ماهنامه علمى پژوهشى





mme.modares.ac.ir

# بهینهسازی آرایش و ساخت نانولولههای اکسید تیتانیوم جهت بهبود عملکرد آند باتریهای يون ليتيومي

محسن تاج الدينى1، مهدى شيرانى2، جليل جمالى3\*، ايمان زيد آبادىنژاد4، مجيد بنى اسدى5

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه تهران، تهران

2- استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

3- استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شوشتر، شوشتر

4- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه تهران، تهران

5- استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه تهران، تهران

» شوشتر، صندوق پستی j.jamali@iau-shoushtar.ac.ir ، 6451741117

### اطلاعات مقاله

در این پژوهش تولید آندهایی از جنس نانولولههای اکسید تیتانیوم عمودی به روش آندایز تحلیل و بهینهسازی شده است. پارامترهای اختلاف پتانسیل و فاصله بین دو الکترود در فرآیند آندایز مورد بررسی قرار گرفته و اثر این پارامترها بر روی مورفولوژی و ساختار آند بررسی شده است. صفحات آندی ساخته شده، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان، طیفسنج پراش انرژی پرتوایکس و پراش اشعه مورد بررسی قرار	مقاله پژوهشی کامل دریافت: 08 آبان 1396 پذیرش: 05 آذر 1396 ارائه در سایت: 08 دی 1396
گرفته است. نتایج بهدست آمده گویای آن است که با افزایش اختلاف پتانسیل از 20 تا 50 ولت قطر نانولولههای آندایز شده از 50 تا 155	کلید واژگان:
نانومتر افزایش می بابد ولی پس از رسیدن به ولتاژی معین، ساختار نانولولهها از بین رفته و تخلخلهای نانو و یا میکرو ایجاد میشود. با افزایش	نانولوله
اختلاف پتانسیل اعمالی از 20 تا 50 ولت ضخامت دیواره نانولولههای آندایز شده بهصورت خطی از 20 تا 50 نانومتر افزایش مییابد. همچنین	اكسيد تيتانيوم
با افزایش مدتزمان اختلاف پتانسیل اعمالی، طول نانولولهها افزایش می یابد؛ اما ضخامت و قطر نانولولهها ثابت باقی می ماند. با افزایش فاصله	آند باتری
سن دو الکترود از 5.0 تا 5.4 سانتے متر، ضخامت دیواروھا از 57 به 13 نانومتر کاھش مے باید. بنابراین یا کنترل بارامترھای مذکور مےتوان به	آندایز
اسی و اور اور این انوادها، جهت سرعت نفوذ بیشتر و سریعتر یونهای لیتیوم دستیافت. نتایج این تحقیق در دستیایی به عملکرد بهینه	باترى يون ليتيوم
باترىھاى يون ليتيوم مفيد است.	

## Optimization of the arrangement and fabrication of titanium oxide nanotubes to improve the performance of lithium ion batteries anode

## Mohsen Tajedini<sup>1</sup>, Mehdi Shirani<sup>2</sup>, Jalil Jamali<sup>3\*</sup>, Iman Zeydabadi Nejad<sup>4</sup>, Majid Baniasadi<sup>4</sup>

1- School of Mechanical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

2- School of Mechanical Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

3- Shoushtar Branch Azad University, Shoushtar, Iran

4- School of Mechanical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

lithium ion batteries anode, Modares Mechanical Engineering, Vol. 18, No. 01, pp. 20-26, 2018 (in Persian)

\* P.O.B. 6451741117, Shoushtar, Iran, j.jamali@iau-shoushtar.ac.ir

#### **ARTICLE INFORMATION** ABSTRACT

Original Research Paper Received 30 October 2017 In this paper, the production of anodes of vertical titanium oxide nanotubes is analyzed and optimized by anodizing method. The parameters of the potential difference and the distance between the two Accepted 26 November 2017 electrodes in the anodize process are investigated and the effect of these parameters on morphology and Available Online 29 December 2017 anode structure has been investigated. The produced anodic plates, have been investigated by fieldscattering electron microscope, X-ray diffraction spectrometer and radiation diffraction. The results Keywords: indicate that by increasing the applied voltage from 20 to 50 Volt, the anodized nanotube diameter will Nanotube increase from 50 to 155 nanometre, and after a certain voltage, the structure of the nanotubes is Titanium oxide Batteries anode destroyed and nano / micro porosity is created. Also, by increasing the voltage from 20 to 50 volt, the Anodize wall thickness of the nanotubes increases from 20 to 50 nanometre. As the duration of the voltage Lithium ion batteries increases, the length of the nanotubes increases; but the thickness and diameter of the nanotubes remain constant. As the gap between the two electrodes increases from 0.5 to 4.5 CM, the thickness of the walls decreases from 57 to 13 nanometre. Thus, by controlling the above mentioned parameters, the optimum state of the anodized nanotubes can be achieved to obtain a more and faster penetration of lithium ions. The results of this research are very useful in improving the performance of lithium ion batteries

## 1- مقدمه

آند باتری بهعنوان یکی از مهمترین بخشهای باتریهای یون لیتیومی بهحساب میآید. در عملیات شارژ و دشارژ شدن باتریها، یونهای لیتیوم به ترتیب درون ساختار آند و کاتد باتری یون لیتیوم نفوذ میکنند. یکی از مسائلی که در جا دادن یون لیتیوم و عملکرد باتریها تأثیرگذار است نوع ساختار و جنس سطح آندها است [1]. جهت کنترل نرخ نفوذ یون لیتیوم و مورفولوژی سطح آندها روشهای مختلف ساخت سطح مورد استفاده قرار می گیرند.

جنس صفحات آندی یکی از مهم ترین عوامل تأثیر گذار بر عملکرد باتریهای یون لیتیوم است [2] و از آنجا که علم نانوفناوری، کنترل سطح در ابعاد نانو را میسر کرده، این امر در زمینه باتریها و سلولهای خورشیدی نیز پیشرفت زیادی را ایجاد نموده است [3]. بهصورت متداول از کربن و نانو ساختارهای آن در آند باتریها استفاده شده است [4]. بهمنظور بررسی فرآیند یون گذاری در باتریهای یون لیتیومی برای دستیابی به باتریهایی با توان و چگالی انرژی بالاتر، استفاده از انواع مختلف نانو ساختارهای تیتانیوم شامل نانوذرات [5]، نانولوله، نانوسیم [6] و مزوپروسها [7] در آند باتریها بهصورت چشم گیری موردتوجه قرار گرفته است.

در مطالعات اخیر [8] نانولوله های اکسید تیتانیوم (TiO2) به دلیل یایداری و سهولت در ساخت مورد توجه قرار گرفتهاند. در سالهای اخیر خواص الكتروشيميايى نانولولههاى اكسيد تيتانيوم كه شامل فازهاى آناتاس [9]، روتايل [10]، TiO2-B [11] و آمورف [12] است توسط محققين براى جای گذاری یون لیتیوم در باتریهای یون لیتیوم مورد توجه و بررسی قرار گرفته است. یکی از عواملی که مورد بررسی قرار گرفته، مقایسه بین این فازها ازنظر اندازه ذرات، ضخامت دیواره و قطر داخلی نانولولهها است، چرا که ظرفیت و نرخ شارژ و دشارژ باتریها بهطور قابلملاحظهای به این پارامترها وابسته است. فوركوا و همكارانش [13] به بررسی ظرفیت باتریهای یون ليتيوم با استفاده از نانوذرات اكسيد تيتانيوم آمورف يرداختند و نشان دادند که در این حالت ظرفیت باتری نسبت به زمانی که از نانوذرات اکسید تیتانیوم آناتاس استفاده شود بسیار بیشتر است. در این میان اما روش آندایز در تولید نانولولههای اکسید تیتانیوم برای بررسی در باتریهای لیتیوم یونی کمتر مورد توجه قرار گرفته است. از آنجایی که نانولولههای تولید شده در فرآیند آندایز بهصورت منظم و عمودی تولید میشوند و کنترل این فرآیند امکان پذیر است، اخیراً توجه دانشمندان به استفاده از آندایز برای ساخت آند باتری یون لیتیوم را به خود جلب کرده است. در این روش نانولولهها بهصورت عمودی تولید شده که مقدار تخلخل، قطر و طول نانولولهها بر نحوه عملکرد این صفحات آندی مؤثر است.

گریمز و همکاران [14] نانولولههای اکسید تیتانیوم بسیار منظم عمودی را توسط این روش بر روی زیر لایه تیتانیوم با استفاده از محلول الکترولیت هیدروفلوئوریک اسید (HF) برای اولین بار ایجاد نمودند. بعلاوه فنگ و همکاران [12] بیان کردند که ساختار نانولولههای اکسید تیتانیوم تولیدشده به روش آندایز به دلیل قابلیت دستیابی به ظرفیت شارژ بالا بسیار سودمند را کم میکند و بنابراین پلاریزاسیون الکتروشیمیایی را کاهش میدهد و ساختار لولهای شکل آن موجب میشود تا یونهای لیتیوم توانایی انتقال و جابهجایی یون آرامی را داشته باشند و به دنبال آن طول نفوذ یون لیتیوم کاهش مییابد (که مربوط به ضخامت دیواره نانولوله است). چراکه در سنتز نانولولهها درروش آندایز توسط پارامترهای مختلف مانند ولتاژ، الکترولیت و

غیره می توان ضخامت دیواره نانولوله تولید شده را کنترل نمود و به دنبال آن، یون لیتیوم راحت ر به داخل ساختار نفوذ می کند.

در این پژوهش از نانولولههای عمودی اکسید تیتانیوم ساخته شده با استفاده از روش آندایز استفاده گردید و سعی به ایجاد نانولولههای اکسید تیتانیوم بر روی زیر لایه تیتانیوم در محلول الکترولیت ترکیبی اتیلین گلایکول و آمونیوم فلوراید گردید. هدف اصلی، کنترل فرآیند آندایز برای رسیدن به نانولولههای بهینه بهعنوان آند باتریهای یون لیتیومی است که برای این منظور به طور ویژه اثر فاصله بین آند و کاتد در هنگام فرآیند آندایز و همچنین اثر ولتاژ روی ابعاد نانولوله مورد مطالعه قرار گرفته است.

در این پژوهش نانولولههای اکسید تیتانیوم تنها در یک سمت از نمونه رشد میکنند که موجب بهبود رسانایی الکتریکی در آند می شود. همچنین ابعاد مناسب نانولوله جهت بهبود هدایت یونی در نانولولهها و افزایش سرعت شارژ در باتری، توسط نتایج تجربی مربوط به تاثیر فاصله بین دو الکترود و اختلاف پتانسیل اعمالی در فرآیند آندایز بر روی طول، ضخامت و قطر نانولولههای اکسید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفته است. برای تعیین دقیق فاصله بین دو الکترود از یک مکانیزم طراحی شده مطابق "شکل 2" که شامل یک میله مدرج است استفاده شده است.

## 2- روش ساخت

ابتدا، فویلهای تیتانیوم با خلوص 99.8 درصد و با ضخامت 0.7 میلیمتر به شکل مستطیلهای 2×3 سانتیمتر بریده شد و سپس با استفاده از سمباده سطح آن کاملا پرداخت شده است تا کیفیت سطح مطلوب شود. در صورت عدم پرداخت سطح مناسب، نانولولههایی که در مرحلههای آتی بر روی سطح ایجاد می گردد، به صورت نامنظم و غیریکنواخت خواهند بود. سپس نمونهها توسط روش التراسونیک درون استون، ایزوپروپیل الکل و متانول هرکدام به مدت 10 دقیقه شستوشو داده شدهاند تا آلودگیهای احتمالی موجود در سطح نمونه از بین رود. سپس فویل را درون آب مقطر فرو کرده و در معرض هوا با دمای 2° 22 قرار داده شده است. با استفاده از روش آندایز دو الکترود، نانولولههای اکسید تیتانیوم بر روی فویل تیتانیوم رشد داده شده است. طرح کلی این فرآیند در "شکل 1" نشان داده شده است.

در این فرآیند با اعمال اختلاف پتانسیل بین دو الکترود آند و کاتد، بر روی سطح آند واکنش شیمیایی رخ میدهد که منجر به اکسید شدن سطح آند می شود. فرآیند تشکیل آند و تشکیل نانولولهها شامل 3 مرحله زیر در هنگام آندایز است؛ الف) تشکیل لایهی محافظ ب) ایجاد نانو حفرهها



**Fig. 1** Schematic of the anodizing process including the electrolyte and the electrode (here the anode and the cathode are both made of titanium)

**شکل 1** طرح کلی فرآیند آندایز شامل الکترولیت و الکترودها (در اینجا آند و کاتد هر دو از جنس تیتانیوم استفاده شده است).

#### بهینهسازی آرایش و ساخت نانولولههای اکسید تیتانیوم جہت بہبود عملکرد آند باتریهای یون لیتیومی

ج) مرحله پایدار رشد نانولولهها. در هنگام تشکیل لایهی محافظ، افت شدید جریان و آزاد شدن هیدروژن طبق رابطه (1) رخ میدهد [15]:

 $TiO_2 + 4H^+ + 6F^- \rightarrow [TiF_6]^{2-} + 2H_2O$  (2) چگالی جریان بهآرامی افزایش مییابد زیرا عملیات اچ توسط یونهای -F در الکترولیت رخ میدهد و همچنین Ti در الکترولیت رها میشود.

آندایز با دو الکترود که در آن تیتانیوم بعنوان آند و فویل تیتانیوم بزرگتر بهعنوان کاتد استفاده شده، انجام شد. در مطالعات پیشین، از پلاتینیوم بهعنوان کاتد استفاده شده است [17]، اما نتایج آزمایشگاهی نشان می دهد که تغییر جنس کاتد تاثیر چشمگیری بر ساختار نانولولهها از خود نشان نمی دهد.

با توجه به مقرون به صرفه بودن كاتدهاى تیتانیومی، در این تحقیق از كاتدهایی با جنس تیتانیوم استفاده شده است. تمامی فرآیندهای آندایز در الكترولیت متشكل از اتیلن گلیكول و 0.5 درصد وزنی NH<sub>4</sub>F و 2 درصد حجمی  $P_2$  انجام شدهاند. محدوده ولتاژ اعمال شده در آزمایشها بین 20 تا 60 ولت و فاصله بین دو الكترود، توسط مكانیزم طراحی شده مطابق "شكل 2" قابل كنترل است. در این پژوهش، فاصله بین 10 تا 4.5 سانتیمتر است. 2" قابل كنترل است. در این پژوهش، فاصله بین 10 تا 4.5 سانتیمتر است. 2" قابل كنترل است. در این پژوهش، فاصله بین 5.0 تا 4.5 سانتیمتر است. تمامی مراحل فرآیند آندایز، در اتاق با دمای  $2^\circ$  22 انجام شده است. همچنین مدت زمان انجام فرآیند آندایز یک ساعت است. سپس 5 دقیقه در محلول اتانول آلودگیهای روی سطح نمونه آندایز شده، زدوده می شوند و پس از آن در آب مقطر غوطهور و سپس در هوا اتاق، با دمای 2° 22 خشک می گردند.

"شکل 2" نمای آزمایشگاهی سیستم آندایز و مکانیزم کنترل فاصله بین آند و کاتد که شامل یک میله مدرج برای اندازه گیری دقیق و همچنین سطح آندایز شده را نشان میدهد. همان طور که در "شکل 2" مشاهده می شود، سطح نمونه تیتانیومی پس از آندایز تغییر رنگ میدهد.

مراحل ساخت و آمادهسازی آندی متشکل از نانولولههای اکسید تیتانیوم جهت استفاده در باتری یون لیتیوم بهترتیب شامل مراحل؛ الف) آمادهسازی سطح نمونه تیتانیومی از طریق پرداخت سطح با استفاده از سمباده برای دستیابی به سطح مطلوب ب) شستوشو نمونه در متانول با استفاده از روش التراسونیک ج) آندایز نمونه تیتانیومی د) و در انتها تمیز کردن سطح نمونه آندایز شده با استفاده از پولیش مکانیکی است که طرح کلی این مراحل در "شکل 3" نمایش داده شده است.

خواص ساختاری نانولولهها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیفسنج پراش انرژی پرتوایکس و پراش اشعه مورد بررسی قرار گرفته است.

## 3- نتايج و بحث

در فرآیند ساخت صفحات آند، تاثیر سه پارامتر فاصله بین کاتد و آند، مدت زمان اعمال ولتاژ و در انتها میزان اختلاف پتانسیل اعمال شده بر روی پارامترهای فاصله بین نانولولهها، قطر و همچنین ضخامت نانولولهها مورد بررسی قرار گرفته است.



Fig. 2 Laboratory view of the results. Figure a) shows the anodizing system and the control conditions for the distance between the anode and the cathode. Figure b) shows color alternation of the anodized surface.

شکل 2 نمای آزمایشگاهی از نتایج بهدست آمده: شکل الف) سیستم آندایز و مکانیزم کنترل فاصله بین آند و کاتد را نشان میدهد. شکل ب) سطح نمونه آندایز شده که براثر آندایز تغییر رنگ داده است را نشان میدهد.



Fig. 3 illustration for the manufacturing process of titanium nanotube anode plates

**شکل 3** تصویر مراحل ساخت و آمادهسازی صفحات آند متشکل از نانولولههای اکسید تیتانیوم

## 1-3- پارامتر فاصله بین الکترودهای آند و کاتد

در آزمایشهای انجام شده در این بخش ولتاژ اعمال شده در فرآیند آندایز 30 ولت بوده و مدت زمان انجام آزمایش 1 ساعت است. در ابتدا، جهت مشاهده تاثیر فاصله بین الکترودها، میزان هدایت الکتریکی در بین دو صفحه آند و

کاتد توسط هدایتسنج اندازه گیری شد. "شکل 4" میزان تغییرات هدایت الکتریکی بین دو الکترود، برحسب فاصله دو الکترود آند و کاتد در فرآیند آندایز را نشان می دهد.

همانطور که نمودار "شکل 4" نشان می دهد، در یک ولتاژ ثابت با افزایش فاصله بین دو الکترود در فرآیند آندایز هدایت الکتریکی بین دو الکترود کاهش می ابد. که این کاهش هدایت الکتریکی بدین معنا است که در مدتزمان معین و ولتاژ ثابت با افزایش فاصله بین دو الکترود در فرآیند آندایز نانولولههای اکسید تیتانیوم، طول نانولولههای تشکیل شده بر روی سطح نمونه کمتر می شود. که دلیل آن کاهش نرخ آزاد شدن یون +H در الکترولیت و درنتیجه کاهش سرعت آندایز است.

در ادامه نیز اثر پارامتر فاصله بین دو الکترود در فرآیند آندایز بر روی آرایش نانولولههای آندایز شده مورد بررسی قرار گرفته است. در "شکل 5" اثر فاصله بین دو الکترود بر روی فاصله بین لبه نانولولههای آندایز شده نشان داده شده است. "شکل 5" نشان میدهد که با افزایش فاصله بین دو الکترود فاصله بین لبههای دو نانولوله کاهش مییابد.

لازم به ذکر است که با توجه به این که مقادیر ارائه شده مربوط به فاصله بین لبه دو نانولوله است، در نتیجه افزایش قطر نانولوله بر روی نتایج ارائه شده تاثیر نخواهد داشت. نتایج ارائه شده میانگین مجموعهای از فاصله بین نانولولهها در یک تصویر باز از نانولولههای اکسید تیتانیوم است. درنتیجه بهمنظور ایجاد فاصله بیشتر در بین نانولولههای آندایز شده میهایست فاصله بین دو الکترود را کاهش دهیم و یا به بیانی دیگر اختلاف پتانسیل بین دو الکترود را افزایش دهیم تا سرعت آزاد شدن یون +H افزایش یابد.

در ادامه به بررسی اثر فاصله بین دو الکترود بر روی قطر نانولولههای اکسید تیتانیوم تولید شده پرداخته شده است.

در "شکل 6" اثر فاصله بین الکترودها در تصویرهای FESEM گرفته شده از نمونههای نانولولههای اکسید تیتانیوم ایجاد شده بر روی زیر لایه تیتانیوم در الکترولیت ترکیبی از اتیلن گلایکل، 0.5 درصد جرمی آمونیوم فلوئورید و 2 درصد حجمی آب در ولتاژ ثابت نمایش داده شده است. "شکلهای الف و ب" نمایش دهنده قطر نانولولههای اکسید تیتانیوم زمانی که فاصله الکترودها برابر با 1.5 سانتیمتر است، به ترتیب در بزرگنماییهای



Fig. 4 Electrolyte conductivity changes between two electrodes with the distance between the anode and the cathode in anodizing process شکل 4 نمودار تغییرات هدایت الکتریکی بین دو الکترود، نسبت به فاصله دو الکترود آندایز آندایز



Fig. 5 The effect of the distance between the anode and the cathode in anodizing on the distance between the nanotubes شکل 5 تاثیر فاصله بین دو الکترود آند و کاتد در فرآیند آندایز بر روی فاصله بین لبه نانولولههای آندایز شده

60 و 30 هزار برابر میباشند. در این حالت مقدار میانگین قطر نانولولهها برابر 40 نانومتر است. "شکلهای ج و د" نیز نشان دهنده قطر نانولولههای اکسید تیتانیوم زمانی که فاصله الکترودها برابر با 3 سانتیمتر است، به ترتیب در بزرگنماییهای 60 و 30 هزار برابر میباشند. در این حالت مقدار میانگین قطر نانولولهها برابر با 85 نانومتر است. بنابراین با افزایش فاصله بین الکترودها در فرآیند آندایز، قطر نانولولههای تشکیلشده کاهش مییابد.

نتایج حاصل از اندازه گیری قطر در فاصلههای مختلف بین دو الکترود در "شکل 7" نشان داده شده است. همان طور که در "شکل 7" دیده می شود، با افزایش فاصله بین دو الکترود در فرآیند آندایز، در یک ولتاژ ثابت، مقدار قطر نانولولههای اکسید تیتانیوم آندایز شده کاهش می یابد، که دلیل آن کاهش



Fig. 6 The effect of the distance between the electrodes in the FESEM images taken from the samples of the titanium oxide nanotubes created in anodizing. Figures a and b show the diameter of the titanium oxide nanotubes, when the distance between the electrodes is 4.5 cm, at 60 and 30 thousand magnitudes respectively. Figures c and d show the diameter of the titanium oxide nanotubes when the distance between the electrodes is 3 cm at 60 and 30 thousand magnitudes respectively. Figures c and d show the diameter of the titanium oxide nanotubes when the distance between the electrodes is 3 cm at 60 and 30 thousand magnitudes respectively is  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2$ 

قطر حفرههای ایجاد شده قبل از تشکیل نانولوله است.

طبق فرآیندهای تجربی آزمایش، افزایش فاصله بین دو الکترود بعد از مقدار 4.5 سانتیمتر تغییر چندانی بر روی قطر نانولولهها نخواهد داشت، ازاینرو تاثیر فاصله بین دو الکترود بر روی قطر نانولولههایی که در آندایز آنها فاصله بین دو الکترود بیشتر از 4.5 سانتیمتر بوده است مورد بررسی قرار نگرفته است.

یکی دیگر از تاثیرات تغییر فاصله بین الکترودها، تغییر ضخامت دیواره نانولولههای ایجاد شده است. همان طور که در "شکل 8" مشاهده می شود، افزایش فاصله بین دو الکترود موجب کاهش ضخامت نانولولههای اکسید تیتانیوم شده که این کاهش ضخامت نانولولهها کاهش طول نفوذ یون لیتیوم را به همراه خواهد داشت. ضخامت نانولولهها بر طول مسیر نفوذ یون لیتیوم در ساختار آند باتریهای یون لیتیوم نقش کلیدی دارد. هرچه این مقدار کمتر باشد، طول نفوذ یون لیتیوم بهدلیل وجود کانالهای باز بیشتر در ساختار نانولولههای اکسید تیتانیوم و همچنین و کوتاه بودن مسیر حرکت یون کمتر می شود. با افزایش کانالهای باز در ساختار اکسید تیتانیوم تعداد یونهای بیشتری به ساختار نانولولهها نفوذ می کند. همچنین به دلیل کوتاه شدن مسیر نفوذ، یون لیتیوم سریعتر در ساختار نانولولهها نفوذ می کند که باتری در نرخ شارژ بالا بهبود می از [18].

همان طور که گفته شد با کاهش طول نفوذ یون لیتیوم مقدار یون لیتیوم کمتری توانایی نفوذ در نانولوله ها را داشته و نرخ نفوذ لیتیوم در ساختار آند باتری های یون لیتیوم کاهش مییابد، که این کاهش نرخ نفوذ کاهش سرعت شارژ این نوع از باتری ها را به همراه خواهد داشت، از این رو جهت کنترل سرعت شارژ باتری های یون لیتیوم با آندی شامل نانولوله های اکسید تیتانیوم می توان فاصله بین دو الکترود را در فرآیند آندایز تغییر داد.

## 3-2- پارامتر اختلاف پتانسیل

در این بخش به تاثیر پارامتر اختلاف پتانسیل اعمالی در فرآیند آندایز بر



Fig. 7 The effect of the distance between the anode and the cathode on the nanotubes diameter in anodizing process شکل 7 تاثیر فاصله بین آند و کاتد در فرآیند آندایز بر روی قطر نانولولهها اکسید تیتانیوم در یک ولتاژ ثابت



Fig. 8 The effect of the distance between the anode and the cathode at same voltage, on the nanotubes thickness.

**شکل 8** تاثیر فاصله بین آند و کاتد در فرآیند آندایز بر روی ضخامت نانولولههای اکسید تیتانیوم در ولتاژ ثابت.

آرایش نانولولهها پرداخته شده است. ولتاژ DC در مقادیر متفاوت و در مدت زمان برابر برای هر نمونه اعمال شده است که این مقدار برابر با یک ساعت است. "شكل 9" نشان دهنده تصاوير FESEM از نانولوله هاى اكسيد تيتانيوم تولید شده بر روی زیر لایه تیتانیوم است، که به ترتیب در ولتاژهای 20، 40 و 50 ولت در فرآیند آندایز ایجاد گردیدهاند. نتایج بهدست آمده از این اندازه گیری در "شکل 10" نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش اختلاف پتانسیل اعمالی در فرآیند آندایز قطر نانولولههای تولید شده به دلیل افزایش نرخ آزاد شدن +H افزایش می یابد. همچنین از نتایج آزمایشهای تجربی، این نتیجه به دست آمد که افزایش قطر نانولولهها تنها تا 80 ولت ادامه داشته و بعد از آن نانولوله به دلیل سرعت آزاد شدن خیلی زیاد +H تشکیل نشده و تخلخلهای نانو و میکرو در سطح نمونه ایجاد می شود. همچنین در آزمایش بعدی میزان ضخامت نانولولههای اکسید تيتانيوم كه برابر با نصف اختلاف قطر خارجي و داخلي نانولوله است، مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در "شکل 11" نشان داده شده است. همان طور که در "شکل 11" مشاهده می شود، با افزایش اختلاف پتانسیل اعمالی در فرآیند آندایز، میزان ضخامت نانولولهها افزایش می یابد و همان طور که بیان شد، میزان ضخامت اثر مستقیم بر روی طول نفوذ یون لیتیوم در باتریهای یون لیتیوم دارد، بدینصورت که هرچه این مقدار کمتر باشد، طول مسير نفوذ يون ليتيوم كاهش مىيابد و يونهاى ليتيوم سريعتر به ساختار نانولولههای اکسید تیتانیوم نفوذ می کنند. و همچنین به دلیل افزایش تعداد كانالهاى باز موثر در ساختار نانولولهها مقدار يون ليتيوم بيشترى توانايى نفوذ به ساختار نانولولهها را داشته و نرخ نفوذ يون ليتيوم در ساختار آند باتریهای یون لیتیوم افزایش می یابد، درنتیجه کاهش ضخامت در نانولولهها اکسید تیتانیوم افزایش سرعت شارژ را به همراه خواهد داشت. بهطورکلی عملکرد باتری در نرخهای شارژ بالا بهدلیل کاهش زمان نفوذ یون لیتیوم در ساختار آند افزایش پیدا میکند.

## 3-3- آنالیز پراش اشعه ایکس(XRD)

نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) برای نمونههای آندایز شده







Fig. 11 The effect of potential difference on the thickness of the nanotube at same distance of the electrodes شکل 11 تاثیر اختلاف پتانسیل در فرآیند آندایز در یک فاصله ثابت دو الکترود بر روی ضخامت نانولولههای اکسید تیتانیوم

در ولتاژهای 20، 40 و 50 ولت در "شکل 12" نشان داده شده است. قلههای موجود در "شکل 12" هر یک از فازهای تیتانیوم را نشان می دهد. از نتایج ارائه شده در "شکل 12" می توان دریافت که ولتاژ آندایز بر روی فاز نانولوله های اکسید تیتانیوم تشکیل شده اثری ندارد، به بیانی دیگر نانولولههای تشکیل شده بعد از آندایز آمورف می باشند. که با انجام عملیات حرارتی می توان به فازهای آناتاس و روتایل نانولولههای اکسید تیتانیوم دست یافت. در مورد آندهای باتری یون لیتیوم، اثر فاز نانولولههای اکسید تیتانیوم بر روی آند در ابعاد نانو چندان اثرگذار نیست [19, 20]. زیرا در ابعاد نانو مقدار لیتیوم دار شدن آنها در فازهای مختلف، در واقعیت نزدیک به هم است. حتی از آند نانولولههای اکسید تیتانیوم به صورت آمورف نیز می توان در باتریهای یون لیتیوم استفاده کرد.

## 4- نتیجه گیری

20 volts

در این پژوهش سعی بر این بود آند مناسبی برای باتریهای لیتیوم یون ساخته شود که از لحاظ عمر، ظرفیت و همچنین عملکرد در نرخهای شارژ بالا شرایط مناسبی داشته باشد.

در فرآیند آندایز، ولتاژهای 20، 40، 50 و 60 ولت قابلیت تولید نانولولههای اکسید تیتانیوم را بر روی زیر لایه تیتانیوم دارند. همچنین اختلاف پتانسیل در فرآیند آندایز اثر مستقیم بر روی ضخامت دیواره و قطر نانولولههای اکسید تیتانیوم تولیدشده دارد و همچنین ولتاژ آندایز بر روی فاز نانولولههای اکسید تیتانیوم تشکیلشده اثری ندارد و بعد از عملیات حرارتی میتوان به فازهای مختلف از نانولولههای اکسید تیتانیوم دست یافت. از طرفی براساس نتایج ارائه شده با افزایش فاصله بین آند و کاتد هنگام آندایز تا طرفی براساس نتایج ارائه شده با افزایش فاصله بین آند و کاتد هنگام آندایز تا ضخامت دیواره نانولولهها افزایش مییابد، تاثیر این پارامتر مانند افزایش ولتاژ شده طول مسیر نفوذ یون لیتیوم را کاهش و تعداد کانالهای باز نفوذ یون است. همچنین از آنجایی که ضخامت دیواره ی کمتر در نانولولههای آندایز است. همچنین از آنجایی که ضخامت دیواره ی کمتر در نانولولههای آندایز است. همچنین از آنجایی که ضخامت دیواره ی کمتر در نانولولههای آندایز نوزایش می دهد، سرعت شارژ باتری یون لیتیوم و نرخ نفوذ یون لیتیوم در ساختار آند افزایش مییابد. که به موجب این افزایش نرخ نفوذ عملکرد باتری یون لیتیوم در نرخ شارژهای بالا بهبود مییابد. در نتیجه با کنترل پارامترهای فرآیند آندایز شامل فاصلهی آند و کاتد، ولتاژ اعمالی و جنس کاتد میتوان به فرآیند آندایز شامل فاصلهی آند و کاتد، ولتاژ اعمالی و جنس کاتد میتوان به

25

**Fig. 9** FESEM images of titanium oxide nanotubes created on a substrate of titanium at different voltages: a) 50 volts, b) 40 volts and c)

شکل 9 تصاویر FESEM از نانولولههای اکسید تیتانیوم تشکیل شده بر روی زیر لایه تیتانیوم در ولتاژهای متفاوت؛ الف) 50 ولت، ب) 40 ولت و چ) 20 ولت



Fig. 10 The effect of voltage difference on the diameter of the nanotubes in anodizing process  $% \left( \frac{1}{2} \right) = 0$ 

**شکل 10** تاثیر اختلاف پتانسیل در فرآیند آندایز بر روی قطر نانولولههای اکسید تیتانیوم

ب)

ج)

ابعاد بهینهی نانولولههای اکسید تیتانیوم بهمنظور استفادهی آن بهعنوان آند در باتریهای یون لیتیوم و بهبود عملکرد آنها دستیافت.

## 5- مراجع

- G. Zhu, K. Wen, W. Lv, X. Zhou, Y. Liang, F. Yang, Z. Chen, M. Zou, J. Li, Y. Zhang, Materials insights into low-temperature performances of lithiumion batteries, *Journal of Power Sources*, Vol. 300, pp. 29-40, 2015.
- [2] P. Roy, S. K. Srivastava, Nanostructured anode materials for lithium ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, No. 6, pp. 2454-2484, 2015.
- [3] M. Paulose, K. Shankar, O. K. Varghese, G. K. Mor, B. Hardin, C. A. Grimes, Backside illuminated dye-sensitized solar cells based on titania nanotube arrayelectrodes, *Nanotechnology*, Vol. 17, No. 5, pp. 1446, 2006.
- [4] C. De las Casas, W. Li, A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material, *Journal of Power Sources*, Vol. 208, pp. 74-85, 2012.
- [5] W. Li, F. Wang, S. Feng, J. Wang, Z. Sun, B. Li, Y. Li, J. Yang, A. A. Elzatahry, Y. Xia, Sol-gel design strategy for ultradispersed TiO2 nanoparticles on graphene for high-performance lithium ion batteries, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 135, No. 49, pp. 18300-18303, 2013.
- [6] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, R. García, P. G. Bruce, Lithium-Ion Intercalation into TiO2-B Nanowires, *Advanced Materials*, Vol. 17, No. 7, pp. 862-865, 2005.
- [7] C. Lai, H. Zhang, G. Li, X. Gao, Mesoporous polyaniline/TiO 2 microspheres with core-shell structure as anode materials for lithium ion battery, *Journal of Power Sources*, Vol. 196, No. 10, pp. 4735-4740, 2011.
- [8] Z. Wei, Z. Liu, R. Jiang, C. Bian, T. Huang, A. Yu, TiO2 nanotube array film prepared by anodization as anode material for lithium ion batteries, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 14, No. 6, pp. 1045-1050, 2010.
- [9] J. Xu, C. Jia, B. Cao, W. Zhang, Electrochemical properties of anatase TiO 2 nanotubes as an anode material for lithium-ion batteries, *Electrochimica acta*, Vol. 52, No. 28, pp. 8044-8047, 2007.
- [10] B. Zhao, R. Cai, S. Jiang, Y. Sha, Z. Shao, Highly flexible self-standing film electrode composed of mesoporous rutile TiO 2/C nanofibers for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, Vol. 85, pp. 636-643, 2012.
- [11] C. Chen, X. Hu, Z. Wang, X. Xiong, P. Hu, Y. Liu, Y. Huang, Controllable growth of TiO 2-B nanosheet arrays on carbon nanotubes as a high-rate anode material for lithium-ion batteries, *Carbon*, Vol. 69, pp. 302-310, 2014.
- [12] H.-T. Fang, M. Liu, D.-W. Wang, T. Sun, D.-S. Guan, F. Li, J. Zhou, T.-K. Sham, H.-M. Cheng, Comparison of the rate capability of nanostructured amorphous and anatase TiO2 for lithium insertion using anodic TiO2 nanotube arrays, *Nanotechnology*, Vol. 20, No. 22, pp. 225701, 2009.
- Initiation of the second state of
- [14] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. Singh, Z. Chen, E. C. Dickey, Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *Journal of Materials Research*, Vol. 16, No. 12, pp. 3331-3334, 2001.
  [15] A. R. Ainuddin, M. S. Sulaiman, Effect of anodizing voltage and annealing
- [15] A. R. Ainuddin, M. S. Sulaiman, Effect of anodizing voltage and annealing temperature on the growth of titanium dioxide nanotube, in *Proceeding of*, AIP Publishing, pp. 020035.
- [16] Z. Lockman, S. Sreekantan, S. Ismail, L. Schmidt-Mende, J. L. MacManus-Driscoll, Influence of anodisation voltage on the dimension of titania nanotubes, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 503, No. 2, pp. 359-364, 2010.
- [17] N. K. Allam, C. A. Grimes, Effect of cathode material on the morphology and photoelectrochemical properties of vertically oriented TiO 2 nanotube arrays, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 92, No. 11, pp. 1468-1475, 2008.
- [18] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. P. Zaccaria, C. Capiglia, Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, Vol. 257, pp. 421-443, 2014.
- [19] Y. S. Hu, L. Kienle, Y. G. Guo, J. Maier, High lithium electroactivity of nanometer-sized rutile TiO2, *Advanced Materials*, Vol. 18, No. 11, pp. 1421-1426, 2006.
- [20] Z. Liu, Y. G. Andreev, A. R. Armstrong, S. Brutti, Y. Ren, P. G. Bruce, Nanostructured TiO 2 (B): the effect of size and shape on anode properties for Li-ion batteries, *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 23, No. 3, pp. 235-244, 2013.



Fig. 12 The results of the XRD analysis for the anodized specimens in a) 20 V b) 40 V and c) 50 V

شکل 12 نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) برای نانولولههای اکسید تیتانیوم آندایز شده در الف) 20 ولت ب) 40 ولت و ج) 50 ولت