بررسی روش‌های سنتز و خواص نـانوذرات $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO)

پوریا متولیان[1*]، بهزاد آبشت[2]

[1] دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
[2] پژوهشکده رانشگرهای فضایی، پژوهشگاه فضایی ایران، تبریز، ایران

مهنـــدس پوریـــا متولیـــان، نویسنده‌ی اول مقاله، دانـشکده مهندســی مــواد و متــالورژی، دانشگاه سمنان

pourya.motavallian@semnan.ac.ir

چکیده: باتری‌های یون لیتیوم (LIB) از دستاوردهای موفق الکتروشیمی مواد نوین با مزایایی همچون نداشـتن اثـر حافظـه، ولتـاژ سلولی بالا و چگالی انرژی و توان بالاست. باتری‌های یون لیتیوم کاربردهای وسیعی به‌عنـوان منبـع پـودری بـرای گوشـی‌هـای الکترونیک و تجهیزات ارتباطی دوربرد دارند. با این‌حال، نرخ توانایی کم کاربردهای آن را در وسـایل الکترونیـک، رسـانه‌هـای الکترونیکی هیبریدی و سلول‌های خورشیدی فتوولتائیک‌محدود می‌کند. در باتری‌های یون لیتیوم قابل شارژ، در حین شارژ/دشارژ، یون‌های لیتیوم میان آند و کاتد به حرکت درمی‌آیند. اما با کوچک‌تر شدن باتری‌ها و نیاز به افزایش سرعت آن‌ها، باید اصلاحاتی در ساختار این باتری‌ها صورت پذیرد. نانو ساختارهای تیتانات لیتیوم ($Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO)) به دلیـل توانـایی انجـام واکـنش‌هـای چرخه‌ای و پایداری بالا از گزینه‌های مناسب برای ساخت آند در این باتری‌هاست. ازاین‌رو اخیراً پژوهش‌های وسـیعی در حـوزه روش‌های تولید و سنتز این نانوذرات انجام‌شده است. در پژوهش حاضر نیز به بررسی آخـرین روش‌هـای سـنتز و ویژگـی‌هـای نانوذرات $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) برای تولید و شناسایی مطلوب‌تر این نوع از مواد مهم و پرکاربرد در صنعت پرداخته‌ایم.

کلمات کلیدی: نانوذرات، سنتز، $Li_4Ti_5O_{12}$.

۱- مقدمه

در پژوهش‌های اخیر نانوساختارهای تیتانات لیتیوم، $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO)، جایگزین پایـدار گرافیـت در آند باتری‌های یون لیتیوم[1] با ویژگی‌های ایمنی بالایی معرفی‌شده‌اند. یون‌های Li به داخـل شـبکه LTO نفوذ و جاهای خالی اکتاهدرال (۸ وجهی) را پر می‌کننـد. ایـن پـر و خـالی شـدن بـه دلیـل تغییرات حجمی، تحرکی به ماده میزبان تحمیل نمی‌کنـد، ایـن مزیـت در آنـد بـسیار قابـل‌توجـه می‌باشد. همچنین پتانسیل الکتروشـیمیایی نـسبتاً بـالای LTO بـرای جایـدهی Li (حـدود ۱/۵۵V نسبت به Li^+/Li) آن را نسبت به الکترولیت آلی خنثی کرده است. LTO در مقایسه با گرافیت، اساساً آند ایمن‌تری است که دارای کمترین افت ظرفیت غیرقابل‌برگشت در دوره مصرف اسـت. علیـرغم این مزایـا، LTO بـه دلیـل سـاختار بلـوری خـاص و نـوار ممنوعـه الکترونیکـی بـزرگ (۳eV-۲) محدودیت‌هایی نیز دارد، ازجمله این‌که در قیاس بـا گرافیـت ظرفیـت تئـوری کمتـر (۱۷۵mAh/g نسبت به ۳۷۲mAh/g) و یون لیتیوم و هدایت الکتریکی پایین‌تری دارد. این مقادیر به ترتیب بـرای لیتیـــوم (3×10^{-8} S/cm و 10^{-13} S/cm تـــا 10^{-12} در ۲۷°C) و بـــرای گرافیـــت (10^{-4} S/cm و 10^{-6} S/cm تـا 10^{-4} در ۲۷°C) اسـت. بـا ایـن‌حـال در خودروهـای الکتریکـی، نانوسـاختار LTO توجهات فراوانی به خود معطوف نموده است. به‌منظور افزایش خواص الکتروشیمیایی LTO فناوری نانو در سه بخش استفاده شده است: ۱- اسـتفاده از نانوسـاختارهای LTO ۲-پوشـش سـطح ذرات LTO ۳- اختلاط نانوساختارهای LTO در ماتریسی از مواد رسانا. اسـتفاده از نانوسـاختارهای LTO آند مسیر نفوذ یون لیتیوم در ذرات را بسیار کوتاه می‌کنـد و همچنـین مـساحت فعـال الکتـرود در مجاورت الکترولیت را افزایش می‌دهد. هر دو مورد جهـت رسـیدن بـه جریـان کـاری بـالا مفیـد می‌باشند [۱]. به‌این‌ترتیب، چالش برای ایجاد یک روش مؤثر و منظم برای سنتـز نانوساختـارهای

[1] Lithium ion battery

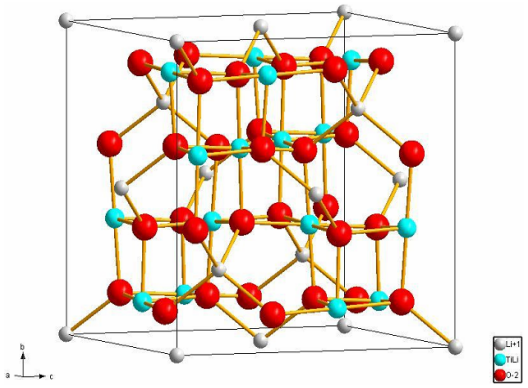
[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.1.57.1.8]

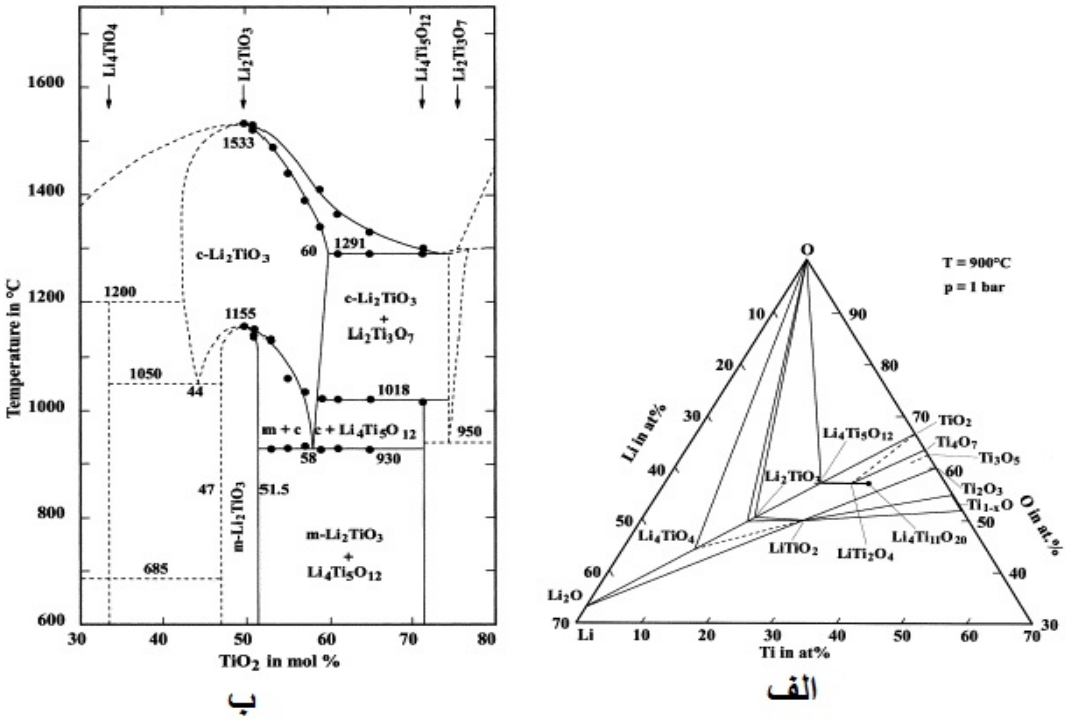
$Li_4Ti_5O_{12}$ با کریستالین بالا از اهمیت زیادی برخوردار است. در سال‌های اخیر تلاش‌های فراوانی برای طراحی نانوساختارهای کارا (نانوسیم‌ها، نانوگل‌ها) با ایجاد روش‌های جدید سنتز یا بهینه‌سازی روش‌های موجود (واکنش‌های حالت‌جامد، سنتز سولووترمال، سنتز نمک مذاب) صورت پذیرفته است. این رویکردهای سنتز معمولاً با دوپه کردن یون‌های چند ظرفیتی برای افزایش رسانایی الکترونیکی LTO همراه شده‌اند. در ادامه به معرفی اسپینل LTO می‌پردازیم.

۲- معرفی اسپینل $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO)

$Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) مطابق شکل ۱ یک ساختار اسپینلی با گروه فضایی $Fd\bar{3}m$ دارد. در LTO تمام مکان‌های تتراهدرال 16d توسط Li و Ti به نسبت اتمی ۱:۵ در آرایش مکعبی اکسیژن به اشتراک گذاشته است. LTO را می‌توان به‌صورت $[Li_3]_{8a}[Ti_5Li]_{16d}[O_{12}]_{32e}$ مشخص نمود که نشان می‌دهد یون‌های Li هر دو مکان تتراهدرال (اشغال مکان‌های 8a) و اکتاهدرال (اشغال مکان‌های 16d) اکسیژن را در برگرفته‌اند. یکی دیگر از مشاهدات جالب این است که چرخش Li با تغییرات بسیار کمی در پارامتر شبکه‌ای مکعب انجام می‌شود، به عبارتی پارامتر شبکه برای LTO، a=۸/۳۵۹۵A0 می‌باشد. در قیاس با حالت بالک LTO، نانوذره LTO ظرفیت برگشتی را بهبود داده است [۲].



شکل ۱- ساختار بلوری $Li_4Ti_5O_{12}$ {Li (خاکستری)، Ti/Li (سبز)، O (قرمز)} [۲]



شکل ۲- (الف) دیاگرام سه‌تایی Li-Ti-O (ب) نمودار فازی سیستم Li_2O-TiO_2 [۳]

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.1.57.1.8]

کلیکامپ[1] و همکاران [۳] موفق به طراحی دیاگرام فازی Li_2O و TiO_2 در دمای ۱۶۰۰°C شدند. این دیاگرام‌ها در شکل ۲ آورده شده‌اند. سیستم شبه دوتایی Li_2O-TiO_2 شامل ۴ ترکیب اکسیدی سه‌تایی $Li_4Ti_5O_{12}$، Li_2TiO_3، Li_4TiO_4 و فاز دمابالای $Li_2Ti_3O_7$ می‌باشد. فاز $Li_4Ti_5O_{12}$ در زیر دمای ۹۳۰°C به‌عنوان فاز ثانویه تشکیل می‌شود. مشخص شد که اسپینل $Li_4Ti_5O_{12}$ بین فازهای TiO_2 و Li_2TiO_3 قرار گرفته و تا دمای ۱۰۱۸°C پایدار است. این دو فاز ناخالصی‌های بارزی هستند که پس از آنیل اولیه پیش‌ماده‌ها به شکل اسپینل یافت می‌شوند. اختلاط و آنیل مرحله بعد این ناخالصی‌ها را کاهش می‌دهد.

۳- روش‌های سنتز $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO)

روش‌های گوناگونی برای سنتز تیتانات لیتیوم، شامل روش حالت‌جامد[2][۶]، روش هیدروترمال[3][۱۸]، اسپری پیرولیز[4][۲۰]، فرآیند امولسیون[5][۳۴]، زینتر دومرحله‌ای[6][۴]، روش سونوشیمیایی[7] [۳۵]، فرآیند اسپری دارییگ[8][۳۶] و... می‌باشد.

۳-۱- زینتر دومرحله‌ای

سنتز نانوذرات $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) با کمک $CH_3COOLi{\cdot}2H_2O$ به‌عنوان منبع Li و آناتاز TiO_2 نیز به‌عنوان منبع Ti انجام شد. در مرحله اول سنتز $CH_3COOLi{\cdot}2H_2O$ و TiO_2 با نسبت Li:Ti = ۴:۵ توسط بالمیل مخلوط شدند. پودر مخلوط شده در دماهای ۴۵۰ و ۵۵۰°C با ۱۰°C/min به مدت ۱ ساعت جهت تشکیل پیش‌ماده زینتر اولیه شدند. به‌علاوه، پیش‌ماده توسط بالمیل برای ۱ ساعت مخلوط شد و در دماهای ۷۰۰ و ۷۵۰°C با ۱۰°C/min به مدت ۱ ساعت جهت تشکیل نانوذرات LTO تحت زینتر مرحله دوم قرار گرفت [۴].

۳-۲- روش حالت‌جامد

لی[9] و همکاران [۵] سیستم واکنشی میکروویو مورداستفاده را برای تهیه نانوذرات $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) ارائه دادند. مواد اولیه از Li_2CO_3 و آناتاز TiO_2 کاملاً با کمک هاون عقیق مطابق با نسبت‌های استوکیومتری مشخص باهم مخلوط شدند. ازآنجایی‌که Li_2CO_3 و TiO_2 به مقدار کمی از میکروویو را جذب می‌کنند در دمای نسبتاً پایین، سیستم بوته دوگانه برای رسیدن به دمای بالای موردنیاز در واکنش حالت‌جامد به کار گرفته شد درحالی‌که زغال‌سنگ به‌عنوان حرارت دهنده میانی بین دو بوته چینی مورد استفاده قرار گرفت. سیستم واکنشی میکروویو در مرکز صفحه چرخان یک آون میکروویو با تابش ۷۰۰W–۵۰۰ برای ۱۵–۱۰ دقیقه قرار گرفت.

پودرهای $Li_4Ti_5O_{12}$ با واکنش حالت‌جامد نمک‌های Li و Ti در ۱۰۰۰°C–۷۰۰ سنتز شده‌اند [۶]. به‌طورکلی، TiO_2 به‌عنوان منبع Ti و Li_2CO_3 یا LiOH برای نمک تیتانیوم استفاده شده است. گاهی اوقات، حلال (مانند اتانول) به‌عنوان پاشنده برای ایجاد محیطی بهتر برای همگی ترکیب مواد اولیه استفاده می‌گردد. برای مثال، مقدار استوکیومتری از TiO_2 و $LiOH.H_2O$ در ابتدا برای همگنی بیشتر در یکدیگر پخش و هم زده شده است. سپس، بعد از حذف حلال، در دمای ۸۰۰°C برای مدت ۲۴ ساعت در اتمسفر اکسیژن حرارت داده شدند [۷]. کاتائوکا[10] و همکاران [۸] $LiCO_3$ و TiO_2 را به‌عنوان مواد شروع‌کننده به کار گرفتند، که در اتمسفر هوا در دمای ۶۰۰°C برای ۱۲ ساعت حرارت داده شدند و پس از آن در دمای ۸۵۰°C به مدت ۲۴ ساعت تحت آنیل قرار گرفتند. هونگ[11] و همکاران [۹] نیز Li_2CO_3 و TiO_2 را با آب دیونیزه شده پس از افزودن ۲٪ وزنی نمک آمونیوم به‌عنوان پاشنده باهم مخلوط کردند. پودرهای مخلوطی تحت

[1] Kleykamp
[2] Solidstate method
[3] Hydrothermal
[4] Spray pyrolysis
[5] Emulsion process
[6] Two steps sintering
[7] Sonochemical method
[8] Spray drying process
[9] Li
[10] Kataoka
[11] Hong

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.1.57.1.8]

آسیاکاری انرژی بالا برای ۳ ساعت با سرعت چرخش ۳۰۰۰rpm با گلوله‌های ۴mm/. از ZrO_2 قرار گرفتند. پودر خشک‌شده در نهایت در دماهای ۸۰۰ و ۹۰۰°C برای مدت ۳ ساعت در اتمسفر هوا جهت تولید نانوذرات LTO کلسینه شدند.

روش نمک مذاب یک روش حالت‌جامد اصلاح‌شده توسط نمک‌های احیاگر همانند LiCl، NaCl و KCl در سیستم روش حالت‌جامد مرسوم است. نسبت مولی از مواد اولیه $LiOH.H_2O:TiO_2$:LiCl-KCl به‌صورت ۴:۵:۱۰ ثبت شدند. پودر مخلوط شده در دمای ۸۰۰°C برای مدت ۸ ساعت کلسینه و پودرهای حاصله کاملاً با آب مقطر برای حذف نمک‌های مذاب رسوبی شسته شدند. به‌طوری‌که برای نمک مذاب تکفاز همانند LiCl یا KCl، نقطه ذوب در محدوده ۶۱۲-۷۸۹°C می‌باشد. درحالی‌که کامپوزیت LiCl-KCl توانایی کاهش نقطه ذوب را دارد پس، محیط واکنش مایع به‌آسانی بهبود می‌یابد که می‌تواند به نفوذ مواد اولیه و بهبود تشکیل کریستال منجر شود [۱۰].

۳-۳- فرآیند سل-ژل

فرآیند سل-ژل روشی مطلوب برای تولید نانوذرات LTO می‌باشد. این روش مزایایی همچون موفولوژی و همگنی مناسب و معایبی مثل دشوار بودن کنترل شرایط سنتز در مقدار بالای حلال‌ها و مواد آلی (ممانعت از استفاده در ذخیره انرژی) و نیز دمای کلسیناسیون بالا، ۸۰۰-۹۰۰°C، به دنبال آن رشد ذرات را دارد [۱۱و۱۲].

برای ایجاد به نانوذرات LTO با کارایی الکتریکی و ذخیره انرژی خوب، پژوهش‌های زیادی جهت بازدهی بهتر این فرآیند انجام گرفته است. طبق گزارشی یک روش جدید سل-ژل، که ظرفیت دشارژ مناسب را نشان می‌دهد [۱۳]. طبق گزارش آن‌ها، در این روش زمانی که نسبت مولی از سیتریک اسید به کل یون‌های فلزی ۱/۲ می‌باشد، LTO ظرفیت دشارژ اولیه ۱۷۷mAh/gدر ۳۳/۵mA/g و ثانویه ۱۶۲mAh/gرا نشان می‌دهد [۱۴]. اکسالیک اسید[1] کمک به پیش‌روی فرآیند سل-ژل برای سنتز نانوذرات LTO می‌کند، که کم شدن مقدار ظرفیت دشارژ تحت شرایط سنتزی ایده‌آل در دمای ۷۰۰°C برای مدت ۲۴ ساعت را نشان داد درحالی‌که نسبت اکسالیک اسید به تیتانیوم یک می‌باشد. کیم[2] و همکاران [۱۵] سنتز LTO را با روش سل-ژلی با آسیاکاری انرژی بالای (HEBM[3]) پیش‌ماده‌های مدنظر گزارش کرده‌اند. آسیاکاری LTO ظرفیت ۱۸۲mAh/g و چرخه‌پذیری مطلوب را ارائه می‌دهد.

الیاس[4] و همکاران [۱۶] از لیتیوم باتوکسید[5] و تیتانیم ایزوپروتوکسید[6] به‌عنوان مواد شروع‌کننده استفاده و در اتانول باهم مخلوط کردند، باقی‌مانده (ته‌نشین) حاصله درنهایت در محدوده دمایی ۷۰۰-۱۰۰۰°C برای مدت ۵-۴ ساعت برای رسیدن به نانوذرات LTO زینتر شدند. خومان[7] و همکاران [۱۷] از سورفاکتانت کاتیونی هگزادیدیل تریمتیل آمونیوم بروماید (CTAB[8]) برای کنترل رشد بلور LTO استفاده کردند. در یک فرآیند معمولی، CTAB در ۱۰۰ml اتانول تحت همزن مغناطیسی حل می‌شود. ۴ گرم از لیتیوم استات‌دی‌هیدرات[9] در محلول بالا با همزن مغناطیسی مداوم حل شد. تیتانیوم (IV) ایزوپروپکساید به محلول مدنظر به‌صورت قطره‌ای با حفظ نسبت مولی Li:Ti=۱:۱/۲۵ افزوده شد. دمای محلول تا ۹۰°C افزایش یافت و به‌طور پیوسته برای تشکیل ژل هم زده شد. ژل حاصله در دمای ۱۰۰°C به مدت ۲۴ ساعت در اتمسفر هوا قرار داده و پیش‌ماده در دمای ۴۰۰°C برای ۴ ساعت تجزیه شد و به دنبال آن در دمای ۸۰۰°C برای ۱۲ ساعت تحت کلسیناسیون جهت دستیابی به نانوذرات LTO قرار گرفت.

[1] Oxalic acid
[2] Kim
[3] High energy ball milling
[4] Alias
[5] Lithium tert-butoxide
[6] Titanium isopropoxide
[7] Khomane
[8] Hexadecyl trimethyl ammonium bromide
[9] Lithium acetate dihydrate

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.1.57.1.8]

۳-۴- روش هیدروترمال

چن[1] و همکاران [۱۸] روش هیدروترمال را برای تهیه نانوذرات LTO با استفاده از تترا ایزوپروپکساید تیتانیم و LiOH به‌عنوان مواد شروع‌کننده واکنش گزارش کرده‌اند. از آب‌اکسیژنه نیز برای کنترل مورفولوژی LTO استفاده شد. معمولاً ۱ml از آب‌اکسیژنه ۳۰ ٪ در ۲۰ml از محلول LiOH ۰/۴M پخش، به دنبال آن ۲mmol تترا ایزوپروپکساید تیتانیم نیز افزوده می‌شود. محلول به اتوکلاو منتقل و در دمای ۱۳۰°C به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد. رسوب سفیدرنگ حاصله با سانتریفیوژ احیا و بهبود یافت، با آب دیونیزه کاملاً شسته و پس از در آون (خشک‌کن) ۸۰°C خشک شد. درنهایت، نمونه‌های تهیه‌شده در دمای ۵۵۰°C به مدت ۶ ساعت در اتمسفر هوا به‌منظور ایجاد نانوساختارهای LTO کلسینه شدند.

لای[2] و همکاران [۱۹] از روش هیدروترمال به‌منظور سنتز نانوذرات LTO بهره برده‌اند. آن‌ها از $TiOSO_4$ و $LiOH{\cdot}H_2O$ به‌عنوان مواد اولیه آزمایش و آب نیز به‌عنوان حلال با مقدار مخشصی از اوره برای انجام واکنش استفاده کردند. پس از اختلاط کامل مواد شروع‌کننده واکنش در آب حاوی اوره، محلول حاصل به اتوکلاو منتقل و در دمای ۱۹۰°C برای ۲۴ ساعت حرارت داده شد. رسوب مدنظر جمع‌آوری‌آوریاً و سپس به‌منظور تشکیل نانوذرات LTO در دمای ۵۵۰°C برای ۲ ساعت در اتمسفر آرگون کلسینه شدند.

۳-۵- فرآیند اسپری پیرولیز

این روش برای تولید مستقیم پودرهای سرامیکی از محلول‌ها موردتوجه قرار گرفته است. جو[3] و همکاران [۲۰] برای تهیه نانوذرات LTO، محلول پیش‌ماده با انحلال مقدار استوکیومتری از نیترات لیتیوم و تترا ایزوپروپکساید تیتانیم در آب مقطر آماده شد. پودرهای تهیه‌شده با اسپری پیرولیز در دمای ۵۵۰°C به مدت ۱۲ ساعت در کوره با اتمسفر هوا پیش‌گرم شدند. در مرحله پایانی نیز پودر مدنظر برای ایجاد ساختار نانو در کوره ۷۵۰°C به مدت ۵ ساعت قرار داده شد.

۳-۶- روش احتراق محلولی

پراکاش[4] و همکاران [۲۱] سنتز احتراق محلولی نانوپودرهای LTO را با استفاده از نیترات تیتانیل ($TiO(NO_3)_2$) و $LiNO_3$ به‌عنوان پیش‌ماده‌های اکسیدی و گلیسین به‌عنوان سوخت را گزارش کرده‌اند. یک مخلوط که حاوی مقدار استوکیومتری نیترات تیتانیل (۰/۰۳۸۲mol)، ۲ گرم $LiNO_3$ (۰/۰۲۵۶mol) و ۴/۱۶ گرم از گلیسین (۰/۰۵۷۱mol) در ۱۱۰ml آلومینای مایع می‌باشد را در کوره با دمای پیش‌گرم ۸۵۰°C قرار داده شد. این واکنش در چند ثانیه انجام شد و نانوپودرهای LTO حاصل گردید.

پراکاش و همکاران همچنین سنتز نانوذرات LTO تکفاز مکعبی را توسط روش احتراق محلولی گزارش کرده‌اند. نانوذرات LTO سنتز شده برفکی و با تخلخل بالا و ناحیه سطحی $12m^2.g^{-2}$ بودند. تصاویر TEM ذرات اولیه را به‌صورت کریستالی آگلومره شده با اندازه ذرات مختلف بین ۵۰-۲۰nm را نشان دادند. LTO تهیه شده توسط روش احتراقی در مواردی همانند حافظه ظرفیتی در مقایسه با روش حالت‌جامد برتر است، که این نیز می‌تواند مربوط به کریستالیته بالا و اندازه ذرات نانوی LTO باشد [۲۱].

راجا[5] و همکاران [۲۲] فرآیند احتراقی آبی را با کمک آنالین آمینواسید[6] به‌عنوان سوخت برای سنتز نانوذرات $Li_4Ti_5O_{12}$ گزارش کردند، که یک مورفولوژی یکنواخت با متوسط اندازه ذرات در محدوده ۸۰-۴۰nm و باند گپ نوری در حدود ۱/۸۰eV را نشان داد. یوآن و همکاران [۲۳] فرآیند احتراقی گلیسین-نیترات را برای آماده‌سازی اسپینل $Li_4Ti_5O_{12}$ ارائه کردند. LTO کلسینه شده در دمای ۷۰۰°C بهترین عملکرد الکتروشیمیایی را نشان داد، که به ظرفیت ۱۲۵mAh/g با کارایی چرخه‌ای پایدار حتی در ۴۰°C رسید. سینتیک واکنش سطحی LTO به‌طور قابل‌توجهی با افزایش رسانای الکترونیکی آن توسط این روش بهبود یافت. در جدول ۱ خواصی مثل اندازه ذرات LTO با روش‌های سنتزی مختلف بیان شده است.

[1] Chen
[2] Lai
[3] Ju
[4] Prakash
[5] Raja
[6] Amino acid alanine

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.1.57.1.8]

جدول ۱- خواص ظاهری نانوذرات $Li_4Ti_5O_{12}$ سنتز شده با روش‌های مختلف

روش‌ها	اندازه ذرات (nm)	شکل ظاهری	مرجع
حالت‌جامد	۷۰	کروی	[۲۶]
سل-ژل	۹۰-۱۳۶	نانوذره	[۲۷]
ریفلاکس	۵-۴۰۰	کروی	[۲۵]
عملیات حرارتی	۶-۱۱	نانوتیوب	[۲۸]
هیدروترمال	۲۰	کروی	[۲۹]
الکترواسپینینگ	۲۳۰-۲۷۰	نانوفیبر	[۳۰]
احتراقی	۴۰-۸۰	ذرات کروی	[۲۲]
اسپری پیرولیز	۹۸۰	کروی	[۳۱]

۳-۷- سایر روش‌های سنتز LTO

لی و همکاران [۲۴] از روش سونوشیمیایی برای سنتز ذرات LTO بهره بردند. آن‌ها از پیش‌ماده‌های LiOH و TiO_2 مخلوط شده در الکل برای انجام واکنش سونوشیمیایی به مدت ۲۰ دقیقه در دمای اتاق استفاده کردند. ذرات LiOH پوشش داده‌شده بر روی نانوذرات TiO_2 را در دمای ۵۰۰°C برای ۱ ساعت جهت تشکیل نانوذرات LTO کلسینه کردند.

کیم و همکاران [۲۵] روش ریفلاکس را برای تهیه نانوذرات LTO (۶-۸nm) را گزارش کرده‌اند، که از محلول اتیلن گلیکول از تترا ایزوپروپکساید تیتانیوم و Li_2O_2 با ریفلاکس در دمای ۱۹۷°C برای ۱۲ ساعت تهیه شده است. ذرات حاصله صاف شده و در دمای ۱۰۰°C برای ۱۲ ساعت خشک شدند، به‌عنوان یک مرحله بعد از واکنش، نمونه‌های پودری خشک‌شده حرارت بیشتری دیدند. حرارت دهی در ۵۰۰°C برای ۳ ساعت، نانوذرات حاصله LTO ظرفیت اولیه ۳۲۰mAh/g با دانسیته $۰/۰۵mA.cm^{-2}$ را نشان دادند.

۴- خواص فیزیکی و شیمیایی نانوذرات LTO

اسپینل $Li_4Ti_5O_{12}$ مزایایی همانند مکمل عالی یون لیتیوم و برگشت‌پذیری استخراج، تغییر حجمی و ساختاری ناچیز در طی فرآیند شارژ و دشارژ دارد که این نوع اسپینل را در زمره مواد بدون کرنش طبقه‌بندی می‌کنند. فیلم رابط الکترولیت جامد (SEI) اغلب در پتانسیل زیر ۰/۸V در برابر Li^+/Li تشکیل می‌شود، پتانسیل LTO بسیار بالاتر از پتانسیل احیایی بیشتر الکترولیت‌های آلی می‌باشد، که لیتیوم فعال را مصرف می‌کند و منجر به کاهش ظرفیت ویژه می‌شود. همچنین $Li_4Ti_5O_{12}$ دارای عملکرد پایدار حرارتی نسبت به گرافیت طبیعی، به‌ویژه در حدود ۲۳۰°C است. یکی از جنبه‌هایی که باید اشاره کرد، LTO رسانایی الکتریکی کمی دارد، که منجر به ظرفیت ویژه پایین و قابلیت ضعیف در نرخ بالا می‌شود. سیکل پذیری و سرعت چرخش بالا، پایداری حرارتی، ارزان بودن، ایمنی و روش تهیه ساده LTO آن را به ماده‌ای ایده‌آل به‌عنوان آند برای باتری‌های یون لیتیوم تبدیل نموده است [۳۲]. جزییات بیشتری در مورد خواص و محلول برای بهبود رسانایی الکتریکی LTO در جدول ۲ آورده شده است.

به دلیل وجود مکان‌های خالی اکتاهدرال در شبکه LTO، یک رسانای یون لیتیوم خوب می‌باشد. به‌کارگیری به‌عنوان آند، اسپینل LTO می‌تواند زوجی را با کاتدهای ولتاژ بالا همانند $LiCoO_2$، $LiNiO_2$ و $LiMn_2O_4$ برای تولید باتری یون لیتیوم تشکیل دهد. در مقایسه با همتایان خود به‌عنوان آند، اسپینل LTO ارزان‌تر و ساده‌تر از سایر موادی است که بر پایه آلیاژ ساخته شده‌اند و خواص الکتروشیمیایی بهتر و ایمنی بالاتر نسبت به آند کربن‌دار در باتری‌های یون لیتیوم دارد [۳۳].

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.1.57.1.8]

جدول ۲-مزایا و معایب منتج شده از نانوذرات $Li_4Ti_5O_{12}$

مزایا	معایب	خواص دیگر
•ارزان، ایمن و آماده‌سازی آسان، ظرفیت‌پذیری بالا •موبیلیتی یون لیتیوم خوب، دوستار محیط •موبیلیتی بالاتر از گرافیت •تنوع ساختاری جزئی، پارامتر شبکه بین ۰/۱ ٪ و ۰/۳ ٪ •مکمل یون لیتیوم خوب و برگشت‌پذیری استخراج، پایداری ساختاری مطلوب •عملکرد دمابالای پایدار حتی در ۶۰°C و میزان دشارژ بالا در ۱۰°C •تجزیه الکترولیت کم، مواد اولیه ارزان	•رسانایی الکترونیکی پایین •عملکرد ضعیف در نرخ بالا •دستیابی دشوار به پوشش سطحی کامل و اختلاط مطلوب تحمل ظرفیت برگشت‌پذیری نسبتاً کم در مقایسه با دیگر مواد آندی مثل گرافیت	•یک آرایش مکعبی بسته از اکسیژن، ضریب نفوذ یون Li در حدود 10^{-6} $cm^2.s^{-1}$ را داراست •ظرفیت ویژه تئوری ۱۷۵mAh/g، ظرفیت ویژه ذره‌ای ۱۵۰-۱۶۰mAh/g •دانسیته انرژی ۲۷۰$Whkg^{-1}$ در یک سلول فلزی Li •رسانایی الکتریکی زیر 10^{-13} Scm^{-1} در دمای اتاق •بازده کولمبیک بالا (بیشتر از ۹۵ ٪ در ۱°C)

۵- نتیجه‌گیری

با توجه به نیاز اساسی و اهمیت کاربرد نانوذرات در بیشتر صنایع، مطالعات و پژوهش‌های وسیعی برای بهبود عملکرد، بازدهی و ساخت آن‌ها صورت گرفته است. نتایج حاصل شده در این رابطه حاکی از آن است که نانو ذرات سنتزی به دلیل ویژگی‌هایی همچون راحت و سریع بودن پروسه ساخت، هزینه پایین، پایداری مطلوب در شرایط مدنظر و... به‌عنوان یکی از پرکاربردترین انواع روش‌های تولید نانوذرات به شمار می‌آید. گرافیت به‌طور گسترده در باتری یون لیتیوم به‌عنوان مواد آند استفاده می‌شود. بااین‌حال، به دلیل مسائل زیست‌محیطی و ایمنی، $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) بهترین گزینه برای جانشینی مواد گرافیتی به خاطر پایداری و ثبات شیمیایی است. روش‌های مختلف سنتز نانوذرات برای آماده‌سازی LTO وجود دارد اما روش سل-ژل تکنیکی تطبیق‌پذیر و بهتری برای رسیدن به ذراتی ریزتر و همگنی بیشتر می‌باشد. درنتیجه روش سنتزی برای تولید نانوذرات LTO موردنیاز است که ساختاری تکفاز، توزیع اندازه ذرات ریز و کریستالیته بالا به‌منظور افزایش عملکرد در باتری‌ها را ارائه نماید. دوپه کردن با کاتیون‌ها و آنیون‌های مناسب می‌تواند رسانایی مواد را بهبود بخشد و به‌موجب آن قابلیت و توانایی نانوذرات LTO ارتقا می‌یابد. سلول‌های یون لیتیوم با آند LTO ویژگی‌های مطلوبی برای کاربردهایی در فناوری وسایل نقلیه موتوری دارد که به‌طور گسترده در حال کشف هستند.

مراجع

[1] Lu, Jun, Nature Nanotechnology, 12, 1031-1038, (2016).
[2] Yi, T. F., Yang, S. Y., & Xie, Y.Journal of Materials Chemistry A, 3(11), 5750-5777, (2015).
[3] Kleykamp, H, Fusion engineering and design, 61, 361-366, (2002).
[4] Ohtake, T, Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 3(02), 5, (2015).
[5] Li, J., Jin, Y. L., Zhang, X. G., & Yang, H, Solid State Ionics, 178(29-30), 1590-1594, (2007).
[6] Yao, X. L., Xie, S., Chen, C. H., Wang, Q. S., Sun, J. H., Li, Y. L., & Lu, S. X. Electrochimica acta, 50(20), 4076-4081,(2005).
[7] Panero, S., Reale, P., Ronci, F., Albertini, V. R., & Scrosati, B. Ionics, 6(5-6), 461-465, (2000).
[8] Kataoka, K., Takahashi, Y., Kijima, N., Hayakawa, H., Akimoto, J., & Ohshima, K. I. A, Solid State Ionics, 180(6-8), 631-635, (2009).
[9] Hong, C. H., Noviyanto, A., Ryu, J. H., Kim, J., & Yoon, D. H. Ceramics International, 38(1), 301-310, (2012).
[10] Bai, Y., Wang, F., Wu, F., Wu, C., & Bao, L. Y. Electrochimica acta, 54(2), 322-327, (2008).
[11] J. R. Li, Z. L. Tang, Laubisrutistr.24, Stafa-Zuerich, CH-8712, (2007).
[12] Tang, Y. F., Yang, L., Qiu, Z., & Huang, J. S. Electrochemistry Communications, 10(10), 1513-1516, (2008).

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.1.57.1.8]

[13] Hao, Y. J., Lai, Q. Y., Liu, D. Q., Xu, Z. U., & Ji, X. Y. Materials Chemistry and Physics, 94(2-3), 382-387, (2005).
[14] Hao, Y. J., Lai, Q. Y., Lu, J. Z., Wang, H. L., Chen, Y. D., & Ji, X. Y. Journal of Power Sources, 158(2), 1358-1364, (2006).
[15] H.-J. Kim, M.-H. Oh, W.-K. Son, presented at Properties and applications of Dielectric Materials, 8th International Conference on, (2006).
[16] Alias, N. A., Kufian, M. Z., Teo, L. P., Majid, S. R., & Arof, A. K. Journal of Alloys and Compounds, 486(1-2), 645-648, (2009).
[17] Khomane, R. B., Prakash, A. S., Ramesha, K., & Sathiya, M. Materials Research Bulletin, 46(7), 1139-1142, (2011).
[18] Yuan, T., Cai, R., Wang, K., Ran, R., Liu, S., & Shao, Z. Ceramics International, 35(5), 1757-1768, (2009).
[19] Lai, C., Dou, Y. Y., Li, X., & Gao, X. P. Journal of Power Sources, 195(11), 3676-3679, (2010).
[20] Ju, S. H., & Kang, Y. C. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 70(1), 40-44, (2009).
[21] Prakash, A. S., Manikandan, P., Ramesha, K., Sathiya, M., Tarascon, J. M., & Shukla, A. K. e. Chemistry of Materials, 22(9), 2857-2863, (2010).
[22] Raja, M. W., Mahanty, S., Kundu, M., & Basu, R. N. Journal of Alloys and Compounds, 468(1-2), 258-262, (2009).
[23] Chen, J., Yang, L., Fang, S., & Tang, Y. Electrochimica Acta, 55(22), 6596-6600, (2010).
[24] Lee, S. S., Byun, K. T., Park, J. P., Kim, S. K., Kwak, H. Y., & Shim, I. W. Dalton Transactions, (37), 4182-4184, (2007).
[25] Kim, D. H., Ahn, Y. S., & Kim, J. Electrochemistry communications, 7(12), 1340-1344, (2005).
[26] Hsieh, C. T., & Lin, J. Y. Journal of Alloys and Compounds, 506(1), 231-236, (2010).
[27] Shen, C. M., Zhang, X. G., Zhou, Y. K., & Li, H. L. Materials chemistry and physics, 78(2), 437-441, (2003).
[28] Lee, S. C., Lee, S. M., Lee, J. W., Lee, J. B., Lee, S. M., Han, S. S., ... & Kim, H. J. The Journal of Physical Chemistry C, 113(42), 18420-18423, (2009).
[29] Tang, Y., Yang, L., Qiu, Z., & Huang, J. Journal of Materials Chemistry, 19(33), 5980-5984, (2009).
[30] Lu, H. W., Zeng, W., Li, Y. S., & Fu, Z. W. Journal of power sources, 164(2), 874-879, (2007).
[31] Ju, S. H., & Kang, Y. C. Journal of Power Sources, 189(1), 185-190. (2009).
[32] Tang, Y., Yang, L., Fang, S., & Qiu, Z. Electrochimica Acta, 54(26), 6244-6249, (2009).
[33] Gao, J., Jiang, C., Ying, J., & Wan, C. Journal of Power Sources, 155(2), 364-367, (2006).
[34] Kanamura, K., Chiba, T., & Dokko, K. Journal of the European Ceramic Society, 26(4-5), 577-581, (2006).
[35] I. U. Sim, H. Y. Kwak, G. T. Byun, J. P. Park, (2008).
[36] Z. Wen, Z. Gu, S. Huang, J. Yang, Journal of Power Sources, 146,670, (2005).

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.1.57.1.8]