



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 Hasheminasari 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 ($\phi = 0.5$ and $\phi = 1$). 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 $\phi = 1$ 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 $\phi = 1$ 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, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, Discharge capacity, Cycling performance, Rate capability, Kinetic properties, Solution combustion synthesis.

How to Cite: Tahernejad Javazm M, Hasheminasari 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

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

شاپا الکترونیکی: ۵۷۳۳-۲۴۲۳

شاپا: ۶۰۰X-۲۲۵۱



مقاله پژوهشی

عملکرد الکتروشیمیایی کاتد لیتیوم و انادایوم فسفات سنتز شده به روش احتراق محلولی با کمک ستیل تری متیل آمونیوم بروماید به عنوان سوخت جهت کاربرد در باتری های لیتیوم- یون

محمد طاهر نژاد جوزم*^{ID}، مسعود هاشمی نیاسری و سید مرتضی مسعود پناه

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: بهینه سازی فسفات های قلیایی و انادایوم از طریق کنترل روش های سنتز، نقش کلیدی در بهبود عملکرد آنها ایفا می کند. در این پژوهش، تأثیر افزودن سوخت ستیل تری متیل آمونیوم بروماید با درصدهای مولی مختلف نسبت ماده اکسند (نیترا لیتیوم) بر خواص الکتروشیمیایی کاتد لیتیوم و انادایوم فسفات بررسی شد.

مواد و روش ها: روش سنتز احتراقی محلول، برای تولید نمونه های لیتیوم و انادایوم فسفات با دو نسبت مختلف سوخت به اکسند ($\phi = 1$ و $\phi = 0.5$) استفاده گردید و از ستیل تری متیل آمونیوم بروماید علاوه بر سوخت به عنوان منبع کربن نیز استفاده شد.

یافته ها: نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که افزایش نسبت سوخت به اکسند از ۰/۵ به ۱، باعث ایجاد ذرات کروی در مورفولوژی شد که به نوبه خود منجر به بهبود عملکرد الکتروشیمیایی شد. نمونه لیتیوم و انادایوم فسفات با $\phi = 1$ ، عملکرد الکتروشیمیایی برتر با ظرفیت تخلیه ویژه ای معادل ۱۱۱/۱۷ میلی آمپر ساعت بر گرم در نرخ جریان ۰/۱ C و ۶۸ میلی آمپر ساعت بر گرم در نرخ جریان ۵ C از خود نشان داد. پس از ۱۵۰ چرخه، نمونه نمونه لیتیوم و انادایوم فسفات با $\phi = 1$ ظرفیت ۷۹/۱۶ میلی آمپر ساعت بر گرم را در نرخ جریان ۵ C حفظ کرد.

نتیجه گیری: یافته های این پژوهش نشان می دهد که استفاده از ستیل تری متیل آمونیوم بروماید در فرایند سنتز احتراقی محلول و تنظیم نسبت سوخت به اکسند، می تواند نقش مهمی در بهینه سازی ساختار و بهبود عملکرد الکتروشیمیایی کاتد لیتیوم و انادایوم فسفات داشته باشد. نتایج این تحقیق می تواند در بهینه سازی فرایندهای سنتز و توسعه مواد جدید برای باتری های نسل بعدی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: نسبت سوخت به اکسند، $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ، ظرفیت دشوار، عملکرد چرخه ای، نرخ پذیری، خواص سینتیکی، سنتز احتراق محلولی.



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^۱ 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 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (به اختصار LVP)، با فاز مونوکلینیک^۲، 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^۳ در بازه ولتاژی ۳/۰ - ۴/۳ ولت) و ولتاژ عملیاتی بالا، توجه زیادی را به خود جلب کرده است (۱۰-۱۴). علاوه بر این، فاز مونوکلینیک $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ، 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 $[\text{VO}_6]$ در $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 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 مناسب‌سازی آن برای استفاده در نرخ‌های جریان بالا، اعمال پوشش کربنی آمورف روی سطح

ذرات $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ است. علاوه بر این، در طی کلسینه‌شدن در دماهای بالا، پوشش کربنی می‌تواند از رشد و تجمع ذرات $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ جلوگیری کند (۲۷). برای ایجاد پوشش کربن بر روی ذرات $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ، 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^۴، علاوه بر نقش سوخت در سنتز احتراقی^۵، به عنوان عامل فعال سطحی^۶ و همچنین منبع کربن نیز عمل می‌کند تا بتوان با استفاده از آن لایه کربن مناسبی بر روی ذرات $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ایجاد کرد و رسانایی الکتریکی آن‌ها را افزایش داد. هدف این پژوهش توسعه روشی برای سنتز ترکیب $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ است که در آن از ستیل تری متیل آمونیوم بروماید با دو نقش همزمان استفاده شود؛ به گونه‌ای که علاوه بر عملکرد به عنوان عامل فعال سطحی، به عنوان 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. علاوه بر این، هنگامی که CTAB در حلال آب حل می‌شود، به‌طور کامل یونیزه شده و به دو یون مجزا تفکیک می‌شود: کاتیون ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم (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 ویژگی‌های سطحی می‌شود (۳۴). چنین رویکردی می‌تواند بهبود چشمگیری در رسانایی الکترونی و عملکرد الکتروشیمیایی این ترکیب ایجاد کند. نوآوری این پژوهش در به‌کارگیری ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم بروماید با نسبت‌های مختلف برای نخستین بار در روش سنتز احتراقی ماده $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ است.

۲- مواد و روش تحقیق

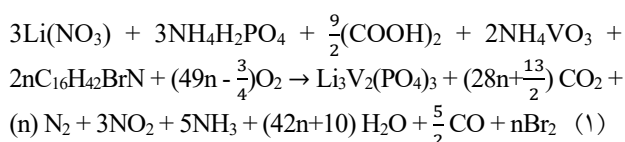
در این تحقیق، از تکنیک سنتز احتراقی محلول با کمک ستیل تری متیل آمونیوم بروماید، به عنوان سوخت برای دستیابی به فاز مونو کلینیک $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ استفاده شد. تمام مواد شیمیایی

دستگاه طیف سنج رامان^۹ (میکروسکوپ رامان کانفوکال)، برای بررسی کیفیت پوشش کربنی روی نمونه‌ها ارزیابی شدند. دوغاب همگن و ویسکوز کاتد، با مخلوط کردن ماده فعال، کربن سیاه و پلی‌وینیلیدین فلوراید^{۱۰} با نسبت جرمی ۸۰ درصد ماده فعال، ۱۰ درصد کربن سیاه، ۱۰ درصد 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 به صورت جداگانه در هاون آسیاب شدند تا ترکیبی یکنواخت حاصل شود. این مخلوط به تدریج 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 به صورت 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 مونتاز شده بودند، انجام شدند. سلول‌ها حاوی یک مول لیتیوم هگزا فلوروفسفات (LiPF₆) با ترکیب اتیلن کربنات^{۱۲}، دی‌اتیل کربنات^{۱۳} و دی‌متیل کربنات^{۱۴} با نسبت وزنی ۱:۱:۱ به عنوان الکترولیت بودند. علاوه بر این، در سلول‌ها از فویل فلزی لیتیوم به عنوان آند و Celgrad 2400 به عنوان جداکننده استفاده شد. آزمایش‌های شارژ/دشارژ گالوانواستاتیک^{۱۵}، در بازه ولتاژی ۳-۴/۳ ولت در مقابل Li⁺/Li با استفاده از تستر باتری و لیتاری (NEWARE) BTS-5V10mA، چین) انجام شد.

۳- نتایج و بحث

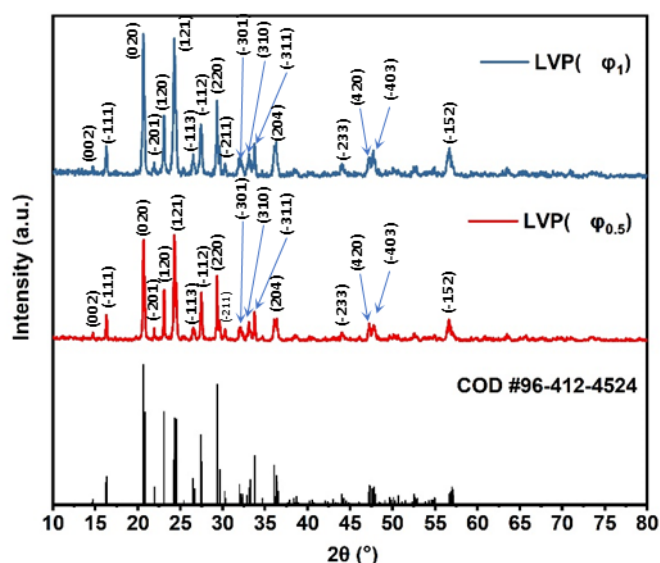
الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های LVP ($\varphi=0/5$) و ($\varphi=1$) تهیه شده در شکل (۱) نمایش داده شده‌اند. تمام قله‌های پراش به ساختار مونو کلینیک Li₃V₂(PO₄)₃ با گروه فضایی P2₁/n مربوط می‌شد. همان‌طور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، عدم وجود قله‌های پراش کربن نشان داد که پوشش کربنی روی ذرات LVP بسیار نازک بود و یا کربن باقی‌مانده به شکل آمورف

مورد استفاده در درجه آزمایشگاهی بود. ابتدا، اسید اگزالیک و آمونیوم مونووانادات (NH₄VO₃)، به ترتیب 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، نیتрат لیتیوم (Li(NO₃)) و آمونیوم دی‌هیدروژن فسفات (NH₄H₂PO₄)، 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 ۵/۰ و ۱ نسبت به مواد اکسنده (Li(NO₃))، به محلول اضافه شد. مقدار CTAB به عنوان سوخت، براساس واکنش زیر محاسبه شد (رابطه ۱):

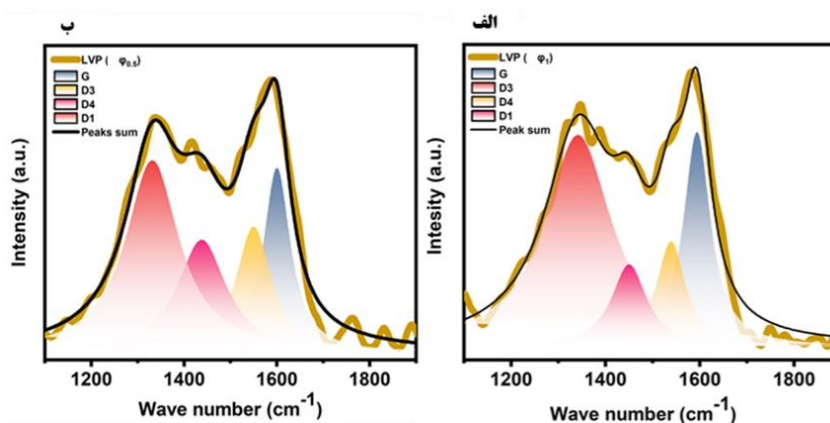


که در آن φ نشان‌دهنده نسبت سوخت به اکسنده^۷ است. سپس محلول در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت پنج ساعت هم زده شد تا آب تبخیر شده و یک ژل سبز رنگ تولید شود. برای به دست آوردن ژل خشک، ژل سبز به مدت یک شبانه‌روز در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شد. برای تشکیل پیش‌ماده، ژل به دست آمده سپس به مدت دو دقیقه روی هات پلیت سوزانده شد. پیش‌ماده‌های خاکستری حاصل که به صورت LVP ($\varphi=0/5$) و ($\varphi=1$) 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 Li₃V₂(PO₄)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 $2\theta = 10-80$ 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



شکل ۱- الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های LVP/C با نسبت‌های سوخت به اکسنده $\Phi=0/5$ و $\Phi=1$.

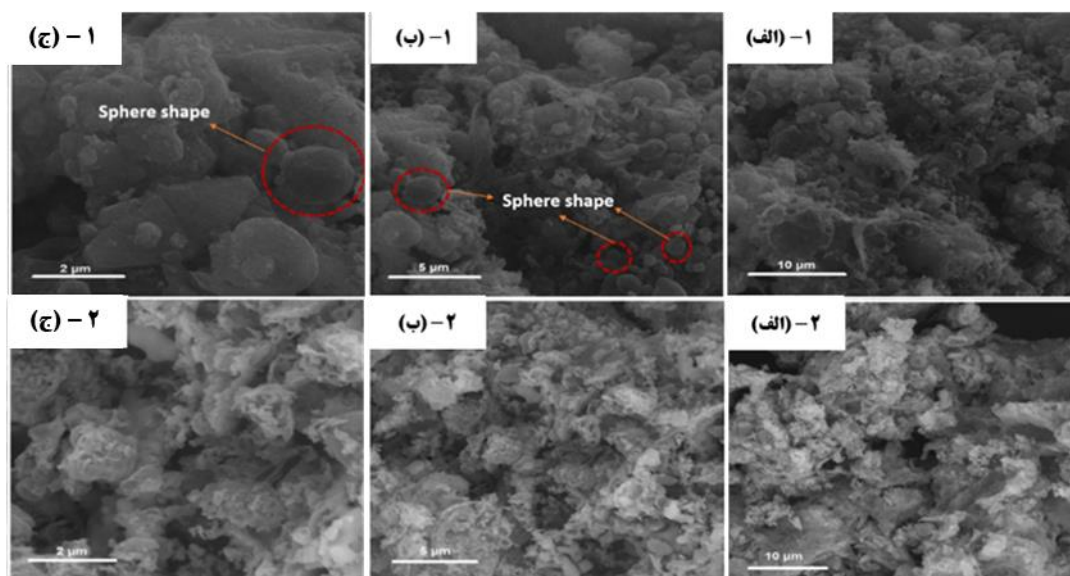


شکل ۲- طیف رامان ترکیبات الف) $LVP(\Phi=1)$ و ب) $LVP(\Phi=0/5)$.

استفاده شدند. تمام طیف‌های رامان نمونه‌های $LVP(\Phi=0/5)$ و $LVP(\Phi=1)$ 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 $LVP(\Phi=1)$ و $LVP(\Phi=0/5)$ به ترتیب ۱/۰۲

بود (۳۵). قله‌های تیزتر در نمونه $LVP(\Phi=1)$ 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 اگزالیکی و ستیل تری متیل آمونیوم بروماید به کربن ایجاد می‌شود. همچنین اسید اگزالیکی 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



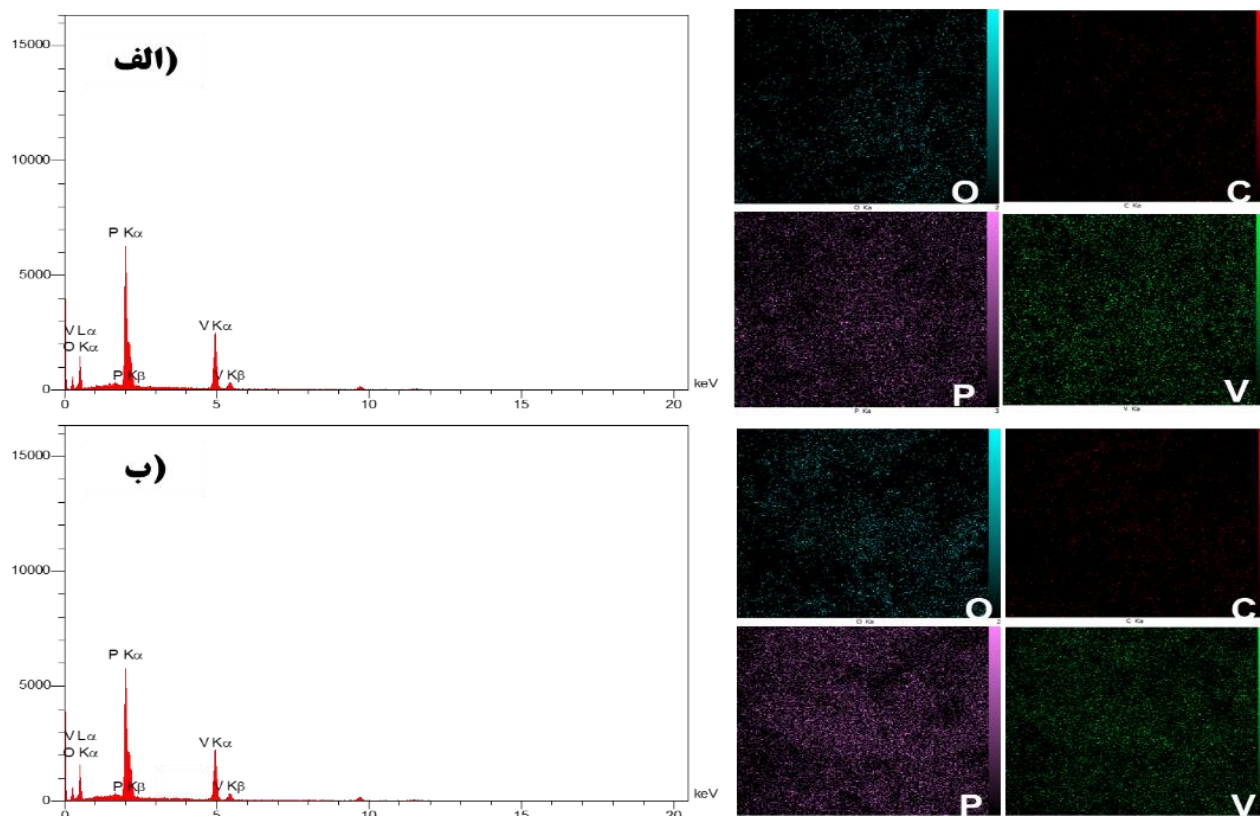
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ترکیبات ۱ (الف و ب و ج) $LVP(\varphi=1)$ و ۲ (الف و ب و ج) $LVP(\varphi=0/5)$.

(۴۳). طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^{۱۶} و نقشه توزیع عناصر برای عناصر V, 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 گالوانوستاتیکی الکترودهای $LVP(\varphi=1)$ و $LVP(\varphi=0/5)$ را در نرخ جریان C/۱ نشان می‌دهد. هر دو نمونه سه پلاتو^{۱۷} متمایز شارژ و دشارژ را نمایش دادند که با داده‌های ولتامتری چرخه‌ای^{۱۸} 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). علاوه بر این، پلاتو سوم در ۴/۰۸ ولت نشان‌دهنده استخراج دومین یون لیتیوم است. الکترودهای $LVP(\varphi=1)$ و $LVP(\varphi=0/5)$ ظرفیت‌های دشارژ ویژه‌ای به ترتیب برابر با ۱۱۱/۱۷ و ۹۰/۱۲ میلی‌آمپر ساعت بر گرم را نشان دادند. در مقایسه نمونه سنتز شده با نسبت سوخت به اکسند ۰/۵ با زمانی که این نسبت به ۱ افزایش یافت، طول پلاتوهای شارژ و دشارژ بلند تر شد که بیانگر ظرفیت دشارژ اولیه بالاتر آن می‌باشد. ظرفیت دشارژ بالای $LVP(\varphi=1)$ را می‌توان به ساختار بهبود یافته ی متخلخل آن و همچنین کیفیت بالاتر کربن حاصل از افزایش نسبت سوخت به

و ۰/۹۶۸ بود که نشان می‌دهد درجه گرافیتی شدن با افزایش نسبت سوخت به اکسند 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 $LVP(\varphi=1)$ و $LVP(\varphi=0/5)$ ، در شکل (۳) ارائه شده‌اند. نمونه $LVP(\varphi=0/5)$ ، هیچ مورفولوژی خاصی را نشان نداد و ذرات آگلومره بودند، اما با افزایش نسبت سوخت به اکسند تا ۱، ذرات ریزتر شدند، ساختارهای میکروکروی ایجاد شد و ساختار متخلخل تر 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 راحت تر و با سرعت بیشتری انجام شود که نهایتاً بهبود عملکرد الکتروشیمیایی را به دنبال داشته باشد (۴۱، ۴۲). همچنین، مورفولوژی متخلخل باعث کوتاه شدن مسیرهای انتشار یون‌های لیتیوم می‌شود که به‌ویژه در نرخ‌های اسکن بالا مفید بوده و منجر به بهبود قابلیت نرخ‌پذیری می‌شود

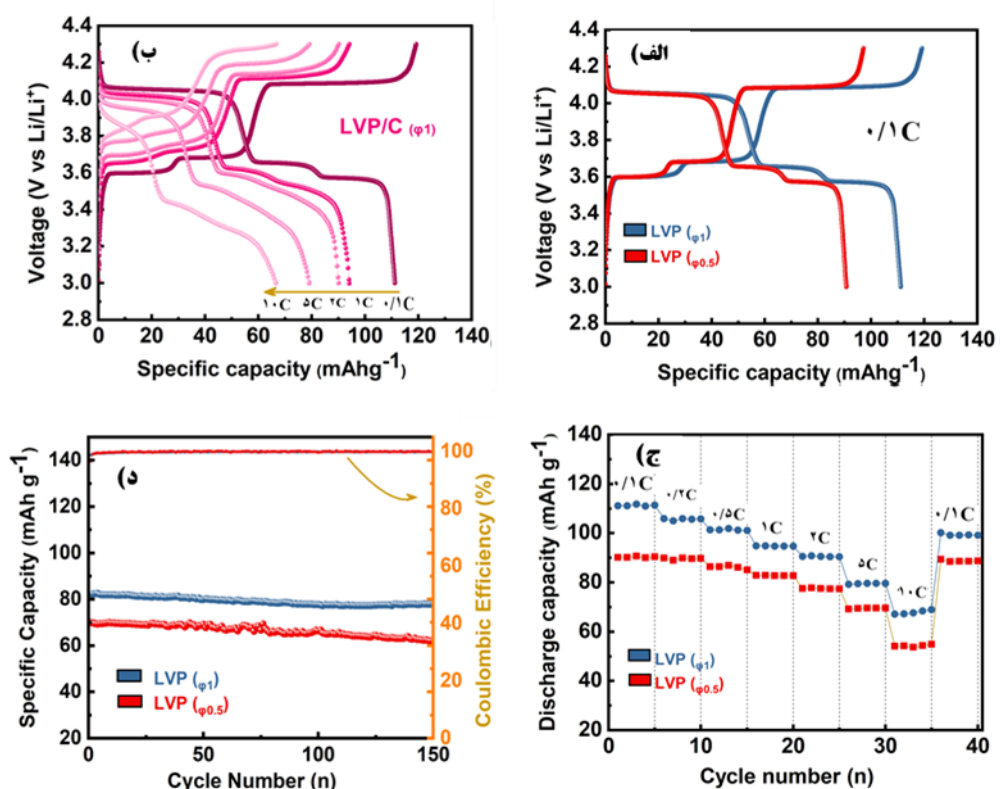


شکل ۴- طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و نقشه توزیع عناصر الف) $LVP(\phi=1)$ ب) $LVP(\phi=0/5)$.

بر گرم را در نرخ جریان C ۵ نشان داد. علاوه بر این، پس از کاهش تدریجی نرخ جریان به C ۰/۱، ظرفیت برگشت پذیر در نمونه $LVP(\phi=1)$ تقریباً بازیابی شد (۹۳/۲۶ درصد از ظرفیت اولیه دشارژ خود)، در حالی که $LVP(\phi=0/5)$ ظرفیت کمتری نسبت به حالت اولیه خود (۸۷ درصد از ظرفیت اولیه دشارژ خود) و همچنین نمونه سنتز شده با نسبت سوخت به اکسنده ۱ نشان داد. این نتایج، بهبود عملکرد نرخ پذیری را نشان می دهد که می توان آن را به کاهش محدودیت های سینتیکی در اثر افزایش نسبت سوخت به اکسنده نسبت داد. این کاهش محدودیت های سینتیکی می تواند در اثر ایجاد یک لایه کربن با کیفیت تر باشد که موجب افزایش رسانایی الکتریکی کاتد می شود.

عملکرد چرخه پذیری نمونه های $LVP(\phi=1)$ و $LVP(\phi=0/5)$ ، در نرخ جریان C ۵ در شکل (۵-د) نشان داده شده است. پس از ۱۵۰ چرخه، نمونه $LVP(\phi=0/5)$ بیشترین

اکسنده نسبت داد که با نتایج تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و طیف سنجی رامان مطابقت دارد. پروفایل های شارژ و دشارژ $LVP(\phi=1)$ در نرخ جریان های مختلف در شکل (۵-ب) نشان داده شده اند. به وضوح مشخص است که برای هر نرخ جریان، کاتد $LVP(\phi=1)$ پلاریزاسیون کمی را نشان می دهد، به طوری که سه جفت پلاتو ولتاژی همچنان در منحنی های شارژ و دشارژ در نرخ اسکن های بالا مثل C ۱۰ نیز قابل مشاهده هستند. شکل (۵-ج)، عملکرد نرخ پذیری^{۱۹} الکترودهای $LVP(\phi=1)$ و $LVP(\phi=0/5)$ را نشان می دهد. در نرخ جریان C ۰/۱، $LVP(\phi=0/5)$ ظرفیت دشارژ کمتری نسبت به $LVP(\phi=1)$ نشان داد. همچنین، ظرفیت دشارژ $LVP(\phi=0/5)$ ، با افزایش نرخ جریان به سرعت کاهش یافت و در نرخ جریان C ۵ به ظرفیت پایینی معادل ۶۹ میلی آمپر ساعت بر گرم رسید. در مقابل، $LVP(\phi=1)$ ظرفیت دشارژ به مراتب بالاتری، معادل ۸۲ میلی آمپر ساعت



شکل ۵- منحنی‌های شارژ/دشارژ گالوانواستاتیک: (الف) مربوط به الکترودهای $LVP(\phi=1)$ و $LVP(\phi=0.5)$ در نرخ جریان 0.1 C ؛ و بازه ولتاژی ۳ تا $4/3$ ولت؛ (ب) منحنی‌های شارژ/دشارژ برای $LVP(\phi=1)$ در نرخ جریان‌های مختلف از 0.1 C تا 5 C ؛ (ج) قابلیت نرخ پذیری الکترودهای $LVP(\phi=1)$ و $LVP(\phi=0.5)$ ؛ (د) عملکرد چرخه‌پذیری در نرخ جریان 5 C .

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

سوخت/عامل فعال سطحی	چگالی جریان	تعداد سیکل	پایداری	رفرنس
گلايسين	1 C	۳۰۰	۷۶٪	(۴۵)
پلی‌وینیل پیرولیدون	20 C	۱۲۰	۸۲٪	(۴۶)
اسید اسکوربیک	0.1 C	۵۰	۹۶٪	(۴۷)
ستیل تری متیل آمونیوم بروماید	5 C	۱۵۰	۹۶/۱۹٪	این تحقیق

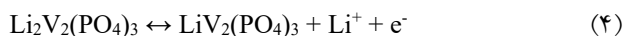
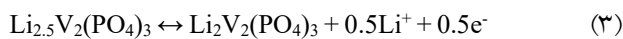
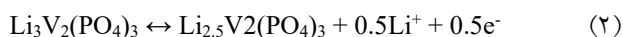
کاهش ظرفیت را نشان داد، به طوری که نرخ حفظ ظرفیت آن به ۸۵/۳۹ درصد کاهش یافت و ظرفیت آن تنها ۶۱/۸ میلی آمپر ساعت بر گرم بود. در مقابل، نمونه $LVP(\phi=1)$ عملکرد الکتروشیمیایی استثنایی با ظرفیتی در حدود ۷۹/۱۶ میلی آمپر ساعت بر گرم پس از ۱۵۰ چرخه در نرخ جریان 5 C ، با نرخ حفظ ظرفیت ۹۶/۱۹ درصد از خود نشان 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 موفقیت آمیزی تثبیت شده است. پایداری چرخه‌ای ماده کاتدی سنتز شده 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
LVP(φ=۰/۵)	۴/۱۳	۳/۷۱	۳/۶۳

منحنی های ولتامتری چرخه ای الکترودهای حاصل، در نرخ اسکن ۰/۱ میلی ولت بر ثانیه، در شکل (۶-الف) نمایش داده شده اند. 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 می دهند 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. واکنش های الکتروشیمیایی برگشت پذیر مربوط به فرایندهای انتقال فاز به صورت روابط زیر هستند:



همان طور 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 پتانسیل های پیک های آندی و کاتدی کمتری دارد به طوری که اختلاف بین سومین پیک اکسایش/کاهش برای نمونه (φ=۱) حدود ۰/۱۱ ولت است، در حالی که این اختلاف برای نمونه LVP (φ=۰/۵) حدود ۰/۱۳ ولت است. این ویژگی ها نشان دهنده درجه بالای برگشت پذیری الکتروشیمیایی^{۲۰}، پلاریزاسیون الکتروشیمیایی^{۲۱} پایین و خواص سینتیکی برتر ایجاد شده در اثر افزایش نسبت سوخت به اکسنده است (۴۶) که می تواند دلیلی برای عملکرد بهتر نرخ پذیری نمونه LVP (φ=۱) باشند. جدول (۲)، موقعیت پیک های اکسایش/کاهش و همچنین اختلاف ولتاژ بین این پیک ها را نشان می دهد.

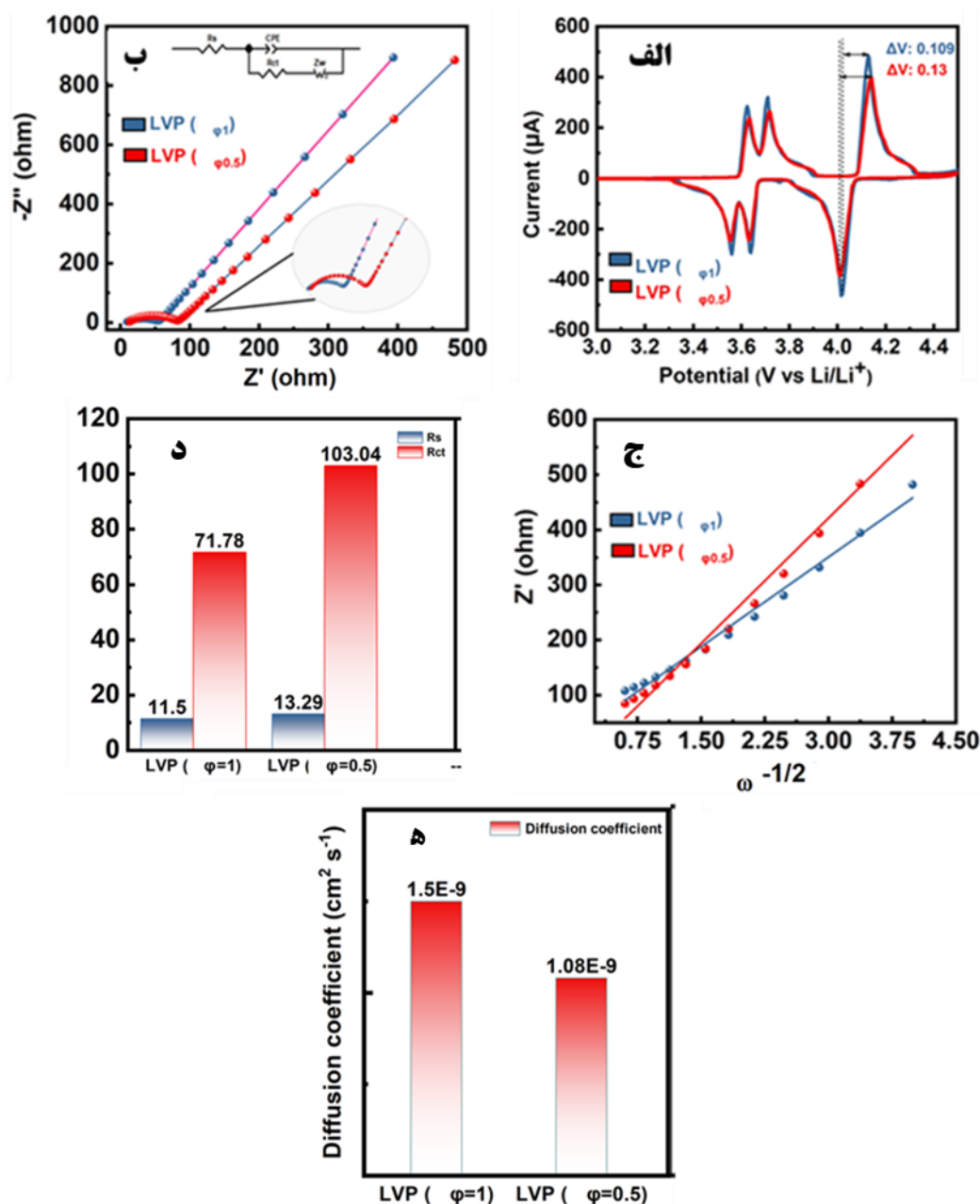
ویژگی های سینتیکی نمونه های LVP (φ=۱) و LVP (φ=۰/۵) با استفاده از تحلیل امپدانس اسپکتروسکوپی^{۲۲} مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۶-ب) که مقاومت های مختلف مرتبط با فرایندهای انتقال بار در سطح مشترک الکترودها/الکترولیت یا درون الکترودها، نشان می دهد. در تصویر کوچکی که در شکل (۶-ب) قرار دارد، از یک مدل مدار معادل رایج برای توضیح ویژگی های مشاهده شده در نمودارهای طیف امپدانس استفاده شده است. نتایج طیف های امپدانس برای نمونه های LVP (φ=۱) و LVP (φ=۰/۵) یک خط شیب دار با شیب مثبت در ناحیه فرکانس پایین را نشان می دهد که به امپدانس واربرگ (Zw) مرتبط است. یک بخش نیم دایره ای در ناحیه فرکانس متوسط مشاهده می شود که به مقاومت انتقال بار (Rct) مربوط است و یک نقطه تقاطع کوچک در ناحیه فرکانس بالا دیده می شود که به مقاومت اهمی (Rs) نسبت داده می شود (۴۸، ۴۹).

نمودارهای نایکوئیست نشان دادند که مقاومت انتقال بار (Rct) در نمونه (۷۴/۰۸ Ω) (LVP (φ=۱)) و به طور قابل توجهی کمتر از نمونه (۱۰۳/۰۴ Ω) (LVP (φ=۰/۵)) 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. علاوه بر این، ضرایب انتشار (D) Li^+ برای دو نمونه با استفاده از معادله ای که بر اساس داده های امپدانس اسپکتروسکوپی تنظیم شده است، تعیین شدند (روابط ۵ و ۶) (۵۰):

$$D = (R^2 T^2) / (2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2) \quad (5)$$

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma \omega^{(-1/2)} \quad (6)$$

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



شکل ۶- (الف) پروفایل های ولتاژتی چرخه ای برای نمونه های LVP(φ=1) و LVP(φ=0.5) در نرخ اسکن ۰/۱ میلی ولت بر ثانیه در بازه ولتاژی ۳/۰-۴/۳ 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 داده های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS).

یون لیتیوم (D_{Li^+}) در شکل های (۶-د) و (۶-ه) گزارش شده است. نتایج نشان می دهد که در اثر افزایش نسبت سوخت به اکسندة ضریب نفوذ یون لیتیوم افزایش یافته و همچنین مقادیر R_{ct} و R_s مقادیر کمتری را نشان دادند. این موضوع بیانگر این

تعداد الکترون های تبادل شده در فرایند الکتروشیمیایی است. همان طور که در شکل (۶-ج) نشان داده شده است، مقادیر ضریب واربرگ (σ) با شیب نمودار Z' در مقابل $\omega^{-1/2}$ مطابقت دارند. نتایج داده های فیت شده بر اساس مدار معادل و ضرایب نفوذ

جدول ۳- پارامترهای فیت شده با استفاده از مدار معادل

پارامتر	نمونه $LVP(\varphi=1)$	نمونه $LVP(\varphi=0.5)$
$R_s (\Omega)$	۱۱/۵	۱۳/۲۹
$CPE1-T (s)$	۳/۷۷E-۵	۱/۵۶E-۵
$CPE1-P$	۰/۷۱۰۹۶	۰/۶۹۸۹
$R_{ct} (\Omega)$	۷۱/۷۸	۱۰۳/۰۴
$W1-R (\Omega)$	۱/۳۳E-۶	۱۳۳/۱
$W1-T (s)$	۳/۴۹E-۱۱	۰/۸۹۹۹
$W1-P$	۰/۳۶۹۲	۰/۲۷۶۷

در نرخ جریان C ۵، توانست ۹۶/۱۹ درصد از ظرفیت اولیه خود را حفظ کند. علاوه بر این، روش های متعددی بهبود ویژگی های سیستیک $LVP(\varphi=1)$ نسبت به $LVP(\varphi=0.5)$ را تأیید کردند که نشان می دهد افزایش نسبت سوخت به اکسنده از ۰/۵ به ۱، می تواند مقاومت انتقال بار را کاهش داده و رسانایی الکتریکی $Li_3V_2(PO_4)_3$ را به طور قابل توجهی افزایش دهد. بر اساس این پژوهش، می توان نتیجه گرفت که استفاده از نسبت مولی مناسب سوخت به اکسنده در روش سنتز احتراق محلولی، می تواند عملکرد الکتروشیمیایی کاتد $Li_3V_2(PO_4)_3$ را بهبود بخشد و بدین ترتیب توسعه کاتدهای با بازدهی بالا برای باتری های 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 کمک های ایشان تقدیر و تشکر می شود.

تضاد منافع

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

سهم نویسندگان

محمد طاهرزاد جوزم: جمع آوری داده ها، تحلیل و تفسیر داده ها، نوشتن مقاله. **مسعود هاشمی نیاسری:** طراحی و ایده پردازی مطالعه، اعتبارسنجی نتایج، راهنمایی پروژه، مدیریت منابع. **سید مرتضی مسعودپناه:** طراحی و ایده پردازی مطالعه، اعتبارسنجی نتایج، مدیریت منابع.

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- نتیجه گیری

در این پژوهش، ماده کاتدی $Li_3V_2(PO_4)_3$ با استفاده از روش احتراق محلولی و با نسبت های مولی مختلف سوخت به اکسنده با موفقیت سنتز شد. در این روش، اسید اگزالیک به عنوان عامل کاهنده، ستیل تری متیل آمونیوم بروماید به عنوان سوخت و منبع کربن استفاده شدند. عملکرد الکتروشیمیایی ترکیبات $Li_3V_2(PO_4)_3$ زمانی که سوخت و اکسنده ها با نسبت مولی یکسان اضافه شدند، به طور قابل توجهی بهبود یافت. نمونه بهینه شده $LVP(\varphi=1)$ ، ظرفیت دشارژی برابر با ۱۱۱/۱۷ میلی آمپر ساعت بر گرم در نرخ جریان C ۱/۰ و ۸۲ میلی آمپر ساعت بر گرم در نرخ جریان C ۵ نشان داد که بیانگر ظرفیت بالا و قابلیت نرخ پذیری عالی این نمونه است. علاوه بر این، ارزیابی های عملکرد چرخه پذیری تأیید کرد که استفاده از نسبت سوخت به اکسنده برابر، به طور قابل توجهی پایداری ساختاری ماده را بهبود بخشیده است؛ به طوری که نمونه $LVP(\varphi=1)$ ، بعد از ۱۵۰ چرخه

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. plateau
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 LiNiO_2 , 6CoO , 2MnO , 2O_2 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](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 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}/\text{CNT}$ 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 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 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 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 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 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 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 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. *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 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 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 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 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 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 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, Hasheminasari 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

- 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, Sosnenkin VE, Podgornova OA, Kosova NV. The influence of porous structure on the electrochemical properties of LiFeO₂. 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>