



Original Research Article - Extended Abstract

Electrochemical Performance of LiFePO_4/C Powders Synthesized by Solution Combustion Method as the Lithium-Ion Batteries Cathode Material

Maedeh Karami ¹, Seyed Morteza Masoudpanah ^{2*}, Hamid Reza Rezaei ³

¹ M. Sc., Faculty of Materials Engineering and Metallurgy, Iran University of Science and Technology, Tehran, Tehran, Iran

² Associate Professor, Faculty of Materials and Metallurgy Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Tehran, Iran

³ Professor, Faculty of Materials and Metallurgy Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Tehran, Iran

*Corresponding Author's Email: masoodpanah@iust.ac.ir (S. M. Masoudpanah)

Paper History:

Received: 2021-08-31

Revised in revised form: 2021-10-24

Scientific Accepted: 2021-11-14

Keywords:

Lithium Ion Battery,
Cathode Material,
 LiFePO_4 ,
Solution Combustion Synthesis,
Electrochemical Properties

Abstract

The current research aims to synthesize LiFePO_4 nanoparticles as common cathodic materials used for lithium-ion batteries through the solution combustion synthesis method using a mixture of different types of organic fuels such as Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB)-Glycine (CG), CTAB-Citric Acid (CCA), and CTAB-Urea (CU), considering the effects of fuel contents with the oxidant ratio of 5. The low rate of combustion reaction led to direct formation of LiFePO_4 phase which was accompanied by some impurity phases. According to the results from the X-ray powder diffraction, single-phase LiFePO_4 powders can be obtained followed by calcination at 700 °C for three h under the 95 % Ar + 5 % H_2 atmosphere. The functional groups of the LiFePO_4 powders were characterized based on Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. In addition, small particles (~ 100-400 nm) with spherical morphologies as a function of fuel type were detected in Scanning Electron Microscopy (SEM) images. The electrochemical properties confirmed that the highest discharge capacity could be obtained using a mixture of CTAB and citric acid fuels (at the rate of 0.2 C, 127 mAh g^{-1}) characterized by high crystallinity and small particle size.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.297161.1186>

URL: https://www.jamt.ir/article_160871.html

1. INTRODUCTION

LiFePO_4 with an olivine structure is an interesting cathode material that is widely used in Lithium-Ion Batteries (LIBs) owing to its high theoretical capacity (170 mAh g^{-1}), high safety, abundant resources, low toxicity, environmentally-friendly nature, and excellent thermal stability [1]. However, its low electronic and ionic conductivity is a challenge to commercial applications that demands carbon coating, cation doping, and downsizing of particles. Therefore, it can be concluded that the electrochemical performance of LiFePO_4 cathodes, especially their capability rate, strongly depends on their purity, particle size, and shape, which are tunable by taking control over the synthesis methods. The LiFePO_4 powders with different particle shapes are mainly prepared by solvo/hydrothermal routes [2]. However, these methods are sometimes difficult to apply. For example, they usually require expensive solvent and complicated equipment, and they are very time-consuming. For these reasons, many efforts have been made so far to develop other low-temperature chemical routes such as coprecipitation, spray pyrolysis, and solution combustion synthesis. Among different wet chemical routes, solution combustion that functions based on an exothermic reaction is widely used for preparing the nanostructured metals, alloys, oxides, and sulfides due to its simplicity, flexibility, and high product yield. The precursor

solution is prepared by mixing a suitable amount of metal precursors and organic fuels in water solvent [3]. Burning of organic fuels would release sufficient heat for the exothermic reaction to proceed as a self-sustaining process. The final products can be directly obtained followed by calcination at low temperatures as a consequence of the molecular-level mixing of cations and high combustion temperatures. Furthermore, the as-combusted products are usually spongy with high pore volumes and large specific surface area due to the liberation of a large volume of combustion gases [4]. The amount and type of the consumed fuel are crucial factors that determine the phase, microstructure, particle shape, and size of the as-combusted products. Among different organic fuels, Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) is considered a suitable organic fuel for SCS of LiFePO_4 mainly because the CTAB molecules can prevent violent combustion of lithium nitrate (LiNO_3), thus yielding great amount of powder after the combustion reaction [5]. Furthermore, the CTAB as a cationic surfactant can act as a soft template for modifying the microstructure of the obtained powders. However, the combustion reaction rate of CTAB fuel is quite low due to its long hydrocarbon chain, favoring to combine it with other common organic fuels such as glycine, citric acid, and urea.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Please cite this article as: Karami, M., Masoudpanah, S. M., Rezaei, H. R., "Electrochemical performance of LiFePO_4/C powders synthesized by solution combustion method as the lithium-ion batteries cathode material", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 1, (2022), 81-93. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.297161.1186>).



In this study, LiFePO_4 nanoparticles were synthesized based on the solution combustion synthesis method using a mixture containing different types of organic fuels such as cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)-Glycine (CG), CTAB-Citric Acid (CCA), CTAB-Urea (CU) at a fuel-to-oxidant molar ratio of 5. The combusted powders on a hot plate were calcined at 700°C for three h under a 95 % Ar + 5 % H_2 atmosphere. The obtained LiFePO_4 powders were analyzed using the X-ray diffractometry, thermal analysis, Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, and Scanning Electron Microscopy (SEM). Moreover, the LiFePO_4 powders were coated on an Al foil and cut to assemble the coin cells (2016) in an Ar filled glovebox. The electrochemical tests including the galvanostatic charge/discharge, capability rate, and cycling performance were performed on a BTS 10 mA5V NEWARE station.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The slow rate of combustion reaction led to direct formation of LiFePO_4 phase with some impurity phases followed by the combustion reaction. Based on the XRD patterns, it can be deduced that followed by calcination, LiFePO_4 powders become single-phase, irrespective of

fuel type. However, the crystal quality including the lattice constants and crystallite depend on the fuel type. For example, the CG fuel ensures higher crystal quality. The functional groups of the LiFePO_4 powders were characterized by FTIR spectroscopy to confirm the high crystal quality of the prepared LiFePO_4 powders. Small particles ($\sim 100\text{-}400\text{ nm}$) with spherical morphologies are observed in the SEM images as a function of fuel type. The CG fuel has larger particles while the CU fuel has smaller particles due to its lower combustion temperatures. There are charge and discharge voltage plateaus about 3.4 V vs. Li/Li^+ in the LiFePO_4 powders due to the phase transformation between the LiFePO_4 and FePO_4 phases. The difference between charge and discharge voltage plateau as a criterion of electrode polarization decreased from 45 to 38 and 25 mV for CG to CU and CCA, respectively. The electrochemical properties showed that the highest discharge specific capacity of 127 mAh g^{-1} at the current rate of 0.2 C was obtained using the CTAB-citric acid mixed fuels. The discharge specific capacity for the CG and CU fuels decreased by 70 and 50 mAh g^{-1} , respectively. Finally, after 30 cycles at the current of 1C (Figure 1), the CCA powders exhibited high cycling performance with the capacity retention of 99 %.

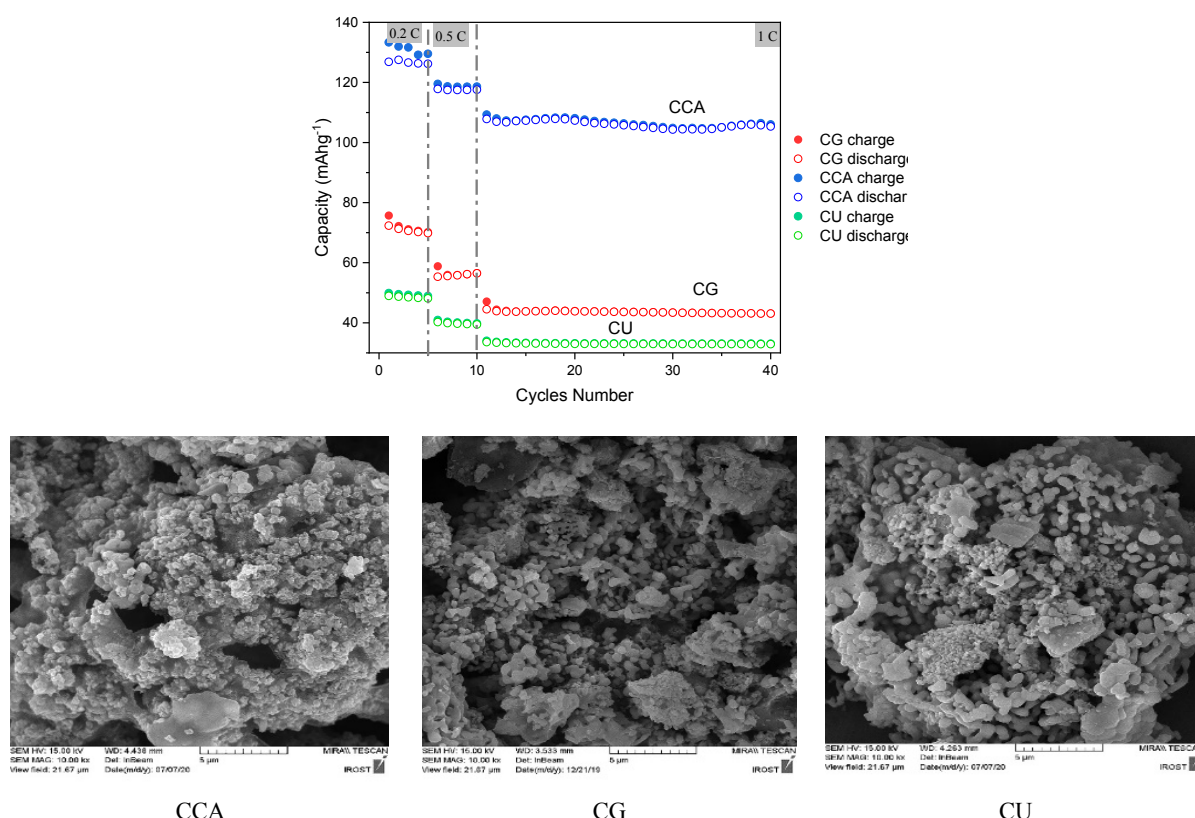


Figure 1. Capability rate, cycling performance, and microstructure of the as-calcined LiFePO_4 powders

4. CONCLUSION

Single-phase LiFePO_4 powders were successfully prepared through the solution combustion synthesis method using LiNO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ as the oxidants and mixtures of Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) and citric acid, CTAB and glycine,

and CTAB and urea as the fuel. The mixed fuels had low combustion rates, thus leading to the high yield products. The particle size and shape were dependent on the fuel type. The CTAB-citric acid mixed fuel led to the highest discharge specific capacity of 127 mAh g^{-1} at the current rate of 0.2 C. The discharge specific capacity of the CG and CU fuels decreased by 70 and 50 mAh g^{-1} ,

respectively. The LiFePO_4 powders prepared by CTAB-citric acid mixed fuels exhibited higher cycling performance with the capacity retention of 99 % after 30 cycles at the current rate of 1C.

REFERENCES

1. Shi, H., Zhang, Y., Dong, P., Huang, X., He, J., Duan, J., Wang, D., Zhang, Y., "A facile strategy for recovering spent LiFePO_4 and LiMn_2O_4 cathode materials to produce high performance $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode materials", *Ceramics International*, Vol. 46, No. 8, (2020), 11698-11704. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.201>
2. Sarmadi, A., Masoudpanah, S. M., Alamolhoda, S., "L-lysine-assisted solvothermal synthesis of hollow-like structure LiFePO_4/C powders as cathode materials for Li-ion batteries", *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 15, (2021) 5405-5413. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.11.002>
3. Deganello, F., Tyagi, A. K., "Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Vol. 64, No. 2, (2018), 23-61. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2018.03.001>
4. Thoda, O., Xanthopoulou, G., Vekinis, G. Chroneos, A., "Review of recent studies on solution combustion synthesis of nanostructured catalysts", *Advanced Engineering Materials*, Vol. 20, (2018), 1800047. <https://doi.org/10.1002/adem.201800047>
5. Shirazi Moghadam, Y., Masoudpanah, S. M., Alamolhoda, S., Daneshlab, R., "Electrochemical properties of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ powders synthesized by solution combustion method: Effect of CTAB as a fuel", *Advanced Powder Technology*, Vol. 31, No. 2, (2018) 639-644. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.11.019>



مقاله کامل پژوهشی

عملکرد الکتروشیمیایی پودرهای LiFePO_4/C سنتز شده به روش احتراق محلولی به عنوان ماده کاتد باتری‌های لیتیم - یون

مأده کرمی^۱، سید مرتضی مسعودپناه^{۲*}، حمیدرضا رضایی^۳

^۱ کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

^۳ استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۶/۰۹

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۸/۰۲

پذیرش علمی: ۱۴۰۰/۰۸/۲۳

کلیدواژه‌ها:

باتری لیتیم - یون،

ماده کاتدی،

LiFePO_4

سنتز احتراق محلولی،

خواص الکتروشیمیایی

چکیده در این پژوهش، نانوذرات LiFePO_4 که به عنوان ماده کاتدی مورد استفاده در باتری‌های لیتیم - یون شناخته می‌شود، با استفاده از روش سنتز احتراق محلولی تهیه شدند. واکنش احتراق محلولی توسط مخلوط سوخت‌هایی مانند ترکیب ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) و گلیسین (CG)، و سیتریک اسید (CCA)، CTAB و اوره (CU) و در نسبت سوخت به اکسندۀ برابر ۵ انجام شد. به دلیل نرخ واکنش احتراق آهسته، فاز LiFePO_4 پس از احتراق تشکیل شد، اما با ناخالصی‌هایی همراه بود. ارزیابی فازی پودر توسط پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد پس از تکلیس در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت در اتمسفر (95 % Ar + 5 % H₂)، پودر LiFePO_4 تک فاز به دست می‌آید. آزمون FTIR نیز، به منظور شناسایی گروه‌های عاملی، برای پودر LiFePO_4 انجام شد. همچنین، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمایانگر ریزدانه‌هایی با ریخت‌شناسی کروی مانند بودند. با بررسی خواص الکتروشیمیایی، بیشترین ظرفیت شارژ به مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید (در نرخ ۰/۲C، ۱۲۷ mAh g⁻¹) تعلق داشت که به دلیل بلورینگی بالا و اندازه ذرات کم آن بود.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.297161.1186> URL: https://www.jamt.ir/article_160871.html

۱- مقدمه

قیمت ارزان و سازگاری با محیط زیست در باتری‌های لیتیم - یون است [۱-۴]. از طرفی، ماده کاتدی LiFePO_4 ، با داشتن عیوبی همچون هدایت الکتریکی و یونی پایین و سرعت کم انتشار یون لیتیم، در کاربردهای تجاری با مشکلاتی روبه‌روست که برای رفع این مشکلات، اغلب از پوشش‌دهی با کربن، آلایش کاتیون و کاهش اندازه ذرات استفاده می‌شود [۲، ۳ و ۵]. در باتری‌های لیتیم - یونی لازم است الکترودها، علاوه بر رسانایی الکتریکی، قابلیت ذخیره و هدایت یون‌ها را نیز داشته باشند. این عامل سبب محدود شدن انتخاب الکترودها می‌شود؛ زیرا، علاوه بر لحاظ کردن ولتاژ و ظرفیت بالا، باید رسانایی یونی خوبی هم وجود داشته باشد. براین اساس، نانوساختارها،

باتری‌های لیتیم - یون، به عنوان دستگاه‌های ذخیره‌ساز انرژی، به دلیل چگالی انرژی بالا و سرعت شارژ بیشتر از سایر سامانه‌های ذخیره انرژی مورد توجه قرار گرفته‌اند؛ چراکه باتری‌های لیتیم - یون در وسایل الکترونیکی قابل حمل، مانند گوشی‌های همراه و دوربین‌ها و خودروهای هیبریدی، به دلیل چگالی انرژی بالا، ولتاژ کاری بالا و طول عمر چرخه‌ای، کاربرد گسترده‌ای دارند. خواص الکتروشیمی باتری‌های لیتیم - یونی وابسته به ماده کاتدی است که در میان انواع مواد کاتدی، LiFePO_4 ، به عنوان ماده کاتدی مرغوب و با ظرفیت شارژ بالا (۱۷۰ mAh g⁻¹)، دارای پایداری شیمیایی و عملکرد چرخه‌ای،

*عهده دار مکاتبات: سید مرتضی مسعودپناه

نشانی: ایران، تهران، تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، تلفن: ۰۲۱-۷۷۴۵۹۱۵۱، دورنگار: ۰۲۱-۷۷۲۴۰۴۸۰

پیام‌نگار: masoodpanah@iust.ac.ir

CTAB می‌تواند واکنش احتراق را در حضور LiNO_3 ، به‌عنوان اکسندای قوی، تعدیل کند. پودر LiFePO_4 تک‌فاز، با نسبت ثابت ۵ برابر، برای هر سه نوع سوخت ساخته شد.

۲- روش تحقیق

ترکیب CTAB $[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$ با گلیسین و ترکیب CTAB با سیتریک اسید و ترکیب CTAB با اوره به‌عنوان سوخت و لیتیم نیترات (LiNO_3)، آهن نیترات ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) و آمونیوم دی‌هیدروژن فسفات^۱، به‌عنوان اکسند، در ۳۰ میلی‌لیتر آب، با نسبت مولکولی سوخت به اکسند ۵ برابر، حل می‌شوند. محلول همگن روی صفحه داغ^۲ تا دمای حدود ۲۵۰ درجه سلسیوس شعله‌ور می‌شود. پس از آن، پودرهای سنتز شده در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، به مدت ۳ ساعت، در محیط آرگون تکلیس می‌شوند.

رفتار واکنش احتراقی ژل‌های خشک‌شده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس، با آزمون گرماسنجی (TGA/DTA) و با استفاده از دستگاه STA Bähr 504، در محیط هوا با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه از دمای محیط تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس مطالعه شد.

به‌منظور آگاهی از میزان تشکیل ترکیب LiFePO_4 و بررسی وجود فازهای ناخالصی احتمالی، از آزمون پراش پرتو ایکس^۳ (XRD) با دستگاه مدل (DRON-8) Bourevestnik با پرتو $\text{Cu} - \text{K}\alpha$ و طول موج ۱/۵۴ آنگستروم، مجهز به تکفام‌ساز گرافیتی، ساخت کشور روسیه (بین ۱۰ تا ۸۰ درجه کمک گرفته شد. با کمک دستگاه SHIMADZU 8500S نیز، آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۴ (FTIR) برای نمونه‌های سنتز شده انجام شد. ریزساختار و مساحت سطح ویژه پودرها، با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۵ (FESEM-TScan-9) Model Mira 2LMU و روش جذب-واجذب گاز نیتروژن micromeritixASAP2020، به ترتیب مشخصه‌یابی شدند. پودرها، به مدت ۵ ساعت در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس، تحت هم‌دمای^۶ جذب-واجذب، گاززدایی شدند.

به دلیل این‌که مسافت نفوذ را کاهش می‌دهند و نسبت سطح به حجم بالایی نیز دارند، راه‌حلی مناسب برای بهبود رسانایی یونی به‌شمار می‌روند [۶ و ۷]. بنابراین، عملکرد الکتروشیمیایی پودرهای LiFePO_4 به شدت به خلوص، ریزساختار و ریخت‌شناسی آن‌ها بستگی دارد که از طریق واپایش^۱ متغیرهای سنتز قابل تنظیم‌اند [۷-۹]. از بین روش‌های گوناگون سنتزی که تاکنون برای LiFePO_4 استفاده شده است، روش سنتز احتراق محلولی، به دلیل تولید ماده‌ای با درجه خلوص بالا مخصوصاً در مقیاس نانو، کاربرد گسترده‌تری دارد [۱ و ۱۰]. روش سنتز احتراقی بر یک اصل استوار است و آن واکنش خودبه‌خودی است که بعد از گرفتن گرمای اولیه آغاز می‌شود. این واکنش در سنتز نانوساختارهای فلزات، آلیاژها، اکسیدها، سولفیدها و غیره کاربرد گسترده‌ای دارد [۷ و ۱۱]. استفاده از این روش، علاوه بر سهولت و صرفه‌جویی در وقت و عملکرد بالای محصول و تطبیق‌پذیری بالا، موجب صرفه‌جویی در هزینه‌های تمام‌شده تولید باتری نیز می‌شود؛ چراکه عموماً نیترات‌های استفاده‌شده، به‌عنوان ماده مورد نیاز در این روش، ارزان‌قیمت هستند [۱۲ و ۱۳]. به‌علاوه، محصولات حاصل از احتراق، به دلیل تولید حجم فراوانی از گازها که با سوزاندن سوخت‌های آلی آزاد می‌شوند، معمولاً متخلخل و دارای حجم منافذ زیاد و سطح ویژه بالا هستند [۷]. مقدار و نوع سوخت انتخاب‌شده، عامل مهمی برای واپایش فاز، ساختار و اندازه ذرات محصولات حاصل از احتراق است [۷ و ۱۴]. به‌عنوان مثال، در مقاله اخیر که به تازگی چاپ شده است، تأثیر ضریب سوخت‌های مختلف در دو نوع سوخت ستیل تری‌متیل آمونیوم برمید^۲ (CTAB) و مخلوط سوخت CTAB و گلیسین^۳ بررسی شده است [۱۵]. در این مقاله، برای اولین بار، از سه نوع سوخت متفاوت شامل مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید^۴ و مخلوط سوخت CTAB و اوره با ضریب سوخت برابر استفاده شد. نسبت سوخت CTAB به گلیسین و سیتریک اسید و اوره یک به یک است. CTAB نوعی سوخت فعال سطحی کاتیونی است که دارای سر قطبی و دم هیدروکربنی بلند است. سوخت

^۱ X-ray Diffraction (XRD)

^۲ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

^۳ Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

^۴ Isotherm

^۱ Control

^۲ CetylTrimethylAmmonium Bromide (CTAB)

^۳ Glycine

^۴ Citric Acid (CA)

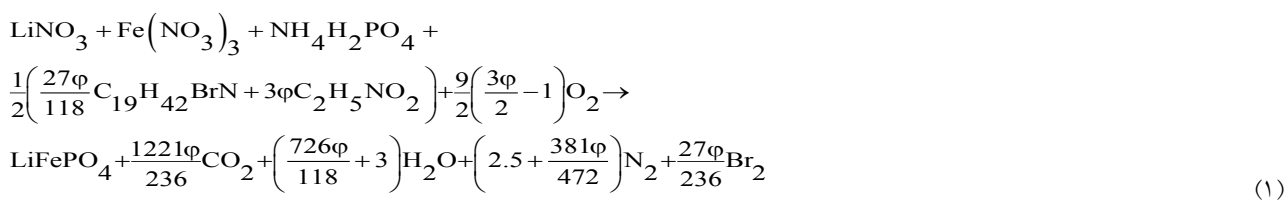
^۵ Ammonium Dihydrogen Phosphate

^۶ Hot Plate

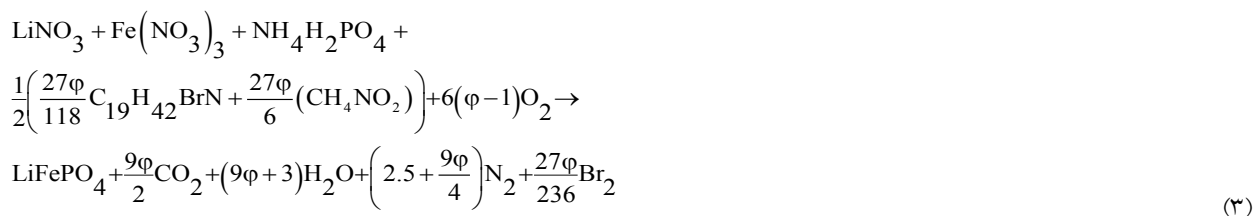
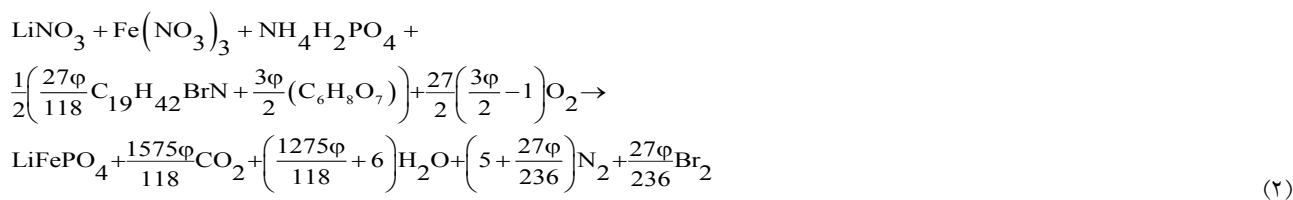
از ساخت باتری سکه‌ای، این باتری، به وسیله دستگاه آزمون باتری NEWARE BTS-5V10mA، تحت آزمون سنجش ظرفیت قرار گرفت و ظرفیت آن‌ها در نسبت‌های ظرفیتی متفاوت و جریان متفاوت در نرخ C برابر 170 mAg^{-1} ، در جریان‌های مختلف با گستره ولتاژ ۲ تا $4/5$ ولت در برابر الکتروده Li/Li^+ در چگالی، اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

با در نظر گرفتن گازهای H_2O ، Br_2 ، N_2 ، CO_2 می‌توان واکنش اکسایش مخلوط سوخت گلاسیسین و CTAB را به عنوان تابعی از مقدار سوخت (n) به شرح زیر نوشت:



همچنین، می‌توان واکنش اکسایش برای مخلوط سوخت سیتریک اسید و CTAB را به صورت زیر نوشت:



اکسیدان، برای مخلوط CTAB و گلاسیسین ($\phi = n/3$)، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید ($\phi = 2n/3$) و مخلوط CTAB و اوره ($\phi = 2n/9$) تعیین شود [۱۶].

دو غاب الکتروکاری از مخلوط پودرهای به دست آمده با کربن سیاه و چسب پلیمری پلی وینیلیدن فلوراید^۱ (PVDF) (به ترتیب ۷۵: ۱۵: ۱۰) در حلال N-متیل-۲-پیرولیدون^۲ (NMP) آماده شد. دو غاب حاصل به روش دکتر بلید^۲، با ضخامت ۲۵ میکرومتر، روی فویل آلومینیمی پوشش داده شد و سپس، درون آون خلأ، تحت دمای ۸۰ درجه سلسیوس، به مدت ۱۲ ساعت، خشک شد. به منظور سرهم کردن باتری سکه‌ای، قطب مثبت باتری، قرص کاتد، الکترولیت (محللول یک مولار LiPF_6 در اتیلن کربنات و دی‌متیل کربنات به نسبت یک به یک)، لایه جداکننده پلیمری (پلی پروپیلن Celgard 2400)، قرص آندی (قرص لیتیومی به قطر ۱۲ میلی‌متر)، فتر فولادی، قرص فولادی (پرکننده فضای خالی باتری)، قطب منفی باتری و انبر، وارد دستگاه تحت خلأ گلوباکس^۴ (که برای واپاش غلظت اکسیژن و رطوبت هوا استفاده می‌شود) ساخت ایران شدند. پس

با این حال، بهتر است، برای مطالعه واکنش احتراق، نسبت سوخت به اکسیدان (ϕ) به جای مقدار سوخت (n) در نظر گرفته شود. ارزش تعیین شده، براساس نسبت ظرفیت کل سوخت به

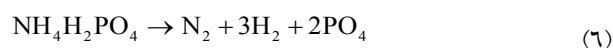
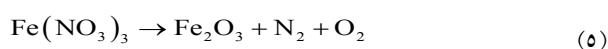
³ Dr Blade

⁴ GloveBox

¹ PolyVinylidene Fluoride (PVDF)

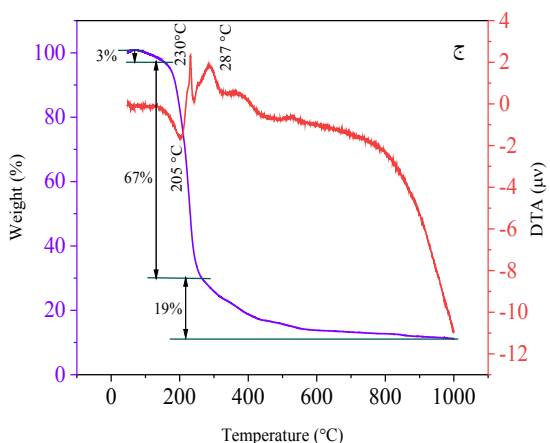
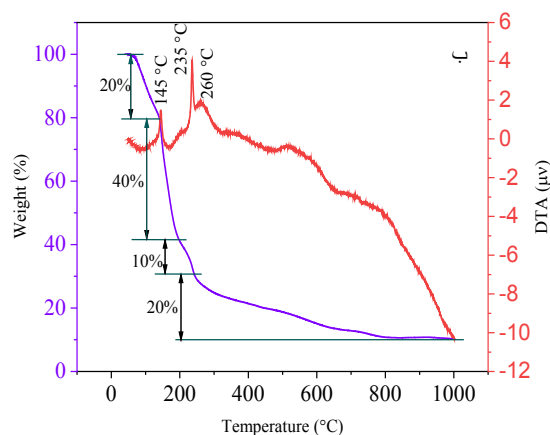
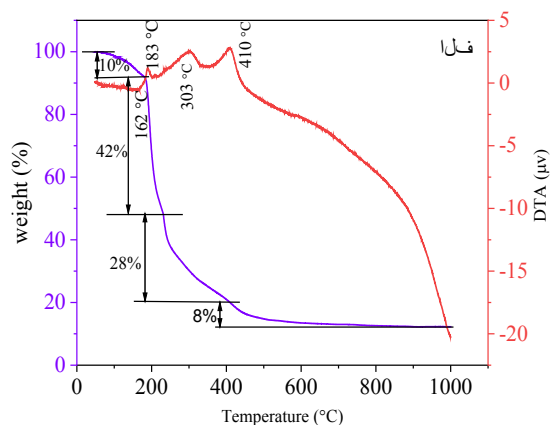
² N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)

سلسیوس مشاهده می‌شود که حدود ۱۰ درصد کاهش وزن تدریجی دارد، برای مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید، از شروع فرایند تا دمای ۱۴۵ درجه سلسیوس، حدود ۲۰ درصد کاهش وزن و برای مخلوط سوخت CTAB و اوره، از شروع فرایند تا دمای ۲۰۵ سلسیوس، حدود ۳ درصد کاهش وزن مشاهده می‌شود. در هر سه نوع سوخت، میزانی آب فیزیکی ازدست می‌رود و گاز برم (Br_2) آزاد می‌شود [۱۷]. برای مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، سه قله گرمازا در دمای ۱۸۳ و ۳۰۳ و ۴۱۰ درجه سلسیوس مشاهده می‌شود که به ترتیب با کاهش وزن حدود ۴۲ و ۲۸ و ۸ درصد همراه است [۱۵]. برای مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید، از دمای ۱۴۵ درجه سلسیوس تا ۲۳۵ درجه سلسیوس، کاهش وزنی حدود ۴۰ درصد و از دمای ۲۳۵ تا ۲۶۰ درجه سلسیوس، کاهش وزنی حدود ۱۰ درصد مشاهده می‌شود و برای مخلوط سوخت CTAB و اوره، از حدود دمای ۲۰۵ درجه سلسیوس تا ۳۲۰ درجه سلسیوس، حدود ۶۷ درصد کاهش وزن رخ می‌دهد. در هر سه نوع سوخت، فرایند گرمازا به خروج گازهای H_2O ، CO_2 و N_2 می‌انجامد. این فرایند گرمازا را می‌توان به واکنش بین آنیون‌های نیترات و ژل‌های پلیمری که در سوخت و مواد اولیه موجودند، نسبت داد. برای تجزیه مواد اولیه که به اکسیدها و فسفات‌ها ربط داده می‌شود، به انرژی گرمایی کافی نیاز است. براساس واکنش زیر، انرژی گرمایی سبب تجزیه مواد اولیه می‌شود [۱۸ و ۱۹]:



برای مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، قله گرمازای گسترده‌ای در بازه ۴۳۰ تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس مشاهده می‌شود که با ۸ درصد کاهش وزن همراه است [۱۵]. برای مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و CTAB و اوره، در محدوده ۳۰۰ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس، قله گرمازای گسترده‌ای دیده می‌شود که همراه با کاهش وزن تدریجی در حدود ۲۰ درصد است. در هر سه نوع سوخت، می‌توان به واکنش میانی

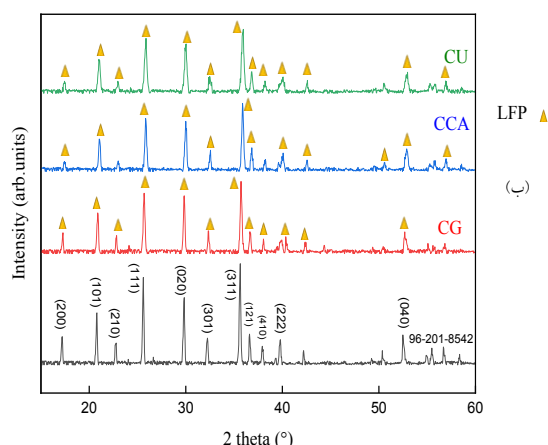
آزمون گرماسنجی ژل‌های خشک‌شده که برای هرکدام از مخلوط‌های سوختی در $\phi = 5$ تهیه شده است، در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل ۱. منحنی TGA/DTA ژل‌های خشک‌شده تهیه‌شده با الف) مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، ب) مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و ج) مخلوط سوخت CTAB و اوره

قله‌ای گرماگیر با شدت کم، برای مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، از شروع فرایند تا دمای حدود ۱۶۲ درجه

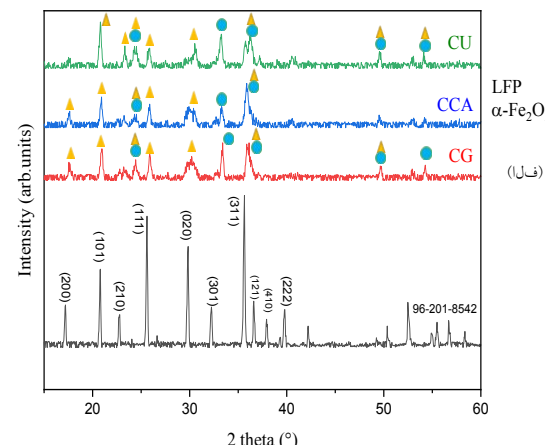
[۲۱]. شکل ۲(الف)، نتایج XRD پودرهای آماده‌شده پس از احتراق و شکل ۲(ب)، نتایج XRD پودرهای آماده‌شده پس از تکلیس^۱ را برای مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و مخلوط سوخت CTAB و اوره با نسبت یک به یک و نسبت سوخت ۵ برابر، در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، به مدت ۳ ساعت، در محیط مخلوط گازهای آرگون و هیدروژن (95 % Ar + 5 % H₂) نشان می‌دهند.



برای تشکیل فاز تدریجی LiFePO₄ اشاره کرد که به صورت رابطه زیر نوشته می‌شود [۲۰]:



روند آهسته واکنش احتراق توسط سوخت CTAB، برای تشکیل ساختارهای پیچیده در دماهای نسبتاً کم، مفید است



شکل ۲. مقایسه نتایج XRD پودر LiFePO₄ با مخلوط سوخت CTAB و گلیسین (CG)، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید (CCA) و مخلوط سوخت CTAB و اوره (CU) با نسبت‌های سوختی ۵ برابر میزان استاندارد (الف) پس از احتراق و (ب) پس از تکلیس

میزان پهنای قله بیشتر از مخلوط سوخت CTAB و گلیسین و مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید بوده و شدت قله کمتر از مخلوط سوخت CTAB و گلیسین و مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید است که این امر بلورینگی کم و اندازه ذرات بزرگ‌تر مخلوط سوخت CTAB و اوره را نشان می‌دهد. جدول ۱، ثابت شبکه و اندازه زوایای پودر تکلیس‌شده مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و مخلوط سوخت CTAB و اوره را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، ثابت شبکه، در هر سه وجه a، b و c، برای مخلوط سوخت CTAB و گلیسین و مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید، نزدیک به هم بوده، ولی میزان ثابت شبکه برای مخلوط سوخت CTAB و اوره از این دو نوع سوخت بیشتر است.

قله‌های موجود در شکل با استفاده از کارت‌های مرجع تشخیص فازها^۲ شناسایی شدند. پس از تکلیس، در هر سه نوع سوخت، فاز LiFePO₄ (با شماره کارت ۸۵۴۲-۲۰۱-۹۶) و فاز هماتیت (با شماره کارت ۸۸۱-۹۰۱-۹۶) وجود می‌آید. در هر سه نوع سوخت، فازهای شناسایی‌شده LiFePO₄ تقریباً یکسان و شدت قله‌های اصلی و میزان شدت قله‌ها تقریباً یکسان است. در هر سه نوع سوخت، پودرهای تکلیس‌شده تک‌فاز LiFePO₄ (با شماره کارت ۸۵۴۲-۲۰۱-۹۶)، بدون هیچ ناخالصی با صفحات اصلی (۳۱۱)، (۱۰۱)، (۰۲۰)، (۱۱۱)، (۱۲۱)، (۲۲۲)، (۳۰۱) و (۲۰۰)، در سامانه بلوری راست‌لوزی^۳ با گروه فضایی Pnma تشکیل شدند. الگوهای XRD ترکیب LiFePO₄ تحت تأثیر چهار واکنش قوی (۱۰۱)، (۱۱۱) + (۲۰۱)، (۲۱۱) + (۰۲۰) و (۳۱۱) قرار دارند که شدت نسبی آن‌ها تحت تأثیر اختلال کاتیون‌های Li⁺ است [۲۲]. در مخلوط سوخت CTAB و اوره،

³ Orthorhombic

¹ Calcination

² Joint Committee on Powder Diffraction Standards

جدول ۱. ثابت شبکه و اندازه زوایای پودر سنتز شده LiFePO_4 با مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و مخلوط سوخت CTAB و اوره، در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، به مدت ۳ ساعت در نسبت سوخت ۵ برابر

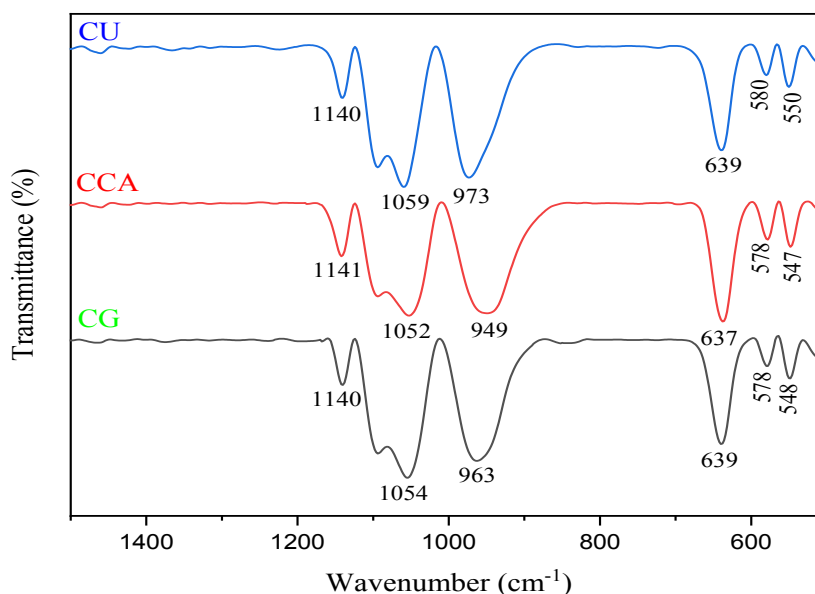
نوع سوخت	ثابت شبکه $a (A^\circ)$	ثابت شبکه $b (A^\circ)$	ثابت شبکه $c (A^\circ)$	اندازه زوایا $(\alpha = \beta = \gamma) (درجه)$
مخلوط سوخت CTAB و گلیسین [۱۵]	۱۰/۳۲۴	۶/۰۰۷	۴/۶۹۳	۹۰
مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید	۱۰/۳۲۸	۶/۰۰۹	۴/۶۹۴	۹۰
مخلوط سوخت CTAB و اوره	۱۰/۳۴۰	۶/۰۱۴	۴/۶۹۸	۹۰

ساختمان الوینی LiFePO_4 را تعیین می‌کند [۲۳]. سه پیوند، در محدوده ۹۰۰ تا ۱۱۵۰، مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاش N-O موجود در نمونه در اثر انحلال نیترات‌ها و ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن $(\text{PO}_4)^{3-}$ است [۲۴].

در شکل ۴، تصاویر ثبت شده میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM) ذرات سنتز شده LiFePO_4 توسط مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و مخلوط سوخت CTAB و اوره با نسبت سوخت ۵ برابر، پس از تکلیس، در محیط مخلوط آرگون و هیدروژن (95 % Ar + 5 % H₂)، به مدت ۳ ساعت، در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس نشان داده شده است.

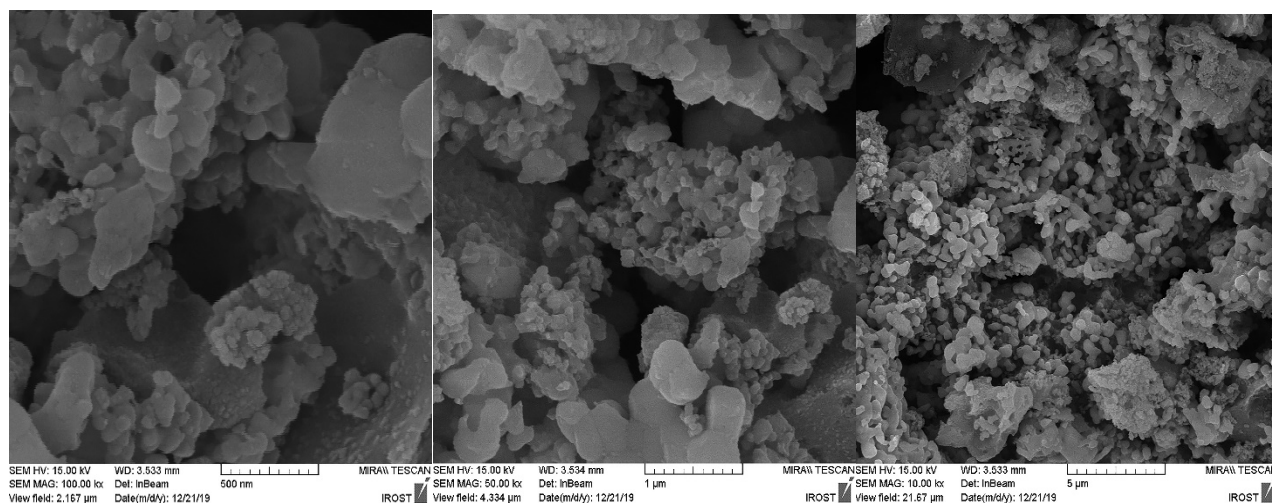
شکل ۳، نتیجه آزمون FTIR مخلوط سوخت گلیسین و CTAB، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و مخلوط سوخت CTAB و اوره با نسبت سوخت ۵ برابر پس از تکلیس را نشان می‌دهد که به منظور شناسایی ساختارهای مولکولی پودر LiFePO_4 ، با ضریب سوخت ۵ برابر، در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، به مدت ۳ ساعت انجام شد.

برای هر سه نوع مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و مخلوط سوخت CTAB و اوره، پیوندهای محدوده $464-639 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی C-Br هستند که ناشی از شکسته شدن مولکول‌های برم موجود در نمونه در اثر انحلال CTAB است و

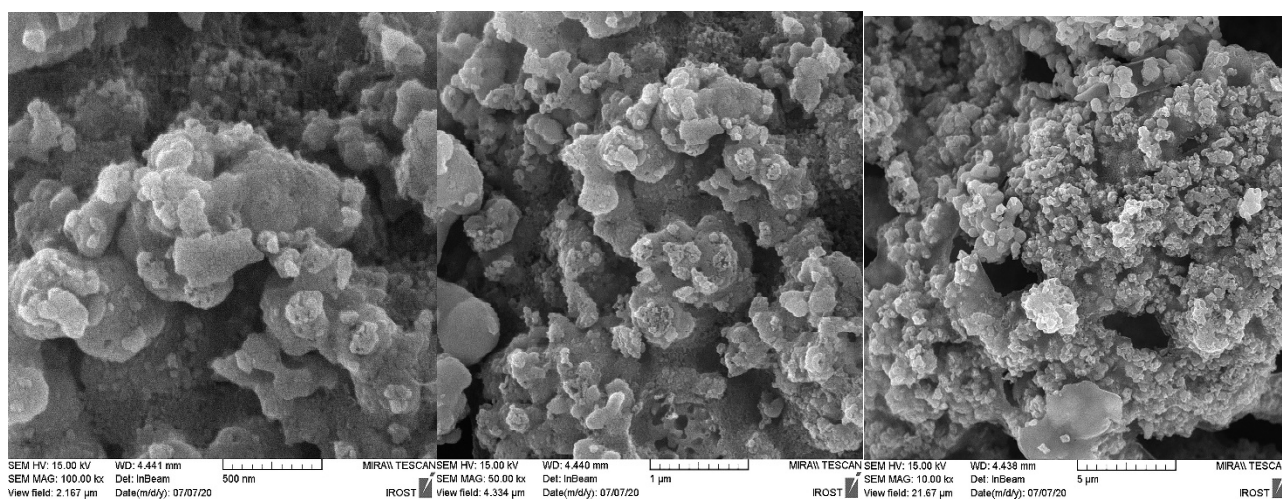


شکل ۳. مقایسه نتایج FTIR نمونه LiFePO_4 سنتز شده با مخلوط سوخت CTAB و گلیسین (CG) [۱۵]، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید (CCA) و مخلوط سوخت CTAB و اوره (CU) با نسبت سوخت ۵ برابر، پس از تکلیس، در دمای ۷۰۰ به مدت ۳ ساعت

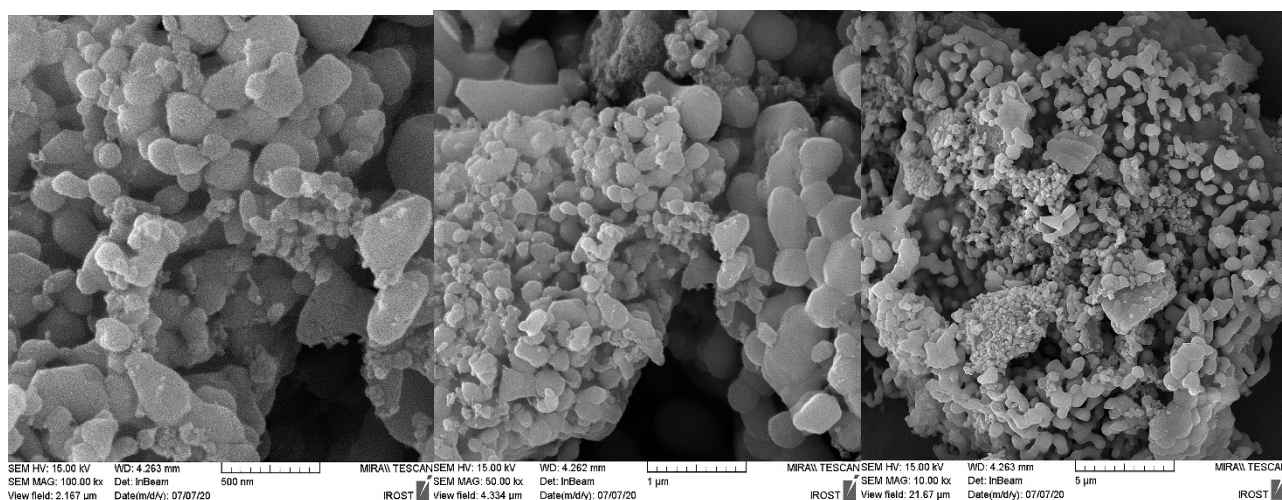
¹ Scanning Electron Microscope (SEM)



(الف)



(ب)



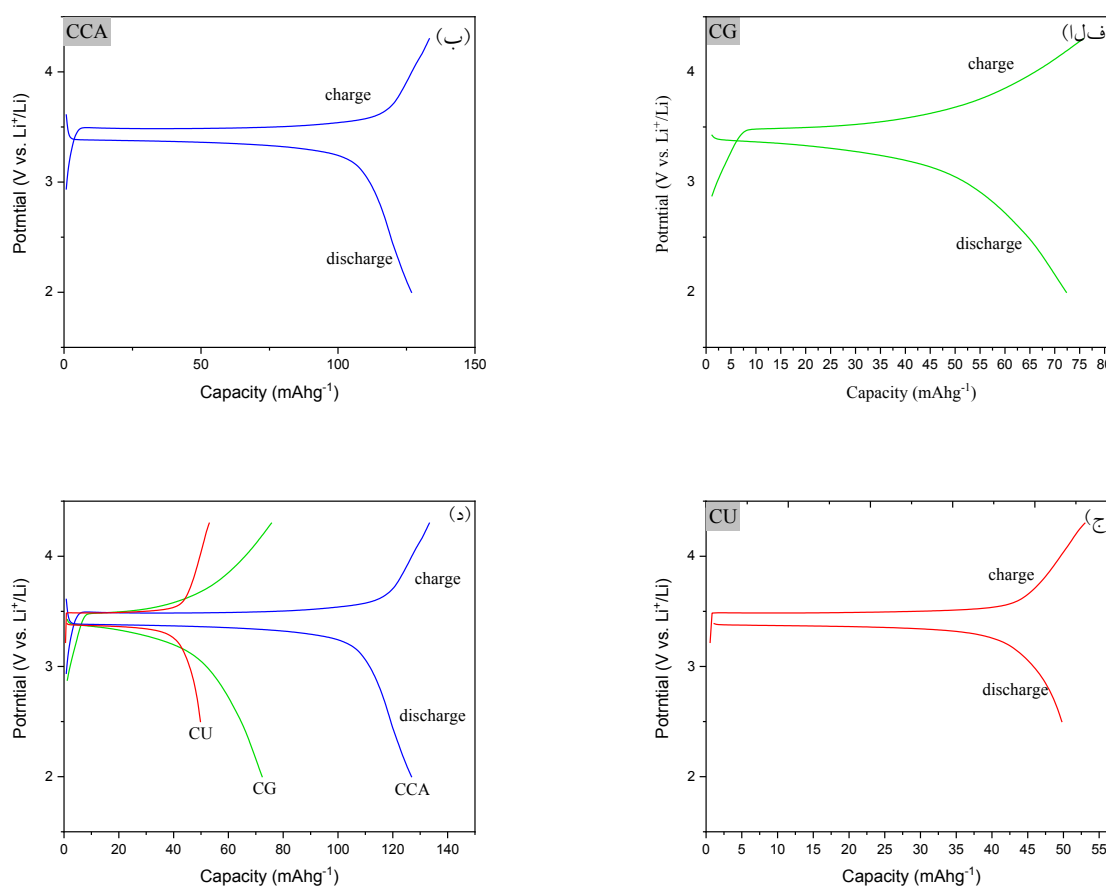
(ج)

شکل ۴. تصاویر SEM نمونه سنتز شده LiFePO_4 در سه بزرگ‌نمایی ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ هزار برابر با الف) مخلوط سوخت CTAB و گلايسين، ب) مخلوط سوخت CTAB و سیتريک اسيد و ج) مخلوط سوخت CTAB و اوره با نسبت ۵ برابر

سبب بهبود خواص الکتروشیمیایی مواد کاتدی می‌شود [۲۵]. نزدیک‌بودن دمای ذوب CTAB و گلیسین، به افزایش میانگین اندازه ذرات نسبت به دو سوخت دیگر منجر شده است.

در شکل ۵، منحنی‌های دشارژ-شارژ اولیه، در نرخ ۰/۲C و محدوده ۲ تا ۴/۵ ولت، برای سلول سکه‌ای بسته‌شده با ماده کاتدی LiFePO_4 که با مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و مخلوط سوخت CTAB و اوره سنتز شده در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت در محیط گاز آرگون و هیدروژن (۹۵ % Ar + ۵ % H_2) تکلیس شده، نشان داده شده است.

همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود، ریخت‌شناسی ذرات کروی شکل است. میانگین اندازه ذرات پودر تکلیس شده برای مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و مخلوط سوخت CTAB و اوره به ترتیب برابر ۳۳۱، ۳۵ و ۱۵۴ نانومتر است. میزان کلوخه‌ای شدن در مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید کمتر از دو نوع سوخت دیگر است. میزان تخلخل در مخلوط سوخت CTAB و اوره بیشتر از دو نوع سوخت دیگر است. ذرات ریز، با بهبود ساختار حفره‌مانند، به راحتی در الکترولیت حل می‌شوند و مسیر نفوذ کوتاهی را برای یون لیتیم در ماده کاتدی فراهم می‌کنند که



شکل ۵. منحنی‌های دشارژ-شارژ اولیه باتری‌های سکه‌ای تولید شده از پودرهای سنتز شده LiFePO_4 در نرخ ۰/۲C (الف) مخلوط سوخت CTAB و گلیسین (CG)، (ب) مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید (CCA)، (ج) مخلوط سوخت CTAB و اوره (CU) و (د) مقایسه هر سه نوع سوخت با هم در نرخ ۰/۲C

به ترتیب معادل ۴۲، ۷۴ و ۲۹ درصد ظرفیت نظری است. در میان این سه نوع سوخت، ابتدا ظرفیت مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید، سپس مخلوط سوخت CTAB و گلیسین و در آخر مخلوط سوخت CTAB و اوره از همه بالاتر است که

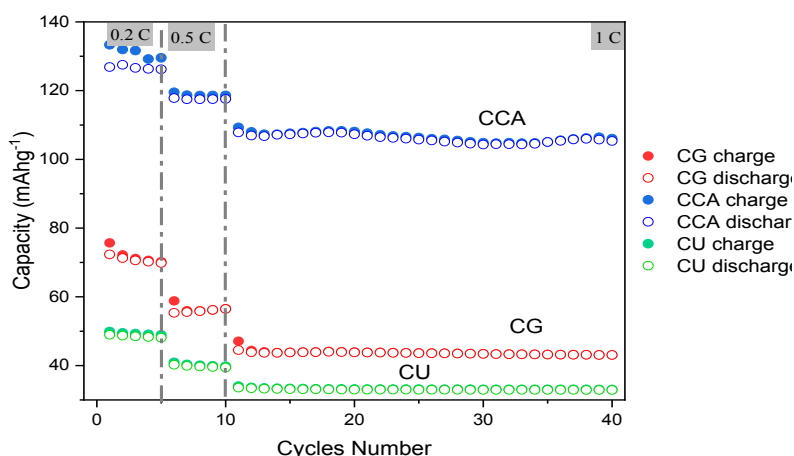
براساس شکل ۵(د)، ظرفیت دشارژ اولیه برای مخلوط سوخت CTAB و گلیسین، مخلوط سوخت CTAB و سیتریک اسید و مخلوط سوخت CTAB و اوره در نرخ ۰/۲C، به ترتیب، برابر ۷۲/۳۳، ۱۲۶/۸۵ و ۴۸/۹۶ میلی‌آمپر ساعت بر گرم است که

گلايسين، مخلوط سوخت CTAB و سيتريك اسيد و مخلوط سوخت CTAB و اوره با نسبت سوخت ۵ برابر را در نرخ شارژ و دشارژ ۰/۲C و ۰/۵C و ۱C نشان می‌دهد. افزایش نرخ شارژ و دشارژ، معمولاً، سبب ایجاد ظرفیت برگشت‌پذیر پایین‌تری می‌شود؛ چرا که ورود و خروج کاتیون‌های Li^+ ، به دلیل مشکلات نفوذ، با مشکلاتی روبه‌رو می‌شود [۲۷].

ظرفیت باتری پس از ۳۰ چرخه، با نرخ ۱C، برای مخلوط سوخت CTAB و گلايسين، مخلوط سوخت CTAB و سيتريك اسيد و مخلوط سوخت CTAB و اوره به ترتیب برابر است با ۴۳/۰۶، ۱۰۵/۳۵ و ۳۲/۸۹ میلی‌آمپر ساعت بر گرم که معادل ۲۵، ۶۲ و ۱۹ درصد ظرفیت نظری است.

می‌توان این ظرفیت بالا را به میزان خلوص، بلورینگی و اندازه ذرات کوچک مخلوط سوخت CTAB و سيتريك اسيد نسبت داد. نمایه ولتاژ فلات^۱ $LiFePO_4$ منجر به انتقال فازی بین $LiFePO_4$ و $FePO_4$ را نشان می‌دهد [۲۶].

تفاوت شارژ و دشارژ در مخلوط سوخت CTAB و گلايسين، مخلوط سوخت CTAB و سيتريك اسيد و مخلوط سوخت CTAB و اوره، در نرخ ۰/۲C به ترتیب برابر ۰/۱۱، ۰/۲۷ و ۰/۲۷ ولت است. در این سه سوخت، فقط مخلوط سوخت CTAB و سيتريك اسيد، با اختلاف کم، میزان سرعت نفوذ سریع لیتیم را بین رسم شارژ و دشارژ (۰/۱۱ ولت) نشان می‌دهد [۲۱]. شکل ۶، عملکرد چرخه‌ای باتری سکه‌ای تولیدشده از پودرهای $LiFePO_4$ سنتز شده با مخلوط سوخت CTAB و



شکل ۶. عملکرد چرخه‌ای باتری‌های سکه‌ای تولیدشده از پودر $LiFePO_4$ سنتز شده با مخلوط سوخت CTAB و گلايسين، CTAB و سيتريك اسيد و اوره، پس از تکلیس شدن در نسبت سوخت ۵ برابر و نرخ شارژ و دشارژ ۰/۲C و ۰/۵C و ۱C (دایره توپر: شارژ، دایره توخالی: دشارژ)

سوخت کمتر از دو سوخت دیگر بود. میزان ظرفیت دشارژ بعد از ۳۰ چرخه با نرخ ۱C به میزان ۱۰۵/۳۵ که معادل ۶۲ درصد میزان ظرفیت نظری $LiFePO_4$ به دست آمده با استفاده از مخلوط سوخت CTAB و سيتريك اسيد بود، در مقایسه با دو سوخت دیگر، بالاتر بود و پایداری بیشتری داشت.

۵- سپاسگزاری

لازم است از دانشگاه علم و صنعت ایران که شرایط پژوهش را در قالب پایان‌نامه کارشناسی ارشد فراهم کرد،

۴- نتیجه‌گیری

CTAB، به منزله سوخت مشترک، در هر سه نوع مخلوط سوختی، برای تهیه پودرهای $LiFePO_4$ استفاده شد. پودر تک‌فاز، پس از تکلیس در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، به مدت ۳ ساعت، تحت اتمسفر خنثی به دست آمد. در هر سه نوع مخلوط سوخت، پس از تکلیس، فاز خالص $LiFePO_4$ بوجود آمد. تفاوت فقط در میزان بلورینگی آن‌ها بود. اندازه ذرات در مخلوط سوخت CTAB و سيتريك اسيد کوچک‌ترین مقدار را داشت و از لحاظ ریخت‌شناسی، میزان کلوخه‌گی در این نوع

¹ Voltage Plateau

CoFe₂O₄ powders prepared by solution combustion synthesis", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 424, (2017), 352-358. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.073>

15. Karami, M., Masoudpanah, S. M., Rezaie, H., "Solution combustion synthesis of hierarchical porous LiFePO₄ powders as cathode materials for lithium-ion batteries", *Advanced Powder Technology*, Vol. 32, No. 6, (2021), 1935-1942. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.04.007>
16. Jain, S., Adiga, K., Verneker, V. P., "A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures", *Combustion and Flame*, Vol. 40, (1981), 71-79. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90111-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90111-5)
17. Vasei, H. V., Masoudpanah, S. M., Adeli, M., Aboutalebi, M. R., "Solution combustion synthesis of ZnO powders using CTAB as fuel", *Ceramics International*, Vol. 44, No. 7, (2018), 7741-7745. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.202>
18. Hadadian, S., Masoudpanah, S. M., Alamolhoda, S., "Solution combustion synthesis of Fe₃O₄ powders using mixture of CTAB and citric acid fuels", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 32, No. 2, (2019), 353-360. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10948-018-4685-9>
19. Hamedani, S. F. N., Masoudpanah, S. M., Bafghi, M. S., Baloochi, N. A., "Solution combustion synthesis of CoFe₂O₄ powders using mixture of CTAB and glycine fuels", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 86, No. 3, (2018), 743-750. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10971-018-4671-5>
20. Yin, W., Wang, W., Zhou, L., Sun, S., Zhang, L., "CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO₄ photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 173, No. 1-3, (2010), 194-199. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.068>
21. Haghi, Z., Masoudpanah, S. M., "CTAB-assisted solution combustion synthesis of LiFePO₄ powders", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 91, No. 2, (2019), 335-341. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10971-019-05002-6>
22. Julien, C., Mauger, A., Vijn, A., Zaghib, K., *Lithium Batteries, Science and Technology*, Springer, Switzerland, (2016), 29-68. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-19108-9>
23. Rajoba, S. J., Jadhav, L. D., Kalubarme, R. S., Yadav, S. N., "Influence of synthesis parameters on the physicochemical and electrochemical properties of LiFePO₄ for Li-ion battery", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 774, (2019), 841-847. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.325>
24. Salah, A. A., Jozwiak, P., Zaghib, K., Garbarczyk, J., Gendron, F., Mauger, A., Julien, C. M., "FTIR features of lithium-iron phosphates as electrode materials for rechargeable lithium batteries", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 65, No. 5, (2006), 1007-1013. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.01.019>
25. Vedala, S., Sushama, M., "Urea assisted combustion synthesis of LiFePO₄/C nano composite cathode material for lithium ion battery storage system", *Materials Today: Proceedings*, Vol. 5, No. 1, (2018), 1649-1656. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.259>
26. Yamada, A., Koizumi, H., Nishimura, S. I., Sonoyama, N., Kanno, R., Yonemura, M., Nakamura, T., Kobayashi, Y., "Room-temperature miscibility gap in Li_xFePO₄", *Nature Materials*, Vol. 5, No. 5, (2006), 357-360. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1634>
27. Tang, K., Yu, X., Sun, J., Li, H., Huang, X., "Kinetic analysis on LiFePO₄ thin films by CV, GITT, and EIS", *Electrochimica Acta*, Vol. 56, No. 13, (2011), 4869-4875. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.119>

قدردانی شود. همچنین، از آقای دکتر دانش طلب از شرکت صبا باتری، برای تأمین الکترولیت و سایر ملزومات، تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

1. Myung, S. T., Amine, K., Sun, Y. K., "Nanostructured cathode materials for rechargeable lithium batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 283, (2015), 219-236. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.119>
2. Satyavani, T., Kumar, A. S., Rao, P. S., "Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries: A review", *Engineering Science and Technology, an International Journal*, Vol. 19, No. 1, (2016), 178-188. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2015.06.002>
3. Pistoia, G., *Lithium-Ion Batteries*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, (2013). <https://doi.org/10.1016/C2011-0-09658-8>
4. Linden, D., *Handbook of Batteries*, in Fuel and energy abstracts, (1995).
5. Wakiyama, M., "Recent developments in lithium ion batteries", *Materials Science and Engineering*, Vol. 33, No. 4, (2001), 109-134. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(01\)00030-4](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(01)00030-4)
6. Gao, C., Zhou, J., Liu, G., Wang, L., "Microwave-assisted synthesis and surface decoration of LiFePO₄ hexagonal nanoplates for lithium-ion batteries with excellent electrochemical performance", *Journal of Materials Science*, Vol. 52, No. 3, (2017), 1590-1602. <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10853-016-0453-z>
7. Fathi, H., Masoudpanah, S. M., Alamolhoda, S., Parnianfar, H., "Effect of fuel type on the microstructure and magnetic properties of solution combusted Fe₃O₄ powders", *Ceramics International*, Vol. 43, No. 10, (2017), 7448-7453. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.017>
8. Li, X., Shao, Z., Liu, K., Zhao, Q., Liu, G., Xu, B., "Influence of synthesis method on the performance of the LiFePO₄/C cathode material", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 529, (2017), 850-855. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.06.080>
9. Li, Q., Zheng, F., Huang, Y., Zhang, X., Wu, Q., Fu, D., Zhang, J., Yin, J., Wang, H., "Surfactants assisted synthesis of nano-LiFePO₄/C composite as cathode materials for lithium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, No. 5, (2015), 2025-2035. <https://doi.org/10.1039/C4TA03293D>
10. Ozawa, K., *Lithium Ion Rechargeable Batteries, Materials, Technology, and New Applications*, John Wiley & Sons, (2012). <http://dx.doi.org/10.1002/9783527629022>
11. Varma, A., Mukasyan, A. S., Rogachev, A. S., Manukyan, K. V., "Solution combustion synthesis of nanoscale materials", *Chemical Reviews*, Vol. 116, No. 23, (2016), 14493-14586. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
12. Whittingham, M. S., "Lithium batteries and cathode materials", *Chemical Reviews*, Vol. 104, No. 10, (2004), 4271-4302. <https://doi.org/10.1021/cr020731c>
13. Hu, M., Pang, X., Zhou, Z., "Recent progress in high-voltage lithium ion batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 237, (2013), 229-242. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.024>
14. Pourgolmohammad, B., Masoudpanah, S. M., Aboutalebi, M. R., "Effect of starting solution acidity on the characteristics of