111.17 mAh/g at a current rate of 0.1C and 68 mAh/g at a current rate of 5C. After 150 cycles, the lithium vanadium phosphate sample with $\varphi = 1$ maintained a capacity of 79.16 mAh/g at a current rate of 5C.

Conclusion: The findings of this research indicate that the use of cetyltrimethylammonium bromide in the solution combustion synthesis process and the adjustment of the fuel-to-oxidizer ratio can play a significant role in optimizing the structure and improving the electrochemical performance of lithium vanadium phosphate cathode. The results of this study can be utilized in optimizing synthesis processes and developing new materials for next-generation batteries.

Keywords: Fuel-to-oxidant ratio, $Li_3V_2(PO_4)_3$, Discharge capacity, Cycling performance, Rate capability, Kinetic properties, Solution combustion synthesis.

How to Cite: Tahernejad Javazm M, Hasheminiasari M, Masoudpanah SM. Investigating the electrochemical characteristics of lithium vanadium phosphate cathode synthesized by the solution combustion method utilizing cetyltrimethylammonium bromide as a fuel for lithium-ion batteries applications. J Adv Mater Eng. 2025;44(3):101-114. https://doi.org/10.47176/jame.44.3.1101

Copyright © 2025 Isfahan University of Technology, Published by IUT press.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.

مواد پیشرفته در مهندسی ۱۴۰۴؛(۳)۴۴:۱۱۴-۱۰۱. https://doi.org/10.47176/jame.44.3.1101

مواد پیشرفته در مهندسی

صفحه خانگی فصلنامه:/https://jame.iut.ac.ir

شاپا: ۶۰۰X-۲۲۵۱ شاپا الکترونیکی: ۵۷۳۳-۲۴۲۳

مقاله پژوهشی

عملکرد الکتروشیمیایی کاتد لیتیوم وانادیوم فسفات سنتزشده به روش احتراق محلولی با کمک ستیل تری متیل آمونیوم بروماید به‌عنوان سوخت جهت کاربرد در باتری‌های لیتیوم- یون

محمد طاهرنژاد جوزم*، مسعود هاشمی نیاسری و سید مرتضی مسعودپناه

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

* **نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: m.tahernejad79@yahoo.com**

(دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۱۵، بازنگری: ۱۴۰۳/۱۲/۲۰، پذیرش: ۱۴۰۴/۱/۵، انتشار: ۱۴۰۴/۱/۲۷)

چکیده

مقدمه و اهداف: بهینه‌سازی فسفات‌های قلیایی وانادیوم از طریق کنترل روش‌های سنتز، نقش کلیدی در بهبود عملکرد آن‌ها ایفا می‌کند. در این پژوهش، تأثیر افزودن سوخت ستیل تری متیل آمونیوم بروماید با درصدهای مولی مختلف نسبت ماده اکسنده (نیترات لیتیوم) برخواص الکتروشیمیایی کاتد لیتیوم وانادیوم فسفات بررسی شد.

مواد و روش‌ها: روش سنتز احتراقی محلول، برای تولید نمونه‌های لیتیوم وانادیوم فسفات با دو نسبت مختلف سوخت به اکسنده (φ=۰/۵ و φ=۱) استفاده گردید و از ستیل تری متیل آمونیوم بروماید علاوه بر سوخت به‌عنوان منبع کربن نیز استفاده شد.

یافته‌ها: نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که افزایش نسبت سوخت به اکسنده از ۰/۵ به ۱، باعث ایجاد ذرات کروی در مورفولوژی شد که به نوبه خود منجر به بهبود عملکرد الکتروشیمیایی شد. نمونه لیتیوم وانادیوم فسفات با φ=۱، عملکرد الکتروشیمیایی برتر با ظرفیت تخلیه ویژه‌ای معادل ۱۱۱/۱۷ میلی‌آمپر ساعت بر گرم در نرخ جریان ۰/۱ C و ۶۸ میلی‌آمپر ساعت بر گرم در نرخ جریان ۵ C از خود نشان داد. پس از ۱۵۰ چرخه، نمونه نمونهٔ لیتیوم وانادیوم فسفات با φ=۱ ظرفیت ۷۹/۱۶ میلی‌آمپر ساعت بر گرم را در نرخ جریان ۵ C حفظ کرد.

نتیجه‌گیری: یافته های این پژوهش نشان میدهد که استفاده از ستیل تری متیل آمونیوم بروماید در فرایند سنتز احتراقی محلول و تنظیم نسبت سوخت به اکسنده، می‌تواند نقش مهمی در بهینه‌سازی ساختار و بهبود عملکرد الکتروشیمیایی کاتد لیتیوم وانادیوم فسفات داشته باشد. نتایج این تحقیق می‌تواند در بهینه‌سازی فرایندهای سنتز و توسعه مواد جدید برای باتری‌های نسل بعدی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: نسبت سوخت به اکسنده، $Li_3V_2(PO_4)_3$، ظرفیت دشارژ، عملکرد چرخه‌ای، نرخ‌پذیری، خواص سینتیکی، سنتز احتراق محلولی.

حق انتشار این مستند، متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است. ۱۴۰۴ ©.

این مقاله تحت گواهی زیر منتشر شده و هر نوع استفاده غیرتجاری از آن مشروط بر استناد صحیح به مقاله و با رعایت شرایط مندرج در آدرس زیر مجاز است:

Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

۱- مقدمه

در حال حاضر، تخریب محیط زیست و بحران انرژی از جمله مسائل جهانی هستند که تمامی کشورها را تحت تأثیر قرار می‌دهند. خودروهای الکتریکی و سیستم‌های ذخیره انرژی باتری، قابلیت ایجاد تحول در سیستم‌های انرژی کنونی و کاهش وابستگی به منابع انرژی سنتی را دارا هستند (۱, ۲). باتری‌های لیتیوم-یونی[1] به دلیل چگالی انرژی بالای خود، به یکی از مهم‌ترین فناوری‌های ذخیره انرژی تبدیل شده‌اند (۳-۶). در توسعه باتری‌های لیتیوم-یونی، دستیابی به مواد کاتدی با عملکرد بالا، پایداری چرخه‌ای برجسته و ثبات ساختاری، بسیار حائز اهمیت است (۷). در دهه‌های اخیر، پژوهشگران مواد الکترودی متعددی را با مزایای مختلف برای سیستم‌های ذخیره انرژی الکتروشیمیایی بررسی کرده‌اند (۸, ۹). از جمله این مواد، ترکیب لیتیوم وانادیوم فسفات $Li_3V_2(PO_4)_3$ (به اختصار LVP)، با فاز مونوکلینیک[2]، به عنوان یک کاندیدای بالقوه برای کاتد باتری‌های لیتیوم-یونی مورد توجه قرار گرفته است. این ماده به دلیل ظرفیت نظری ویژه بالا (۱۳۳ میلی‌آمپر ساعت بر گرم[3] در بازه ولتاژی ۳/۰ – ۴/۳ ولت) و ولتاژ عملیاتی بالا، توجه زیادی را به خود جلب کرده است (۱۰-۱۴). علاوه‌براین، فاز مونوکلینیک $Li_3V_2(PO_4)$، یک ساختار سه‌بعدی تشکیل می‌دهد که از اشتراک یک اتم اکسیژن در بین اکتاهدرال‌های VO_6 و تتراهدرال‌های PO_4 ناشی می‌شود. این ویژگی منجر به پایداری ساختاری و رسانایی یونی بالا در این ماده می‌گردد (۱۵-۱۷). با این حال، آرایش خاص دو گروه $[VO_6]$ در $Li_3V_2(PO_4)_3$، باعث رسانایی الکترونی ذاتی پایین در این ماده می‌شود (2×10^{-8} ثانیه بر سانتی متر) که به‌طور قابل‌توجهی کاربرد صنعتی آن را محدود می‌سازد (۱۸-۲۰). برای بهبود رسانایی الکترونی این کاتد، از روش‌های مختلفی از جمله استفاده از پوشش‌های کربنی، اکسیدهای فلزی رسانا (۲۱)، ساخت ترکیبی (۲۲, ۲۳)، دوپینگ (۲۴-۲۶) و سایر روش‌ها استفاده شده است. یکی از روش‌های محبوب برای بهبود رسانایی الکتریکی این کاتد و مناسب‌سازیآن برای استفاده در نرخ‌های جریان بالا، اعمال پوشش کربنی آمورف روی سطح ذرات $Li_3V_2(PO_4)$ است. علاوه‌براین، در طی کلسینه‌شدن در دماهای بالا، پوشش کربنی می‌تواند از رشد و تجمع ذرات $Li_3V_2(PO_4)$ جلوگیری کند (۲۷). برای ایجاد پوشش کربن بر روی ذرات $Li_3V_2(PO_4)$، منابع مختلفی از کربن، از جمله گلوکز (۲۸, ۲۹)، اسید سیتریک (۳۰)، الکل پلی وینیل (۳۱)، مالتوز (۳۲, ۳۳) و غیره استفاده شده است. در این تحقیق، ستیل تری متیل آمونیوم بروماید[4]، علاوه بر نقش سوخت در سنتز احتراقی[5]، به‌عنوان عامل فعال سطحی[6] و همچنین منبع کربن نیز عمل می‌کند تا بتوان با استفاده از آن لایه کربن مناسبی بر روی ذرات $Li_3V_2(PO_4)$ ایجاد کرد و رسانایی الکتریکی آن‌ها را افزایش داد. هدف این پژوهش توسعه روشی برای سنتز ترکیب $Li_3V_2(PO_4)_3/C$ است که در آن از ستیل تری متیل آمونیوم بروماید با دو نقش همزمان استفاده شود؛ به‌گونه‌ای که علاوه بر عملکرد به‌عنوان عامل فعال سطحی، به‌عنوان پیش‌ماده کربنی نیز عمل کند. این امر باعث می‌شود که در حین کلسیناسیون نیازی به افزودن منبع کربنی مجزا نباشد و در نتیجه فرآیند سنتز ساده‌تر و کارآمدتر گردد. علاوه‌باین، هنگامی‌که CTAB در حلال آب حل می‌شود، به‌طور کامل یونیزه شده و به دو یون مجزا تفکیک می‌شود: کاتیون ستیل‌تری‌متیل‌آمونیوم (CTA^+) و آنیون برمید (Br^+). این خاصیت یونی CTAB باعث می‌شود که در واکنش‌های شیمیایی، به‌طور خاص در فرآیندهای تبادل یونی، نقش کلیدی ایفا کند که موجب کنترل بهتر ویژگی های سطحی میشود (۳۴). چنین رویکردی می‌تواند بهبود چشمگیری در رسانایی الکترونی و عملکرد الکتروشیمیایی این ترکیب ایجاد کند. نوآوری این پژوهش در به‌کارگیری ستیل‌تری‌متیل‌آمونیوم بروماید با نسبت های مختلف برای نخستین بار در روش سنتز احتراقی ماده $Li_3V_2(PO_4)$ است.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق، از تکنیک سنتز احتراقی محلول با کمک ستیل تری متیل آمونیوم بروماید، به‌عنوان سوخت برای دستیابی به فاز مونو کلینیک $Li_3V_2(PO_4)_3/C$ استفاده شد. تمام مواد شیمیایی

مورد استفاده در درجه آزمایشگاهی بود. ابتدا، اسید اگزالیک و آمونیوم مونووانادات (NH_4VO_3)، به‌ترتیب با نسبت مولی استوکیومتری ۲ به ۱ در آب دیونیزه حل شدند و تحت هم‌زدن در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند تا یک محلول آبی شفاف به دست آید. سپس، نیترات لیتیوم ($Li(NO_3)$) و آمونیوم دی هیدروژن فسفات ($NH_4H_2PO_4$)، به ترتیب به محلول اضافه شدند و زمان کافی داده شد که هر یک از افزودنی‌ها کامل حل شوند. سپس سوخت ستیل تری متیل آمونیوم بروماید به طور تدریجی با دو نسبت مولی ۰/۵ و ۱ نسبت به مواد اکسنده ($Li(NO_3)$)، به محلول اضافه شد. مقدار CTAB به‌عنوان سوخت، براساس واکنش زیر محاسبه شد (رابطه ۱):

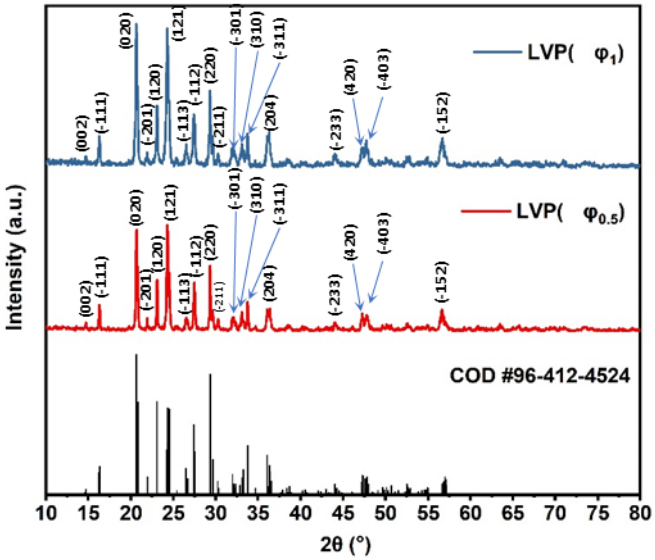
$$3Li(NO_3) + 3NH_4H_2PO_4 + \frac{9}{2}(COOH)_2 + 2NH_4VO_3 + 2nC_{16}H_{42}BrN + (49n - \frac{3}{4})O_2 \rightarrow Li_3V_2(PO_4)_3 + (28n+\frac{13}{2})\,CO_2 + (n)\,N_2 + 3NO_2 + 5NH_3 + (42n+10)\,H_2O + \frac{5}{2}\,CO + nBr_2 \quad (1)$$

که در آن φ نشان‌دهنده نسبت سوخت به اکسنده[۷] است. سپس محلول در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت پنج ساعت هم زده شد تا آب تبخیر شده و یک ژل سبزرنگ تولید شود. برای به‌دست‌آوردن ژل خشک، ژل سبز به مدت یک شبانه‌روز در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شد. برای تشکیل پیش‌ماده، ژل به‌دست‌آمده سپس به مدت دو دقیقه روی هات پلیت سوزانده شد. پیش‌ماده‌های خاکستری حاصل که به‌صورت (φ=۰/۵) LVP و (φ=۱) LVP علامت‌گذاری شدند، به مدت هشت ساعت در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر آرگون/هیدروژن (۹۵ درصد آرگون – ۵ درصد هیدروژن) با استفاده از کوره تیوبی کلسینه شدند تا ذرات نهایی سیاه‌رنگ $Li_3V_2(PO_4)_3$ به دست آید.

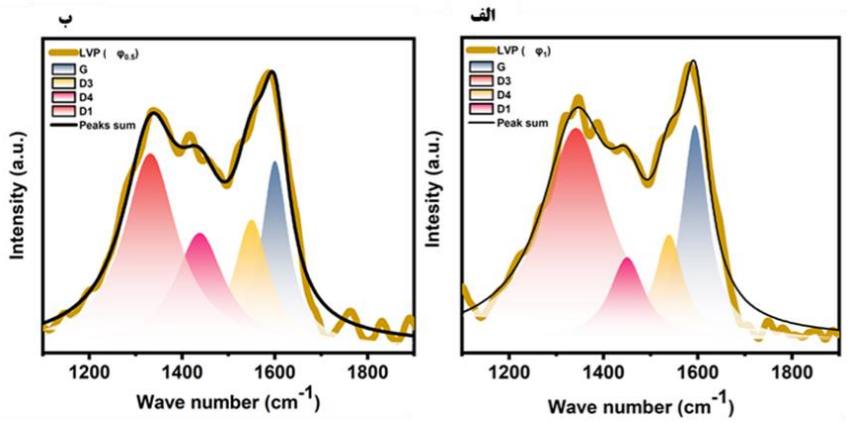
برای بررسی ساختارهای بلوری کامپوزیت‌های تولید شده، از پراش پرتو ایکس[۸] با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس ADVANCE D8(برکر، آلمان) استفاده شد. نمونه‌های پودر، در بازه پراش ۸۰–۱۰ = 2θ درجه اسکن شدند. مورفولوژی سطح با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (تسکان، جمهوری چک) در ولتاژ ۲۰ کیلوولت ارزیابی گردید. همچنین، طیف‌های رامان ترکیبات با اعمال انرژی تحریک لیزر ۵۳۲ نانومتر بر روی دستگاه طیف‌سنج رامان[۹] (میکروسکوپ رامان کانفوکال)، برای بررسی کیفیت پوشش کربنی روی نمونه‌ها ارزیابی شدند. دوغاب همگن و ویسکوز کاتد، با مخلوط‌کردن ماده فعال، کربن سیاه و پلی‌وینیلیدین فلوراید[۱۰] با نسبت جرمی ۸۰ درصد ماده فعال، ۱۰ درصد کربن سیاه، ۱۰ درصد پلی‌وینیلیدین فلوراید تهیه شد. ابتدا پلی‌وینیلیدین فلوراید (PVDF) در حلال N–متیل پیرولیدون[۱۱] حل شد و به مدت ۱۰ دقیقه برای انحلال کامل مخلوط شد. سپس، ماده فعال و کربن سیاه به‌صورت جداگانه در هاون آسیاب شدند تا ترکیبی یکنواخت حاصل شود. این مخلوط به‌تدریج به محلول PVDF در NMP اضافه شد و به هم زده شد تا دوغابی همگن تشکیل شود. در نهایت، دوغاب حاصل به مدت چهار ساعت هم زده شد، سپس با استفاده از دستگاه دکتر بلید روی فویل آلومینیوم اعمال و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت در آون خشک شد. کاتدها به‌صورت دیسک‌هایی با قطر ۱۴ میلی‌متر پانچ شدند و سپس آزمایش‌های الکتروشیمیایی با استفاده از سلول‌های سکه‌ای CR 2016 که در یک گلاوباکس پر شده با گاز آرگون مونتاژ شده بودند، انجام شدند. سلول‌ها حاوی یک مول لیتیوم هگزا فلوروفسفاتت ($LiPF_6$) با ترکیب اتیلن کربنات[۱۲]، دی‌اتیل کربنات[۱۳] و دی‌متیل کربنات[۱۴] با نسبت وزنی ۱:۱:۱ به‌عنوان الکترولیت بودند. علاوه‌براین، در سلول‌ها از فویل فلزی لیتیوم به‌عنوان آند و Celgrad 2400 به‌عنوان جداکننده استفاده شد. آزمایش‌های شارژ/دشارژ گالوانواستاتیک[۱۵]، در بازه ولتاژی ۳–۴/۳ ولت در مقابل Li^+/Li با استفاده از تستر باتری BTS-5V10mA (NEWARE، چین) انجام شد.

۳- نتایج و بحث

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های (φ=۰/۵) LVP و (φ=۱) LVP تهیه شده در شکل (۱) نمایش داده شده‌اند. تمام قله‌های پراش به ساختار مونو کلینیک $Li_3V_2(PO_4)_3$ با گروه فضایی $P2_1/n$ مربوط می‌شود. همان‌طور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، عدم وجود قله‌های پراش کربن نشان داد که پوشش کربنی روی ذرات LVP بسیار نازک بود و یا کربن باقی‌مانده به شکل آمورف



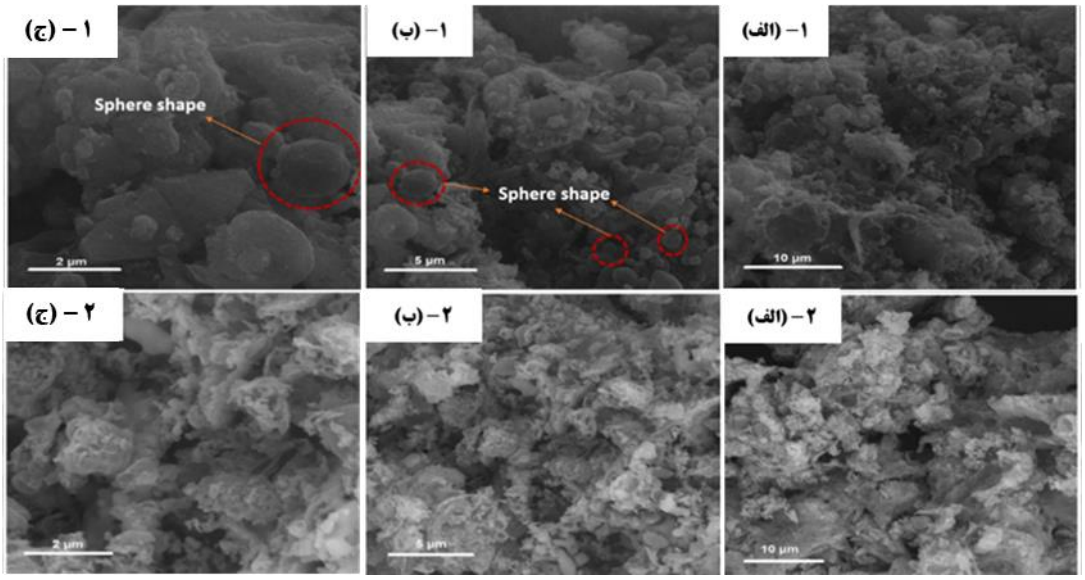
شکل ۱- الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های LVP/C با نسبت‌های سوخت به اکسنده ۱=Φ و ۰/۵=Φ.



شکل ۲- طیف رامان ترکیبات الف) LVP(φ=۱) و ب) LVP(φ=۰/۵).

بود (۳۵). قله‌های تیزتر در نمونه LVP (φ=۱) نشان‌داد که در اثر افزایش نسبت سوخت به اکسنده، درجه بلورینگی ذرات به طور چشمگیری افزایش یافت که می‌تواند بهبود ظرفیت را به دنبال داشته باشد. لایه کربن آمورف طی فرآیندهای پیش‌گرمایش و کلسینه‌شدن، از تبدیل اسید اگزالیک و ستیل تری متیل آمونیوم بروماید به کربن ایجاد می‌شود. همچنین اسید اگزالیک به‌عنوان یک عامل کاهنده[۱۶] عمل کرده و کاهش V^{5+} به V^{3+} را تسهیل می‌کند (۳۶).

همان‌طور که در شکل (۲) نشان داده شده است، طیف‌های رامان برای اثبات حضور لایه کربن و همچنین بررسی کیفیت آن استفاده شدند. تمام طیف‌های رامان نمونه های LVP (φ=۰/۵) و LVP (φ=۱) با استفاده از تابع لورنز، به چهار قله تفکیک شدند (۳۷). همان‌طور که انتظار می‌رفت، قله‌های D_1 و G، به ترتیب در حدود ۱۳۴۶ و ۱۵۸۲ بر سانتی‌متر قرار داشتند. به‌طور کلی، قله D مربوط به فونون‌های نقطه k است، درحالی‌که قله G به فونون E_{2g} اختصاص دارد (۳۸). باندهای D_4 و D_3 به ترتیب ممکن است نشان‌دهنده بخش‌های کربنی آمورف (مانند مولکول‌ها و گروه‌های عاملی آلی) و ارتعاشات کششی C=C یا C-C در ساختارهای مشابه پلی‌ین باشند (۳۹, ۴۰). در اینجا، مقادیر I_G/I_{D1} برای LVP (φ=۱) و LVP (φ=۰/۵) به ترتیب ۱/۰۲

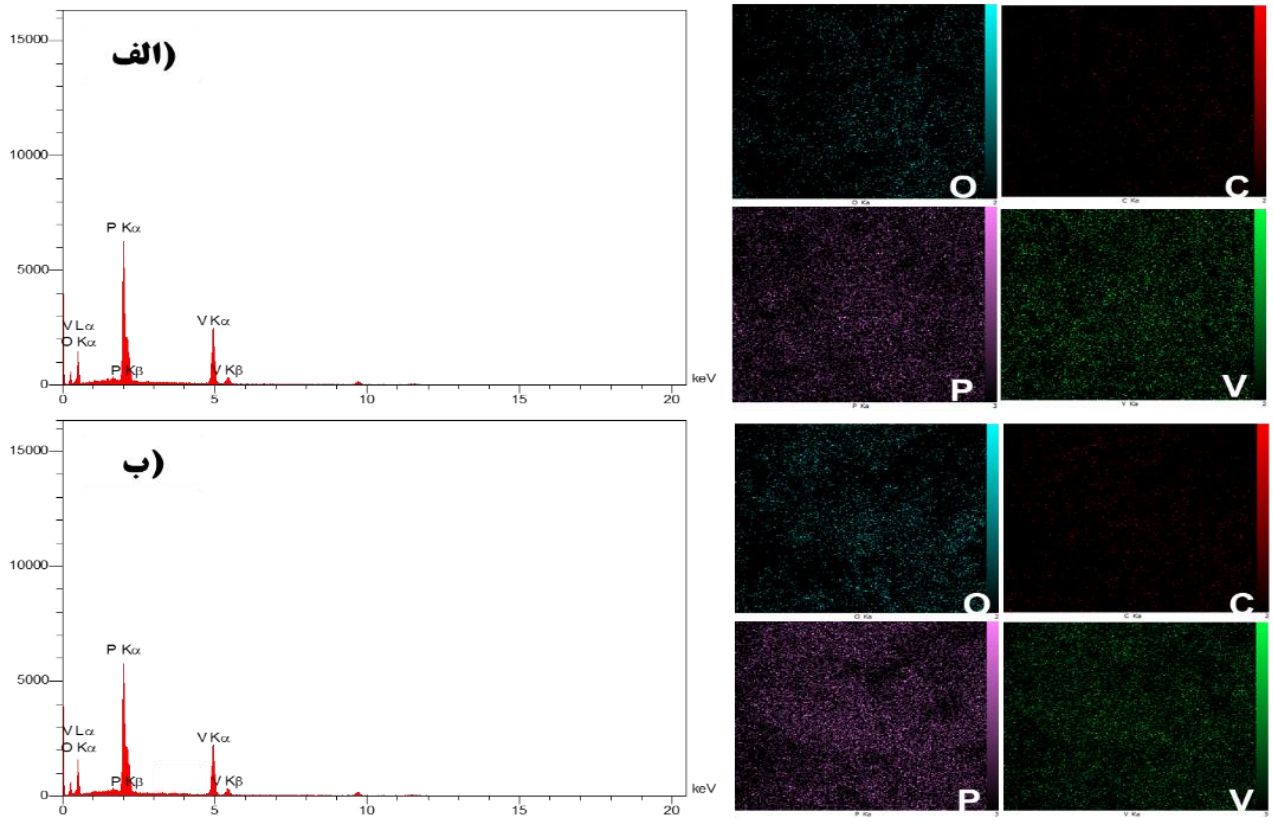


شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ترکیبات ۱(الف و ب و ج) LVP (φ=۱) و ۲(الف و ب و ج) LVP(φ=۰/۵).

و ۰/۹۶۸ بود که نشان می‌دهد درجه گرافیتی شدن با افزایش نسبت سوخت به اکسنده از ۰/۵ به ۱ افزایش یافته که می‌تواند موجب افزایش رسانایی الکتریکی و بهبود عملکرد الکتروشیمیایی شود.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی برای نمونه های LVP (φ=۱) و LVP (φ=۰/۵)، در شکل (۳) ارائه شده‌اند. نمونه LVP(φ=۰/۵)، هیچ مورفولوژی خاصی را نشان نداد و ذرات اگلومره بودند، اما با افزایش نسبت سوخت به اکسنده تا ۱، ذرات ریزتر شدند، ساختارهای میکروکروی ایجاد شد و ساختار متخلخل‌تر شد. در مقایسه با سایر مورفولوژی‌ها، ذرات کروی، مزایای متعددی از جمله چگالی ضربه‌ای بالا و چگالی انرژی حجمی بالا دارند. همچنین، این ویژگی باعث افزایش سطح تماس بین الکترولیت و ماده فعال کاتدی می‌شود که باعث افزایش مکان‌های فعال انتقال یون شده و موجب می‌شود انتقال یون بین الکترولیت و کاتد راحت‌تر و با سرعت بیشتری انجام شود که نهایتا بهبود عملکرد الکتروشیمیایی را به دنبال داشته باشد (۴۱, ۴۲). همچنین، مورفولوژی متخلخل باعث کوتاه‌شدن مسیرهای انتشار یون‌های لیتیوم می‌شود که به‌ویژه در نرخ‌های اسکن بالا مفید بوده و منجر به بهبود قابلیت نرخ‌پذیری می‌شود (۴۳).طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس[16] و نقشه توزیع عناصر برای عناصرV، O، P و C در هر دو نمونه، نشان‌دهنده توزیع یکنواخت این عناصر در سراسر مواد کاتدی بود (شکل ۴).

شکل (۵–الف)، پروفایل‌های شارژ و دشارژ گالوانواستاتیکی الکترودهای LVP(φ=۰/۵) و LVP(φ=۱) را در نرخ جریان C ۰/۱ نشان می‌دهد. هر دو نمونه سه پلاتو[17] متمایز شارژ و دشارژ را نمایش دادند که با داده‌های ولتامتری چرخه‌ای[18] مطابقت داشت. دو پلاتو اکسیداسیون اولیه در ۳/۵۹ و ۳/۶۸ ولت که در نمودار شارژ/دشارژ ظاهر می‌شوند، به استخراج اولین یون لیتیوم و تشکیل فاز منظم $Li_{2.5}V_2(PO_4)_3$ نسبت داده می‌شوند (۴۴). علاوه‌براین، پلاتو سوم در ۴/۰۸ ولت نشان‌دهنده استخراج دومین یون لیتیوم است. الکترودهای LVP (φ=۱) و LVP (φ=۰/۵) ظرفیت‌های دشارژ ویژه‌ای به ترتیب برابر با ۱۱۱/۱۷ و ۹۰/۱۲ میلی‌آمپر ساعت بر گرم را نشان دادند. در مقایسه نمونه سنتزشده با نسبت سوخت به اکسنده ۰/۵با زمانی‌که این نسبت به ۱ افزایش یافت، طول پلاتو های شارژ و دشارژ بلند تر شد که بیانگر ظرفیت دشارژ اولیه بالاتر آن می‌باشد. ظرفیت دشارژ بالای LVP(φ=۱) را می‌توان به ساختار بهبود یافته ی متخلخل آن و همچنین کیفیت بالاتر کربن حاصل از افزایش نسبت سوخت به

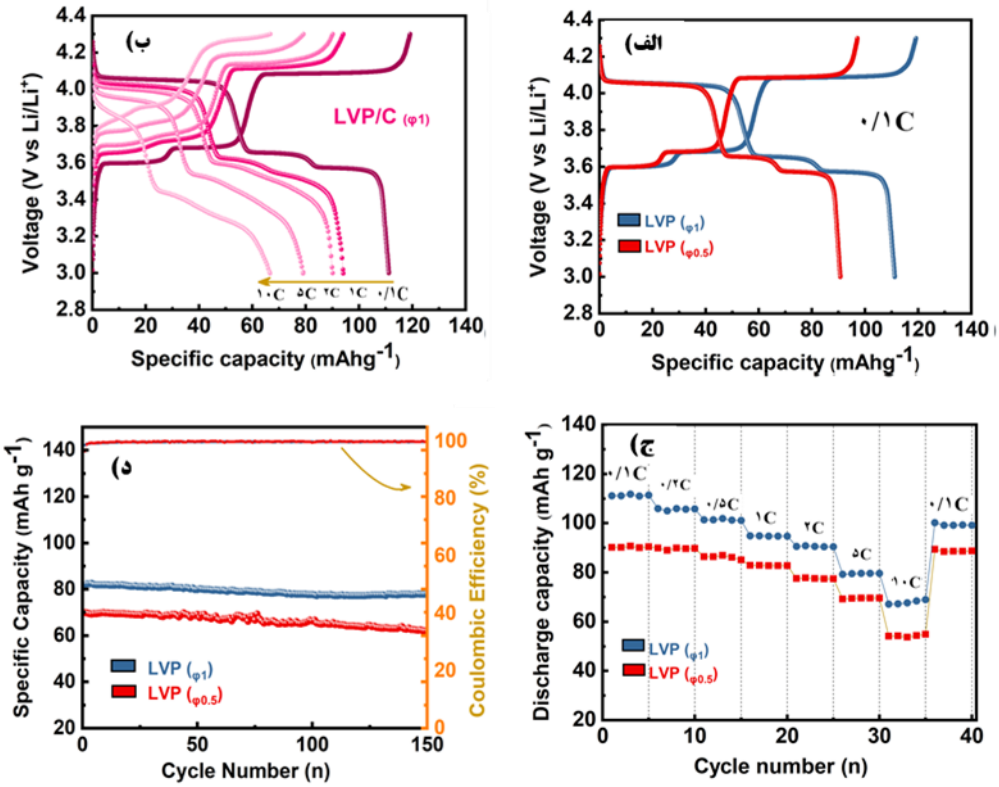


شکل ۴- طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و نقشه توزیع عناصر الف) LVP(φ=۱) ب) LVP(φ=۰/۵).

اکسنده نسبت داد که با نتایج تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و طیف‌سنجی رامان مطابقت دارد. پروفایل‌های شارژ و دشارژ LVP (φ=۱) در نرخ جریان های مختلف در شکل (۵-ب) نشان داده شده‌اند. به وضوح مشخص است که برای هر نرخ جریان، کاتد LVP (φ=۱) پلاریزاسیون کمی را نشان می‌دهد، به‌طوری‌که سه جفت پلاتو ولتاژی همچنان در منحنی‌های شارژ و دشارژ در نرخ اسکن‌های بالا مثل ۱۰C نیز قابل مشاهده هستند.

شکل (۵-ج)، عملکرد نرخ‌پذیری[19] الکترودهای LVP (φ=۱) و LVP (φ=۰/۵) را نشان می‌دهد. در نرخ جریان ۰/۱ C، LVP (φ=۰/۵) ظرفیت دشارژ کمتری نسبت به LVP(φ=۱) نشان داد. همچنین، ظرفیت دشارژ LVP(φ=۰/۵) ، با افزایش نرخ جریان به‌سرعت کاهش یافت و در نرخ جریان ۵ C به ظرفیت پایینی معادل ۶۹ میلی‌آمپر ساعت بر گرم رسید. در مقابل، LVP (φ=۱) ظرفیت دشارژ به‌مراتب بالاتری، معادل ۸۲ میلی‌آمپر ساعت بر گرم را در نرخ جریان ۵ C نشان داد. علاوه‌براین، پس از کاهش تدریجی نرخ جریان به ۰/۱ C، ظرفیت برگشت‌پذیر در نمونه LVP(φ=۱) تقریباً بازیابی شد (۹۳/۲۶ درصد از ظرفیت اولیه دشارژ خود)، درحالی‌که LVP(φ=۰/۵) ظرفیت کمتری نسبت به حالت اولیه خود (۸۷ درصد از ظرفیت اولیه دشارژ خود) و همچنین نمونه سنتزشده با نسبت سوخت به اکسنده ۱ نشان داد. این نتایج، بهبود عملکرد نرخ‌پذیری را نشان می‌دهد که می‌توان آن را به کاهش محدودیت‌های سینتیکی در اثر افزایش نسبت سوخت به اکسنده نسبت داد. این کاهش محدودیت‌های سینتیکی می‌تواند در اثر ایجاد یک‌لایه کربن باکیفیت‌تر باشد که موجب افزایش رسانایی الکتریکی کاتد می‌شود.

عملکرد چرخه‌پذیری نمونه‌های LVP(φ=۱) و LVP(φ=۰/۵)، در نرخ جریان ۵ C در شکل (۵-د) نشان داده شده است. پس از ۱۵۰ چرخه، نمونه LVP(φ=۰/۵) بیشترین



شکل ۵- منحنی‌های شارژ/دشارژ گالوانواستاتیک: (الف) مربوط به الکترودهای LVP(φ=۱) و LVP(φ=۰/۵) در نرخ جریان C ۰/۱ و بازه ولتاژی ۳ تا ۴/۳ ولت؛ (ب) منحنی‌های شارژ/دشارژ برای LVP(φ=۱) در نرخ جریان‌های مختلف از C ۰/۱ تا C ۱۰؛ (ج) قابلیت نرخ پذیری الکترودهای LVP (φ=۱) و LVP(φ=۰/۵) ؛ (د) عملکرد چرخه‌پذیری در نرخ جریان C ۵.

جدول ۱- مقایسه عملکرد پایداری چرخه‌ای کاتد سنتزشده با نسبت سوخت به اکسنده ۱ با سایر تحقیقات

سوخت/عامل فعال سطحی	چگالی جریان	تعداد سیکل	پایداری	رفرنس
گلایسین	۱C	۳۰۰	٪۷۶	(۴۵)
پلی‌وینیل پیرولیدون	۲۰C	۱۲۰	٪۸۲	(۴۶)
اسید اسکوربیک	۰/۱C	۵۰	٪۹۶	(۴۷)
ستیل تری متیل آمونیوم بروماید	۵C	۱۵۰	۹۶/٪۱۹	این تحقیق

کاهش ظرفیت را نشان داد، به‌طوری‌که نرخ حفظ ظرفیت آن به ۸۵/۳۹ درصد کاهش یافت و ظرفیت آن تنها ۶۱/۸ میلی‌آمپر ساعت بر گرم بود. در مقابل، نمونه LVP(φ=۱) عملکرد الکتروشیمیایی استثنایی با ظرفیتی در حدود ۷۹/۱۶ میلی‌آمپر ساعت بر گرم پس از ۱۵۰ چرخه در نرخ جریان C ۵، با نرخ حفظ ظرفیت ۹۶/۱۹ درصد از خود نشان داد که می‌توان نتیجه گرفت ساختار کاتد لیتیوم وانادیوم فسفات با افزایش مقدار سوخت ستیل تری متیل آمونیوم بروماید و رسیدن به یک ساختار با ذرات کروی به طور موفقیت‌آمیزی تثبیت شده است. پایداری چرخه‌ای ماده کاتدی سنتزشده به روش احتراق محلولی با استفاده از ستیل تری متیل آمونیوم بروماید به عنوان سوخت و عامل فعال سطحی با نتایج سایر تحقیقات در جدول (۱) مقایسه شده است.

جدول ۲- داده های مستخرج شده از ولتامتری چرخه ای

نمونه	ولتاژ پیک اکسایش (V)			ولتاژ پیک کاهش (V)			اختلاف ولتاژ بین پیک کاهش و اکسایش (ΔV)		
LVP(φ=۱)	۴/۱۲	۳/۷	۳/۶۲	۴/۰۱	۳/۶۴	۳/۵۶	۰/۱۱	۰/۰۶	۰/۰۶
LVP(φ=۰/۵)	۴/۱۳	۳/۷۱	۳/۶۳	۴/۰۰	۳/۶۳	۳/۵۵	۰/۱۳	۰/۰۸	۰/۰۸

منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای الکترودهای حاصل، در نرخ اسکن ۰/۱ میلی ولت بر ثانیه، در شکل (۶-الف) نمایش داده شده‌اند. سه جفت پیک اکسایش و کاهش در هر دو نمونه LVP (φ=۱) و LVP(φ=۰/۵) مشاهده شدند که با نتایج شارژ و دشارژ (شکل ۵-الف) همخوانی دارند و نشان می‌دهند که سه واکنش اکسایش/کاهش در فرآیند شارژ/دشارژ رخ داده است. این پیک ها به استخراج و جاگذاری دو یون Li^+ به درون ساختار کاتد در طول فرایند انتقال فاز مرتبط هستند. واکنش‌های الکتروشیمیایی برگشت پذیر مربوط به فرایندهای انتقال فاز به صورت روابط زیر هستند:

$$Li_3V_2(PO_4)_3 \leftrightarrow Li_{2.5}V2(PO_4)_3 + 0.5Li^+ + 0.5e^- \quad (۲)$$

$$Li_{2.5}V_2(PO_4)_3 \leftrightarrow Li_2V_2(PO_4)_3 + 0.5Li^+ + 0.5e^- \quad (۳)$$

$$Li_2V_2(PO_4)_3 \leftrightarrow LiV_2(PO_4)_3 + Li^+ + e^- \quad (۴)$$

همان‌طور که در شکل (۶-الف) نشان داده شده است، نمونه LVP(φ=۱) در مقایسه با نمونه LVP (φ=۰/۵) ارتفاع پیک های اکسایش و کاهش بیشتری دارد و از طرفی اختلاف بین پتانسیل‌های پیک های آندی و کاتدی کمتری دارد به طوری که اختلاف بین سومین پیک اکسایش/کاهش برای نمونه LVP (φ=۱) حدود ۰/۱۱ ولت است، درحالی‌که این اختلاف برای نمونه LVP(φ=۰/۵) حدود ۰/۱۳ ولت است. این ویژگی‌ها نشان‌دهنده درجه بالای برگشت‌پذیری الکتروشیمیایی[۲۰]، پلاریزاسیون الکتروشیمیایی[۲۱] پایین و خواص سینتیکی برتر ایجادشده در اثر افزایش نسبت سوخت به اکسنده است (۴۶) که می‌توانند دلیلی برای عملکرد بهتر نرخ پذیری نمونه LVP(φ=۱) باشند. جدول (۲)، موقعیت پیک‌های اکسایش/ کاهش و همچنین اختلاف ولتاژ بین این پیک‌ها را نشان می‌دهد.

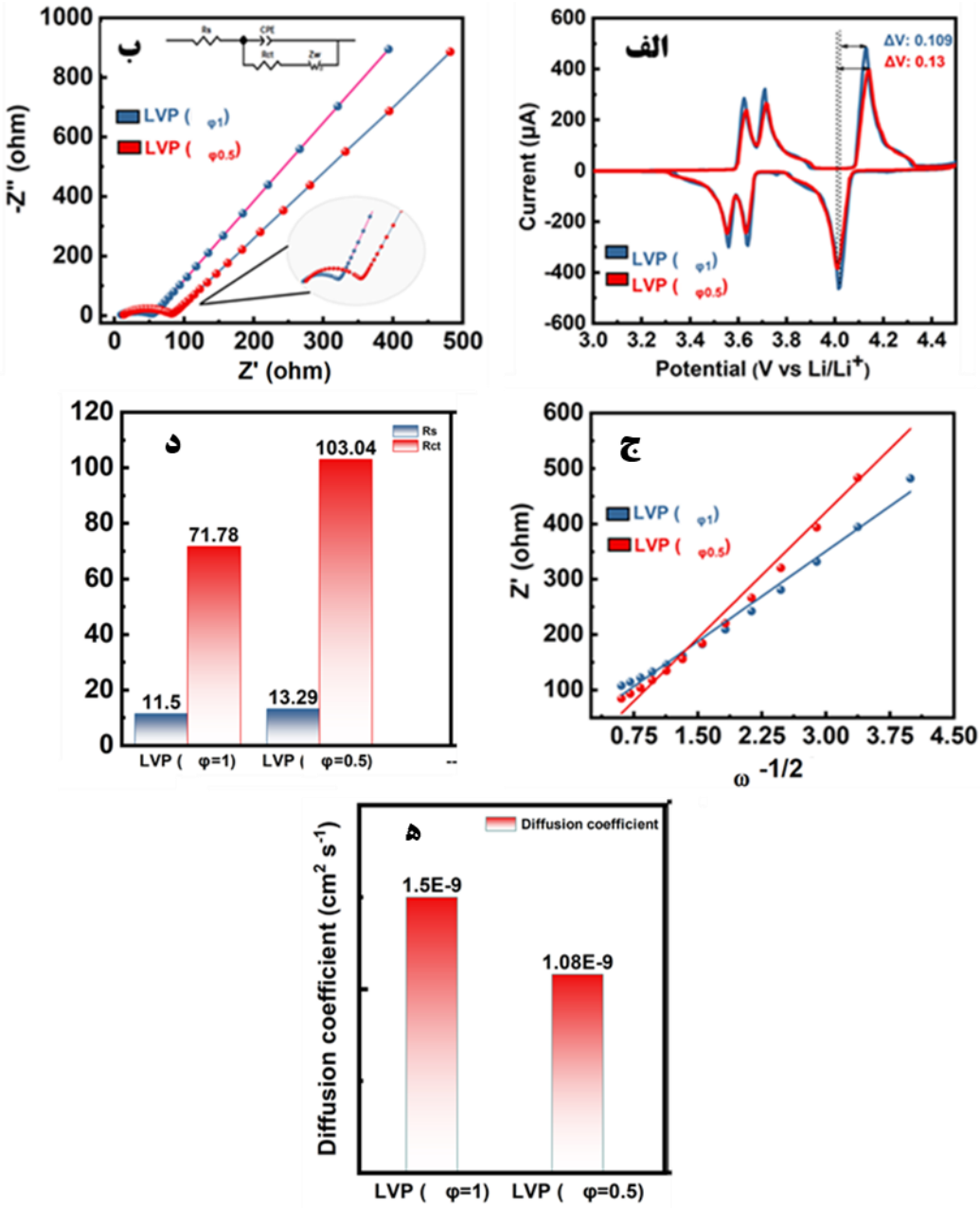
ویژگی‌های سینتیکی نمونه‌های LVP(φ=۱) و LVP(φ=۰/۵) با استفاده از تحلیل امپدانس اسپکتروسکوپی[۲۲] مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۶-ب) که مقاومت‌های مختلف مرتبط با فرایندهای انتقال بار در سطح مشترک الکترود/الکترولیت یا درون الکترود را نشان می‌دهد. در تصویر کوچکی که در شکل (۶-ب) قرار دارد، از یک مدل مدار معادل رایج برای توضیح ویژگی‌های مشاهده‌شده در نمودارهای طیف امپدانس استفاده شده است. نتایج طیف‌های امپدانس برای نمونه‌های LVP (φ=۱) و LVP (φ=۰/۵)، یک خط شیب‌دار با شیب مثبت در ناحیه فرکانس پایین را نشان می‌دهد که به امپدانس واربرگ (Zw) مرتبط است. یک بخش نیم‌دایره‌ای در ناحیه فرکانس متوسط مشاهده می‌شود که به مقاومت انتقال بار (Rct) مربوط است و یک نقطه تقاطع کوچک در ناحیه فرکانس بالا دیده می‌شود که به مقاومت اهمی (Rs) نسبت داده می‌شود (۴۸, ۴۹).

نمودارهای نایکوئیست نشان دادند که مقاومت انتقال بار (Rct) در نمونهٔ LVP (φ=۱) (۷۴/۰۸ Ω) و به طور قابل‌توجهی کمتر از نمونه LVP(φ=۰/۵) (۱۰۳/۰۴ Ω) بود که بیانگر این است که افزایش نسبت سوخت به اکسنده از ۰/۵ به ۱، باعث بهبود سینتیک انتقال بار و رسانایی الکترونی شده است. علاوه‌براین، ضرایب انتشار Li^+ (D) برای دو نمونه با استفاده از معادله‌ای که بر اساس داده‌های امپدانس اسپکتروسکوپی تنظیم شده است، تعیین شدند (روابط ۵ و ۶) (۵۰):

$$D = (R^2T^2)/(2A^2n^4F^4C^2\sigma^2) \quad (۵)$$

$$Z' = Rs + Rct + \sigma\omega^{(-1/2)} \quad (۶)$$

در این معادله R نمایشگر ثابت گازها، T دمای مطلق، F ثابت فارادی، A مساحت مؤثر الکترود، C غلظت یون‌های Li^+ و n



شکل ۶- (الف) پروفایل های ولتامتری چرخه ای برای نمونه های LVP (φ=۱) و LVP(φ=۰/۵) در نرخ اسکن ۰/۱ میلی ولت بر ثانیه در بازه ولتاژی ۰/۳-۴/۳ ولت، (ب) نمودار طیف امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) همراه با مدل مدار معادل نشان داده شده در کادر داخل تصویر، ج) شیب پاسخ خطی امپدانس واربرگ نسبت به جذر معکوس فرکانس، (د و ه) پارامترهای برآورد شده با برازش داده‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS).

تعداد الکترون‌های تبادل شده در فرایند الکتروشیمیایی است. همان‌طورکه در شکل (۶-ج) نشان داده شده است، مقادیر ضریب واربرگ (σ) با شیب نمودار Z' در مقابل $\omega^{(-1/2)}$ مطابقت دارند. نتایج داده‌های فیت شده بر اساس مدار معادل و ضرایب نفوذ یون لیتیوم (D_{Li^+}) در شکل های (۶-د) و (۶-ه) گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد که در اثر افزایش نسبت سوخت به اکسنده ضریب نفوذ یون لیتیوم افزایش یافته و همچنین مقادیر Rs و Rct مقادیر کمتری را نشان دادند. این موضوع بیانگر این

جدول ۳- پارامترهای فیت شده با استفاده از مدار معادل

پارامتر	نمونه(φ=۰/۵)LVP	نمونه (φ=۱)LVP
R_S (Ω)	۱۳/۲۹	۱۱/۵
CPE1-T (s)	۱/۵۶E-۵	۳/۷۷E-۵
CPE1-P	۰/۶۹۸۹	۰/۷۱۰۹۶
Rct (Ω)	۱۰۳/۰۴	۷۱/۷۸
W1-R (Ω)	۱۳۳/۱	۱/۳۳E-۶
W1-T (s)	۰/۸۹۹۹	۳/۴۹E-۱۱
W1-P	۰/۲۷۶۷	۰/۳۶۹۲

است که انتخاب نسبت سوخت به اکسنده مناسب در سنتز احتراق محلولی ماده $Li_3V_2(PO_4)_3$ میتواند به طور چشمگیری باعث بهبود عملکرد الکتروشیمیایی این ترکیب شود. پارامترهای فیت-شده با استفاده از مدار معادل در جدول (۳) گزارش شده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، ماده کاتدی $Li_3V_2(PO_4)_3$ با استفاده از روش احتراق محلولی و با نسبت‌های مولی مختلف سوخت به اکسنده با موفقیت سنتز شد. در این روش، اسید اگزالیک به‌عنوان عامل کاهنده، ستیل تری متیل آمونیوم بروماید به‌عنوان سوخت و منبع کربن استفاده شدند. عملکرد الکتروشیمیایی ترکیبات $Li_3V_2(PO_4)_3$ زمانی‌که سوخت و اکسنده‌ها با نسبت مولی یکسان اضافه شدند، به طور قابل‌توجهی بهبود یافت. نمونه بهینه‌شده LVP(φ=۱)، ظرفیت دشارژی برابر با ۱۱۱/۱۷ میلی‌آمپر ساعت بر گرم در نرخ جریان C ۰/۱ و ۸۲ میلی‌آمپر ساعت بر گرم در نرخ جریان C ۵ نشان داد که بیانگر ظرفیت بالا و قابلیت نرخ‌پذیری عالی این نمونه است. علاوه‌براین، ارزیابی‌های عملکرد چرخه‌پذیری تأیید کرد که استفاده از نسبت سوخت به اکسنده برابر، به‌طور قابل‌توجهی پایداری ساختاری ماده را بهبود بخشیده است؛ به‌طوری‌که نمونه LVP(φ=۱)، بعد از ۱۵۰ چرخه در نرخ جریان C ۵، توانست ۹۶/۱۹ درصد از ظرفیت اولیه خود را حفظ کند. علاوه‌براین، روش‌های متعددی بهبود ویژگی‌های سینتیکی LVP(φ=۱) نسبت به LVP(φ=۰/۵) را تأیید کردند که نشان می‌دهد افزایش نسبت سوخت به اکسنده از ۰/۵ به ۱، می‌تواند مقاومت انتقال بار را کاهش داده و رسانایی الکتریکی $Li_3V_2(PO_4)_3$ را به‌طور قابل‌توجهی افزایش دهد. بر اساس این پژوهش، می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از نسبت مولی مناسب سوخت به اکسنده در روش سنتز احتراق محلولی، می‌تواند عملکرد الکتروشیمیایی کاتد $Li_3V_2(PO_4)_3$ را بهبود بخشد و بدین ترتیب توسعه کاتدهای با بازدهی بالا برای باتری‌های لیتیوم - یونی (LIBs) را تسهیل نماید.

تشکر و سپاسگزاری

این تحقیق حمایت خاصی از مؤسسات عمومی، صنعتی و غیرانتفاعی دریافت نکرده است و تنها حامیان این پروژه اساتید راهنما و مشاور بودند و از کمک‌های ایشان تقدیر و تشکر می‌شود.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافعی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

سهم نویسندگان

محمد طاهرنژاد جوزم: جمع آوری داده‌ها، تحلیل وتفسیر داده-ها، نوشتن مقاله. **مسعود هاشمی نیاسری**: طراحی و ایده پردازی مطالعه، اعتبارسنجی نتایج، راهنمائی پروژه، مدیریت منابع. **سید مرتضی مسعودپناه**: طراحی و ایده پردازی مطالعه، اعتبارسنجی نتایج، مدیریت منابع.

واژه‌نامه

1. lithium-ion batteries
2. monoclinic
3. $mAhg^{-1}$
4. cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)
5. solution combustion synthesis
6. surfactant
7. fuel-to-oxidant ratio
8. X-ray diffraction (XRD)
9. Raman spectroscopy
10. polyvinylidene fluoride (PVDF)
11. N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)
12. ethylene carbonate (ED)
13. diethyl carbonate (DEC)
14. dimethyl carbonate (DMC)
15. charge/discharge galvanostatic
16. reductive agent
17. platue
18. cyclic voltammetry
19. rate capability
20. electrochemical reversibility
21. electrochemical polarization
22. electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

مراجع

1. Tian J, Fan Y, Pan T, Zhang X, Yin J, Zhang Q. A critical review on inconsistency mechanism, evaluation methods and improvement measures for lithium-ion battery energy storage systems. Renew Sust Energ. 2024;189:113978. https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113978
2. Yang B, Qian Y, Li Q, Chen Q, Wu J, Luo E, et al. Critical summary and perspectives on state-of-health of lithium-ion battery. Renewable and Sustainable Energy Rev. 2024;190:114077. https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.114077
3. Mahanipour HG, Masoudpanah S, Adeli M, Hoseini SMH. Regeneration of LiNi0. 6Co0. 2Mn0. 2O2 material from spent lithium-ion batteries by solution combustion synthesis method. J Energy Storage 2024;79:110192. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.110192
4. Wakihara M. Recent developments in lithium ion batteries. Mater Sci Eng R: Rep. 2001;33(4):109-34. https://doi.org/10.1016/S0927-796X(01)00030-4
5. Xu X, Han X, Lu L, Zhang Z, Wang F, Yang M, et al. Challenges and opportunities toward long-life lithium-ion batteries. J Power Sources 2024;603:234445. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234445
6. Zanoletti A, Carena E, Ferrara C, Bontempi E. A Review of Lithium-Ion Battery Recycling: Technologies, Sustainability, and Open Issues. Batteries 2024;10(1):38. https://doi.org/10.3390/batteries10010038
7. Xia Y, Yu L, Lu C, Zhu J, Xiao Z, Zhang J, et al. Passion fruit-like structure endows Li3V2 (PO4) 3@ C/CNT composite with superior cyclic stability and rate performance. J Alloys Compd. 2021;859:157806. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157806
8. Chen J, Deng W, Gao X, Yin S, Yang L, Liu H, et al. Demystifying the lattice oxygen redox in layered oxide cathode materials of lithium-ion batteries. ACS nano 2021;15(4):6061-104. https://doi.org/10.1021/acsnano.1c00304
9. Zhao D, Mo L, Han Q, Xie L, Zhu L, Cao X. Nitrogen-doped carbon-coated Li 3 V 2 (PO 4) 3 as cathode materials for high-performance lithium storage. Ion. 2021;27:507-15. https://doi.org/10.1007/s11581-020-03878-x
10. Hsiang H-I, Cai B-R, Chung S-H, Chu L-W, Tseng J-R, Shen Y-M. Preparation and electrochemical properties of Li3V2 (PO4) 3 glass-ceramic materials. Ceram Int. 2023;49(21):34155-63. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.122
11. Mohanty D, Lu Z-L, Hung I-M. Effect of carbon coating on electrochemical properties of Li3V2 (PO4) 3 cathode synthesized by citric-acid gel method for lithium-ion batteries. J Appl Electrochem. 2023;53(5):1003-13. https://doi.org/10.1007/s10800-022-01828-1
12. Ruan T, Lu S, Lu J, Niu J, Li R. Unraveling the intercalation chemistry of multi-electron reaction for polyanionic cathode $Li_3V_2(PO_4)_3$. Energy Storage Mater. 2023;55:546-55. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.12.021
13. Tong J, Su A, Ma T, Ba J, Wang L, Zhang Z, et al. Boosting Low Temperature Performance of Lithium Ion Batteries at− 40° C Using a Binary Surface Coated Li3V2 (PO4) 3 Cathode Material. Adv Funct Mater. 2024;34(10):2310934. https://doi.org/10.1002/adfm.202310934
14. Xu R, Yan Y, Wang X, Yu Z, Liu Z, Wang J, et al. High specific capacity of Li3V2 (PO4) 3/C glass-ceramic with ultralow carbon content. Ceram Int. 2024;50(13):22905-13. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.015
15. Choi D, Shim J-Y, Choi S, Park S, Jeong H, Kim M-S, et al. Formation of effective carbon composite structure for improving electrochemical performances of rhombohedral Li3V2 (PO4) 3 as both cathode and anode materials for lithium ion batteries. J Electroanal Chem. 2023;928:117076. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.117076
16. Lokeswararao Y, Dakshinamurthy AC, Budumuru

AK, Sudakar C. Influence of nano-fibrous and nano-particulate morphology on the rate capability of Li3V2 (PO4) 3/C Li-ion battery cathode. Mater Res Bull. 2023;166:112331. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112331
17. Zhang Z, He Q, Lu J, Xu Q, Tao Y, Du J, et al. Preparation of Li3V2 (PO4) 3@ C composites using aluminum chloride catalyzed fermentation residue of bioethanol production with reed as carbon source for long life Li-ion batteries. Ind Crops Prod. 2024;209:117946. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117946
18. Jiang S. Fabrication and characterization of plate-like Li3V2 (PO4) 3@ C as cathode material for energy storage. Solid State Ion. 2018;325:128-32. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.08.005
19. Li X, Wang N, Su T, Chai Y. Three-dimensional carbon network supported Li3V2 (PO4) 3/C and Na3V2 (PO4) 3/C composites for lithium/sodium storage. Appl Surf Sci. 2022;601:154285. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154285
20. Yaghtin A, Masoudpanah SM, Hasheminiasari M, Salehi A, Safanama D, Ong CK, et al. Effect of reducing agent on solution synthesis of Li3V2 (PO4) 3 cathode material for lithium ion batteries. Mol. 2020;25(16):3746. https://doi.org/10.3390/molecules25163746
21. Zhai J, Zhao M, Wang D, Qiao Y. Effect of MgO nanolayer coated on Li3V2 (PO4) 3/C cathode material for lithium-ion battery. J Alloys Compd. 2010;502(2):401-6. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.181
22. Yan H, Li M, Fu Y, Chen S, Wang Y, Zhang B. Conductive polypyrrole-promoted Li3V2 (PO4) 3 nanocomposite for rechargeable lithium energy storage. J Phys Chem Solids 2022;167:110787. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110787
23. Zhu L, Mo L, Xie L, Cao X. Synthesis and electrochemical Li-storage performance of Li2ZrO3-Li3V2 (PO4) 3/C composites. Electrochem commun. 2021;122:106908. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106908
24. Jiang L, Fu C, Li K, Zhou H, Huang Y, Kuang Y. K-doped Li3V2 (PO4) 3: a novel cathode material for high performance lithium-ion batteries. Mater Lett. 2017;198:73-5. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.04.014
25. Kee Y, Dimov N, Kobayashi E, Kitajou A, Okada S. Structural and electrochemical properties of Fe-and Al-doped Li3V2 (PO4) 3 for all-solid-state symmetric lithium ion batteries prepared by spray-drying-assisted carbothermal method. Solid State Ion. 2015;272:138-43. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.01.006
26. Li N, Yu Y, Tong Y, Liu T, Zhang X. Sc3+-doping effects on porous Li3V2 (PO4) 3/C cathode with superior rate performance and cyclic stability. Ceram Int. 2021;47(24):34218-24. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.331
27. Rui X, Yan Q, Skyllas-Kazacos M, Lim TM. Li3V2 (PO4) 3 cathode materials for lithium-ion batteries: A review. J Power Sources 2014;258:19-38. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.126
28. Chang C, Xiang J, Shi X, Han X, Yuan L, Sun J. Hydrothermal synthesis of carbon-coated lithium vanadium phosphate. Electrochim Acta. 2008;54(2): 623-7. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.07.038
29. Wang L, Zhou X, Guo Y. Synthesis and performance of carbon-coated Li3V2 (PO4) 3 cathode materials by a low temperature solid-state reaction. J Power Sources 2010;195(9):2844-50. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.056
30. Jiang T, Pan W, Wang J, Bie X, Du F, Wei Y, et al. Carbon coated Li3V2 (PO4) 3 cathode material prepared by a PVA assisted sol–gel method. Electrochim Acta 2010;55(12):3864-9. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.026
31. Wang J, Zhang X, Liu J, Yang G, Ge Y, Yu Z, et al. Long-term cyclability and high-rate capability of Li3V2 (PO4) 3/C cathode material using PVA as carbon source. Electrochim Acta. 2010;55(22):6879-84. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.077
32. Rui X, Ding N, Liu J, Li C, Chen C. Analysis of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in Li3V2 (PO4) 3 cathode material. Electrochim Acta. 2010;55(7):2384-90. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.096
33. Rui X, Li C, Liu J, Cheng T, Chen C. The Li3V2 (PO4) 3/C composites with high-rate capability prepared by a maltose-based sol–gel route. Electrochim Acta. 2010;55(22):6761-7. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.093
34. Sanei SA, Masoudpanah SM, Bafghi MS. CTAB-assisted solvothermal growth of CuCo2S4 on nickel foam for high-performance symmetric supercapacitor. J Energy Storage 2023;73:109130. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109130
35. Zhang L-L, Li Y, Peng G, Wang Z-H, Ma J, Zhang W-X, et al. High-performance Li3V2 (PO4) 3/C cathode materials prepared via a sol–gel route with double carbon sources. J Alloys Compd. 2012;513:414-9. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.10.059
36. Zheng J-C, Li X-H, Wang Z-X, Guo H-J, Hu Q-Y, Peng W-J. Li3V2 (PO4) 3 cathode material synthesized by chemical reduction and lithiation method. J Power Sources 2009;189(1):476-9. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.044
37. Sarmadi A, Masoudpanah S, Ong C. Combustion synthesis of LiFePO4 cathode material: Effects of l-Lysine fuel and solvent type. J Electroanal Chem. 2023;938:117450. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117450
38. Huang Z, Luo P, Zheng H, Lyu Z. Aluminum-doping effects on three-dimensional Li3V2 (PO4) 3@

C/CNTs microspheres for electrochemical energy storage. Ceram Int. 2022;48(13):18765-72. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.151
39. Hwang J, Kong KC, Chang W, Jo E, Nam K, Kim J. New liquid carbon dioxide based strategy for high energy/power density LiFePO4. Nano Energy 2017;36:398-410. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.04.046
40. Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, Niessner R, Pöschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. Carbon 2005;43(8):1731-42. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018
41. Bograchev DA, Volfkovich YM, Sosenkin VE, Podgornova OA, Kosova NV. The influence of porous structure on the electrochemical properties of LiFe0. 5Mn0. 5PO4 cathode material prepared by mechanochemically assisted solid-state synthesis. Energies 2020;13(3):542. https://doi.org/10.3390/en13030542
42. Yang Q, Liu Q, Ling W, Dai H, Chen H, Liu J, et al. Porous Electrode Materials for Zn-Ion Batteries: From Fabrication and Electrochemical Application. Batteries 2022;8(11):223. https://doi.org/10.3390/batteries8110223
43. Chen Z, Yan X, Zhu H, Wang Y, Liu Q, Duan J, et al. Lithium-Rich Layered Oxide with a Porous Prism Architecture for High-Performance Cathode Materials of Lithium-Ion Batteries. ACS Appl Energy Mater. 2022;5(9):10973-82. https://doi.org/10.1021/acsaem.2c01653
44. Ivanishchev A, Churikov A, Ushakov A. Lithium transport processes in electrodes on the basis of Li3V2 (PO4) 3 by constant current chronopotentiometry, cyclic voltammetry and pulse chronoamperometry. Electrochim Acta. 2014;122:187-96. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.131
45. Kalaga K, Sayed FN, Rodrigues M-TF, Babu G, Gullapalli H, Ajayan PM. Doping stabilized Li3V2(PO4)3 cathode for high voltage, temperature enduring Li-ion batteries. J Power Sources 2018;390:100-7. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.048
46. Wang H, Li Y, Huang C, Zhong Y, Liu S. High-rate capability of Li3V2 (PO4) 3/C composites prepared via a polyvinylpyrrolidone-assisted sol–gel method. J Power Sources 2012;208:282-7. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.055
47. Qiao YQ, Tu JP, Xiang JY, Wang XL, Mai YJ, Zhang D, et al. Effects of synthetic route on structure and electrochemical performance of Li3V2(PO4)3/C cathode materials. Electrochim Acta. 2011;56(11):4139-45. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.109
48. Zhang L-L, Liang G, Peng G, Zou F, Huang Y-H, Croft MC, et al. Significantly improved electrochemical performance in Li3V2 (PO4) 3/C promoted by SiO2 coating for lithium-ion batteries. J Phys Chem C 2012;116(23):12401-8.
49. Zhang P, Zhai X, Huang H, Zhou J, Li X, He Y, et al. Synergistic Na+ and F− co-doping modification strategy to improve the electrochemical performance of Li-rich Li1· 20Mn0· 54Ni0· 13Co0· 13O2 cathode. Ceram Int. 2020;46(15):24723-36. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.263
50. Keshavarz A, Masoudpanah S, Nasrinpour H, Sarkar T, Aslibeiki B. Effect of strontium phosphate coating on NCM811 powders for high-performance Li-ion battery cathode. J Energy Storage 2024;99:113379. https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113379