

## بهینه‌سازی آرایش و ساخت نانولوله‌های اکسید تیتانیوم جهت بهبود عملکرد آند باتری‌های یون لیتیومی

محسن تاج‌الدینی<sup>1</sup>، مهدی شیرانی<sup>2</sup>، جلیل جمالی<sup>3\*</sup>، ایمان زیدآبادی‌نژاد<sup>4</sup>، مجید بنی‌اسدی<sup>5</sup>

- 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 6451741117، j.jamali@iau-shoushtar.ac.ir

### اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل  
دریافت: 08 آبان 1396  
پذیرش: 05 آذر 1396  
ارائه در سایت: 08 دی 1396

کلید واژگان:

نانولوله

اکسید تیتانیوم

آند باتری

آندایز

باتری یون لیتیوم

### چکیده

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 پرتو ایکس و پراش اشعه مورد بررسی قرار 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 نانومتر افزایش می‌یابد ولی پس از رسیدن به ولتاژی معین، ساختار نانولوله‌ها از بین رفته و تخلخل‌های نانو و یا میکرو ایجاد می‌شود. با افزایش اختلاف پتانسیل اعمالی از 20 تا 50 ولت ضخامت دیواره نانولوله‌های آندایز شده به‌صورت خطی از 20 تا 50 نانومتر افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش مدت‌زمان اختلاف پتانسیل اعمالی، طول نانولوله‌ها افزایش می‌یابد؛ اما ضخامت و قطر نانولوله‌ها ثابت باقی می‌ماند. با افزایش فاصله بین دو الکترود از 5.0 تا 5.4 سانتی‌متر، ضخامت دیواره‌ها از 57 به 13 نانومتر کاهش می‌یابد. بنابراین با کنترل پارامترهای مذکور می‌توان به حالت بهینه آندایز نانولوله‌ها، جهت سرعت نفوذ بیشتر و سریع‌تر یون‌های لیتیوم دست‌یافت. نتایج این تحقیق در دست‌یابی به عملکرد بهینه باتری‌های یون لیتیوم مفید 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

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

### ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper  
Received 30 October 2017  
Accepted 26 November 2017  
Available Online 29 December 2017

### Keywords:

Nanotube  
Titanium oxide  
Batteries anode  
Anodize  
Lithium ion batteries

### ABSTRACT

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 electrodes in the anodize process are investigated and the effect of these parameters on morphology and anode structure has been investigated. The produced anodic plates, have been investigated by field-scattering electron microscope, X-ray diffraction spectrometer and radiation diffraction. The results indicate that by increasing the applied voltage from 20 to 50 Volt, the anodized nanotube diameter will increase from 50 to 155 nanometre, and after a certain voltage, the structure of the nanotubes is destroyed and nano / micro porosity is created. Also, by increasing the voltage from 20 to 50 volt, the wall thickness of the nanotubes increases from 20 to 50 nanometre. As the duration of the voltage 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.

Please cite this article using:

M. Tajedini, M. Shirani, J. Jamali, I. Zeydabadi Nejad, M. Baniasadi, Optimization of the arrangement and fabrication of titanium oxide nanotubes to improve the performance of lithium ion batteries anode, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 18, No. 01, pp. 20-26, 2018 (in Persian)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

## 1- مقدمه

غیره می‌توان ضخامت دیواره نانولوله تولید شده را کنترل نمود و به دنبال آن، یون لیتیوم راحت‌تر به داخل ساختار نفوذ می‌کند.

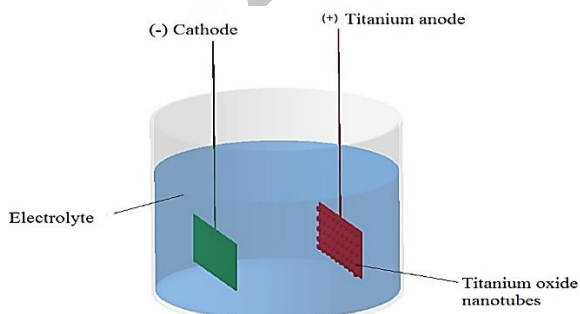
در این پژوهش از نانولوله‌های عمودی اکسید تیتانیوم ساخته شده با استفاده از روش آندایز استفاده گردید و سعی به ایجاد نانولوله‌های اکسید تیتانیوم بر روی زیر لایه تیتانیوم در محلول الکترولیت ترکیبی اتیلین گلیکول و آمونیوم فلوراید گردید. هدف اصلی، کنترل فرآیند آندایز برای رسیدن به نانولوله‌های بهینه به‌عنوان آند باتری‌های یون لیتیومی است که برای این منظور به‌طور 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 می‌شود. 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 3×2 سانتی‌متر بریده شد و سپس با استفاده از سمباده سطح آن کاملاً پرداخت شده است تا کیفیت سطح مطلوب شود. در صورت عدم پرداخت سطح مناسب، نانولوله‌هایی که در مرحله‌های آتی بر روی سطح ایجاد می‌گردد، به‌صورت 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 22 °C 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 می‌شود. 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)

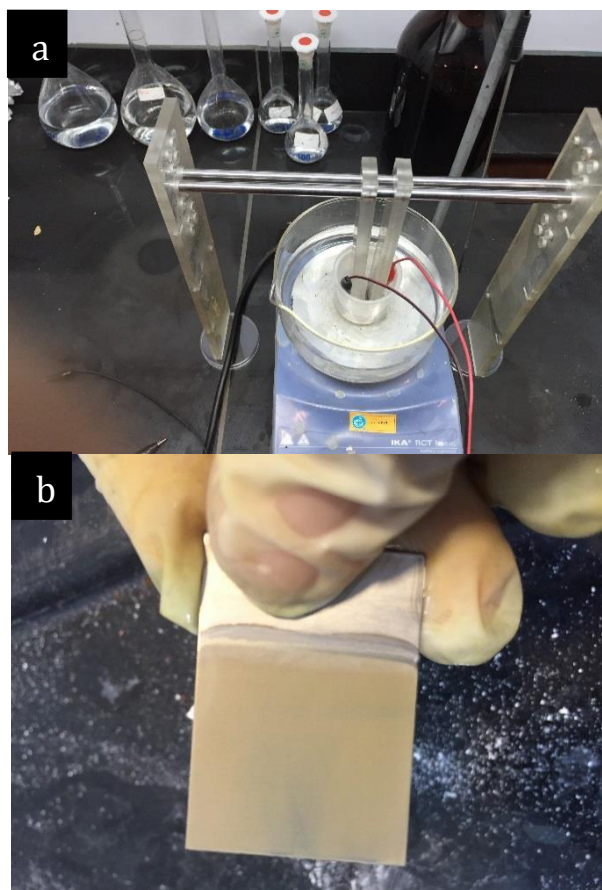
شکل 1 طرح کلی فرآیند آندایز شامل الکترولیت و الکترودها (در این‌جا آند و کاتد هر دو از جنس تیتانیوم استفاده شده است).

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 آن‌ها است [1]. جهت کنترل نرخ نفوذ یون لیتیوم و مورفولوژی سطح آن‌ها روش‌های مختلف ساخت سطح مورد استفاده قرار می‌گیرند.

جنس صفحات آندی یکی از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر عملکرد باتری‌های یون لیتیوم است [2] و از آن‌جا که علم نانو فناوری، 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 چشم‌گیری مورد توجه قرار گرفته است.

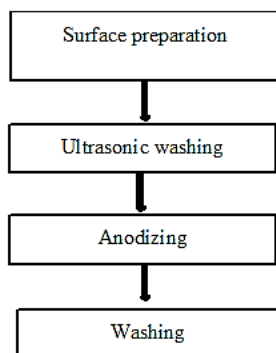
در مطالعات اخیر [8] نانولوله‌های اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) به‌دلیل پایداری و سهولت در ساخت مورد توجه قرار گرفته‌اند. در سال‌های اخیر خواص الکتروشیمیایی نانولوله‌های اکسید تیتانیوم که شامل فازهای آناتاس [9]، روتایل [10]، TiO<sub>2</sub>-B [11] و آمورف [12] است توسط محققین برای جای‌گذاری یون لیتیوم در باتری‌های یون لیتیوم مورد توجه و بررسی قرار گرفته است. یکی از عواملی که مورد بررسی قرار گرفته، مقایسه بین این فازها از نظر 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. فورکوا و همکارانش [13] به بررسی ظرفیت باتری‌های یون لیتیوم با استفاده از نانوذرات اکسید تیتانیوم آمورف پرداختند 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 لیتیومی 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 امکان‌پذیر 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 است، چراکه سطح مؤثر آن بسیار بیشتر بوده و مقدار چگالی جریان بر سطح 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 در روش آندایز توسط پارامترهای مختلف مانند ولتاژ، الکترولیت و



**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 به‌دست‌آمده: (شکل الف) سیستم آندایز و مکانیزم کنترل فاصله بین آند و کاتد را نشان می‌دهد. (شکل ب) سطح نمونه آندایز شده که بر اثر 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

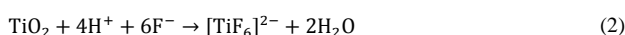
### 3-1- پارامتر فاصله بین الکترودهای آند و کاتد

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

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



رشد و مکانیزم توسعه یافتن حفره‌ها با ولتاژ اعمالی و ترکیب الکترولیت رابطه دارد. مقدار فلوتور در آندایز تیتانیوم داخل الکترولیت نقش کلیدی ایفا می‌کند. در طول واکنش هیدرولیز تجمع یون‌های  $\text{H}^+$  رخ می‌دهد و برای حفظ تعادل الکترود، یون‌های  $\text{F}^-$  به سمت  $\text{H}^+$  جذب می‌شوند [16]. در الکترولیت‌های حاوی فلوتور، انحلال شیمیایی از محلول یون‌های  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  است؛



چگالی جریان به‌آرامی افزایش می‌یابد زیرا عملیات اچ توسط یون‌های  $\text{F}^-$  در الکترولیت رخ می‌دهد و همچنین  $\text{Ti}$  در الکترولیت رها می‌شود.

آندایز با دو الکترود که در آن تیتانیوم به‌عنوان 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 می‌دهد که تغییر جنس کاتد تاثیر چشمگیری بر ساختار نانولوله‌ها از خود نشان نمی‌دهد.

با توجه به مقرون به‌صرفه بودن کاتدهای تیتانیومی، در این تحقیق از کاتدهایی با جنس تیتانیوم استفاده شده است. تمامی فرآیندهای آندایز در الکترولیت متشکل از اتیلن گلیکول و 0.5 درصد وزنی  $\text{NH}_4\text{F}$  و 2 درصد حجمی  $\text{H}_2\text{O}$  انجام شده‌اند. محدوده ولتاژ اعمال شده در آزمایش‌ها بین 20 تا 60 ولت و فاصله بین دو الکترود، توسط مکانیزم طراحی شده مطابق "شکل 2" قابل کنترل است. در این پژوهش، فاصله بین 0.5 تا 4.5 سانتی‌متر است. تمامی مراحل فرآیند آندایز، در اتاق با دمای  $22^\circ\text{C}$  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 می‌شوند و پس از آن در آب مقطر غوطه‌ور و سپس در هوا اتاق، با دمای  $22^\circ\text{C}$  خشک می‌گردند.

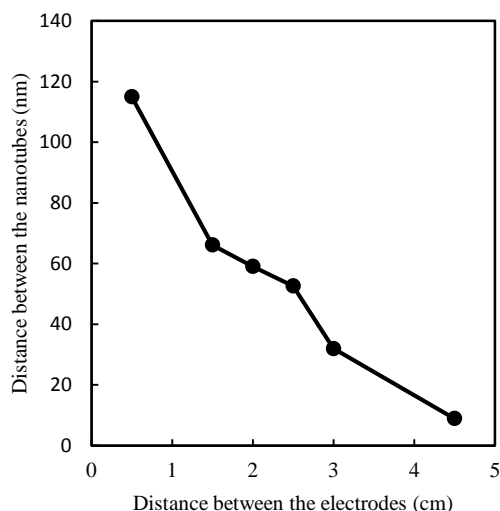
"شکل 2" نمای آزمایشگاهی سیستم آندایز و مکانیزم کنترل فاصله بین آند و کاتد که شامل یک میله مدرج برای اندازه‌گیری دقیق و همچنین سطح آندایز شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در "شکل 2" مشاهده می‌شود، سطح نمونه تیتانیومی پس از آندایز تغییر رنگ می‌دهد.

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، تیفسنج پراش انرژی پرتوایکس و پراش اشعه مورد بررسی قرار گرفته است.

### 3- نتایج 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.

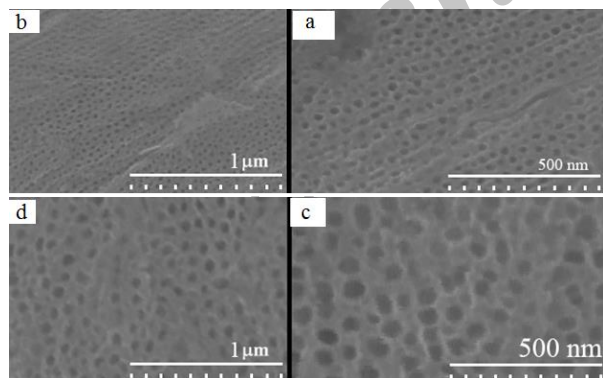


**Fig. 5** The effect of the distance between the anode and the cathode in anodizing on the distance between the nanotubes

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 تشکیل شده کاهش می‌یابد.

نتایج حاصل از اندازه‌گیری قطر در فاصله‌های مختلف بین دو الکترود در "شکل 7" نشان داده شده است. همان‌طور که در "شکل 7" دیده می‌شود، با افزایش فاصله بین دو الکترود در فرآیند آندایز، در یک ولتاژ ثابت، مقدار قطر نانولوله‌های اکسید تیتانیوم آندایز شده کاهش می‌یابد، 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

شکل 6 تصویرهای FESEM نشان دهنده اثر فاصله بین الکترودها در آندایز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم ایجاد شده در فرآیند آندایز. الف و ب) فاصله الکترودها برابر با 4.5 سانتی‌متر به ترتیب در بزرگنمایی‌های 60 و 30 هزار برابر. ج و د) فاصله الکترودها برابر با 3 سانتی‌متر به ترتیب در بزرگنمایی‌های 60 و 30 هزار برابر

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

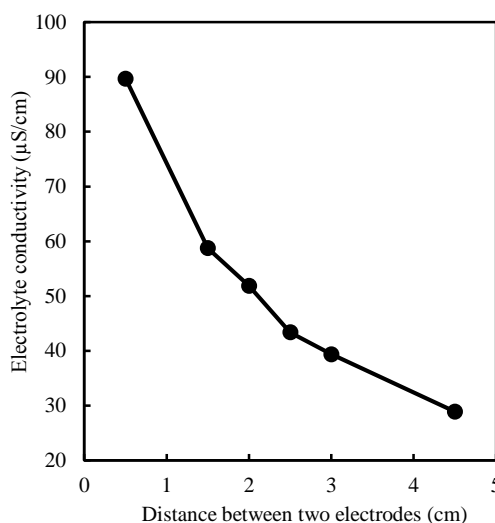
همان‌طور که نمودار "شکل 4" نشان می‌دهد، در یک ولتاژ ثابت با افزایش فاصله بین دو الکترود در فرآیند آندایز هدایت الکتریکی بین دو الکترود کاهش می‌یابد. که این کاهش هدایت الکتریکی بدین معنا است که در مدت‌زمان معین و ولتاژ ثابت با افزایش فاصله بین دو الکترود در فرآیند آندایز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم، طول نانولوله‌های تشکیل شده بر روی سطح نمونه کمتر می‌شود. که دلیل آن کاهش نرخ آزاد شدن یون  $H^+$  در الکترولیت و در نتیجه 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. در نتیجه به‌منظور ایجاد فاصله بیشتر در بین نانولوله‌های آندایز شده می‌بایست 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.

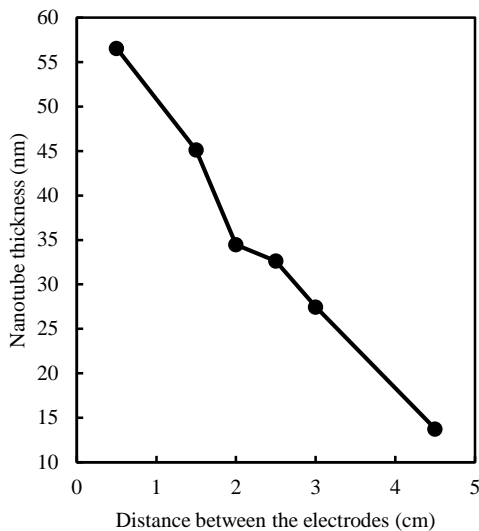
در ادامه به بررسی اثر فاصله بین دو الکترود بر روی قطر نانولوله‌های اکسید تیتانیوم تولید شده پرداخته شده است.

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 گلیکول، 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 4.5 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 آند و کاتد در فرآیند آندایز



**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. شکل 9 نشان‌دهنده تصاویر FESEM از نانولوله‌های اکسید تیتانیوم 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 اندازه‌گیری در شکل 10 نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش اختلاف پتانسیل اعمالی در فرآیند آندایز قطر نانولوله‌های تولید شده به دلیل افزایش نرخ آزاد شدن  $H^+$  افزایش می‌یابد. همچنین 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 می‌شود. همچنین در آزمایش بعدی میزان ضخامت نانولوله‌های اکسید تیتانیوم که برابر با نصف اختلاف قطر خارجی و داخلی نانولوله است، مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل 11 نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل 11 مشاهده می‌شود، با افزایش اختلاف پتانسیل اعمالی در فرآیند آندایز، میزان ضخامت نانولوله‌ها افزایش می‌یابد و همان‌طور 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 مسیر نفوذ یون لیتیوم کاهش می‌یابد و یون‌های لیتیوم سریع‌تر به ساختار نانولوله‌های اکسید تیتانیوم نفوذ می‌کنند. و همچنین به دلیل افزایش تعداد کانال‌های باز موثر در ساختار نانولوله‌ها مقدار یون لیتیوم بیشتری توانایی نفوذ به ساختار نانولوله‌ها را داشته و نرخ نفوذ یون لیتیوم در ساختار آند باتری‌های یون لیتیوم افزایش می‌یابد، در نتیجه 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

قطر حفره‌های ایجاد شده قبل از تشکیل نانولوله است.

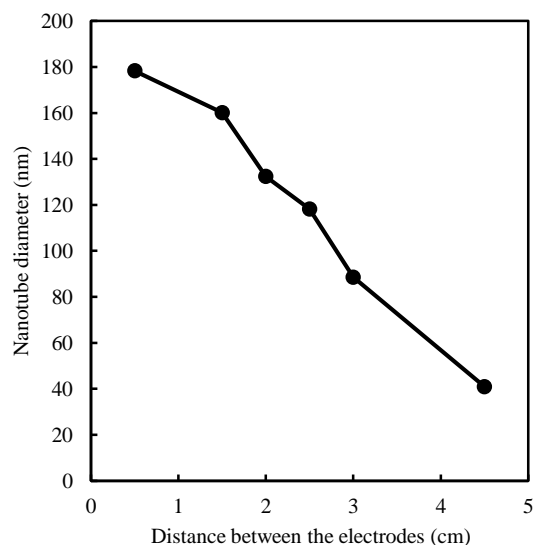
طبق فرآیندهای تجربی آزمایش، افزایش فاصله بین دو الکترود بعد از مقدار 4.5 سانتی‌متر تغییر چندانی بر روی قطر نانولوله‌ها نخواهد داشت، از این‌رو تاثیر فاصله بین دو الکترود بر روی قطر نانولوله‌هایی که در آندایز آن‌ها فاصله بین دو الکترود بیشتر از 4.5 سانتی‌متر بوده است مورد بررسی قرار نگرفته است.

یکی دیگر از تاثیرات تغییر فاصله بین الکترودها، تغییر ضخامت دیواره نانولوله‌های ایجاد شده است. همان‌طور که در شکل 8 مشاهده می‌شود، 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 می‌شود. با افزایش کانال‌های باز در ساختار اکسید تیتانیوم تعداد یون‌های بیشتری به ساختار نانولوله‌ها نفوذ می‌کند. همچنین به دلیل کوتاه شدن مسیر نفوذ، یون لیتیوم سریع‌تر در ساختار نانولوله‌ها نفوذ می‌کند که به‌موجب این افزایش سرعت نفوذ یون‌های لیتیوم، سرعت شارژ و عملکرد باتری در نرخ شارژ بالا بهبود می‌یابد [18].

همان‌طور که گفته شد با کاهش طول نفوذ یون لیتیوم مقدار یون لیتیوم کمتری توانایی نفوذ در نانولوله‌ها را داشته و نرخ نفوذ لیتیوم در ساختار آند باتری‌های یون لیتیوم کاهش می‌یابد، که این کاهش نرخ نفوذ کاهش سرعت شارژ این نوع از باتری‌ها را به همراه خواهد داشت، از این‌رو جهت کنترل سرعت شارژ باتری‌های یون لیتیوم با آندی شامل نانولوله‌های اکسید تیتانیوم می‌توان فاصله بین دو الکترود را در فرآیند آندایز تغییر داد.

### 3-2- پارامتر اختلاف پتانسیل

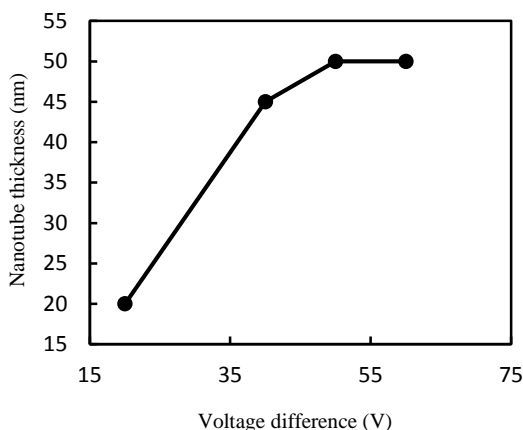
در این بخش به تاثیر پارامتر اختلاف پتانسیل اعمالی در فرآیند آندایز بر



**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 نانولوله‌های اکسید تیتانیوم در یک ولتاژ ثابت





**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

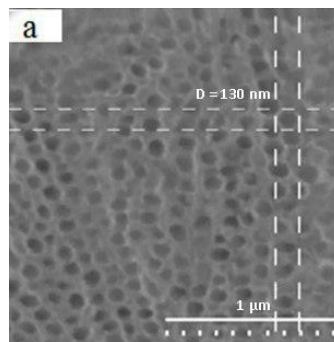
در ولتاژهای 20، 40 و 50 ولت در "شکل 12" نشان داده شده است. قله‌های موجود در "شکل 12" هر یک از فازهای تیتانیوم را نشان می‌دهد. از نتایج ارائه شده در "شکل 12" می‌توان دریافت که ولتاژ آندایز بر روی فاز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم تشکیل شده اثری ندارد، به بیانی دیگر نانولوله‌های تشکیل شده بعد از آندایز آمورف می‌باشند. که با انجام عملیات حرارتی می‌توان 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 به‌صورت آمورف نیز می‌توان در باتری‌های یون لیتیوم استفاده کرد.

#### 4- نتیجه‌گیری

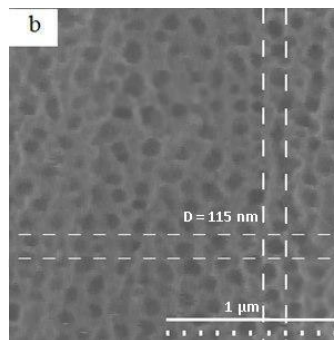
در این پژوهش سعی بر این بود آند مناسبی برای باتری‌های لیتیوم یون ساخته شود که از لحاظ عمر، ظرفیت و همچنین عملکرد در نرخ‌های شارژ بالا شرایط مناسبی داشته باشد.

در فرآیند آندایز، ولتاژهای 20، 40، 50 و 60 ولت قابلیت تولید نانولوله‌های اکسید تیتانیوم را بر روی زیر لایه‌ی تیتانیوم دارند. همچنین اختلاف پتانسیل در فرآیند آندایز اثر مستقیم بر روی ضخامت دیواره و قطر نانولوله‌های اکسید تیتانیوم تولید شده دارد و همچنین ولتاژ آندایز بر روی فاز نانولوله‌های اکسید تیتانیوم تشکیل شده 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 4.5 سانتی‌متر هدایت الکتریکی الکترولیت کاهش یافته و در نتیجه قطر و ضخامت دیواره نانولوله‌ها افزایش می‌یابد، تاثیر این پارامتر مانند افزایش ولتاژ است. همچنین از آنجایی که ضخامت دیواره‌ی کمتر در نانولوله‌های آندایز شده طول مسیر نفوذ یون لیتیوم را کاهش و تعداد کانال‌های باز نفوذ یون افزایش می‌دهد، سرعت شارژ باتری یون لیتیوم و نرخ نفوذ یون لیتیوم در ساختار آند افزایش می‌یابد. که به‌موجب 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

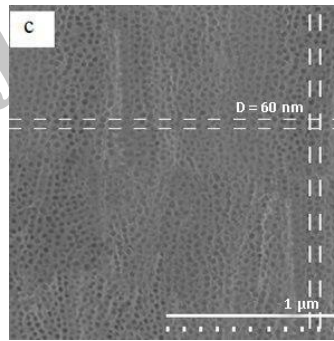
(الف)



(ب)

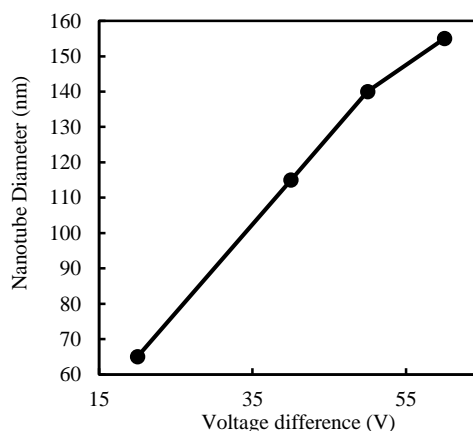


(ج)



**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) 20 volts

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 (ج) 20 ولت



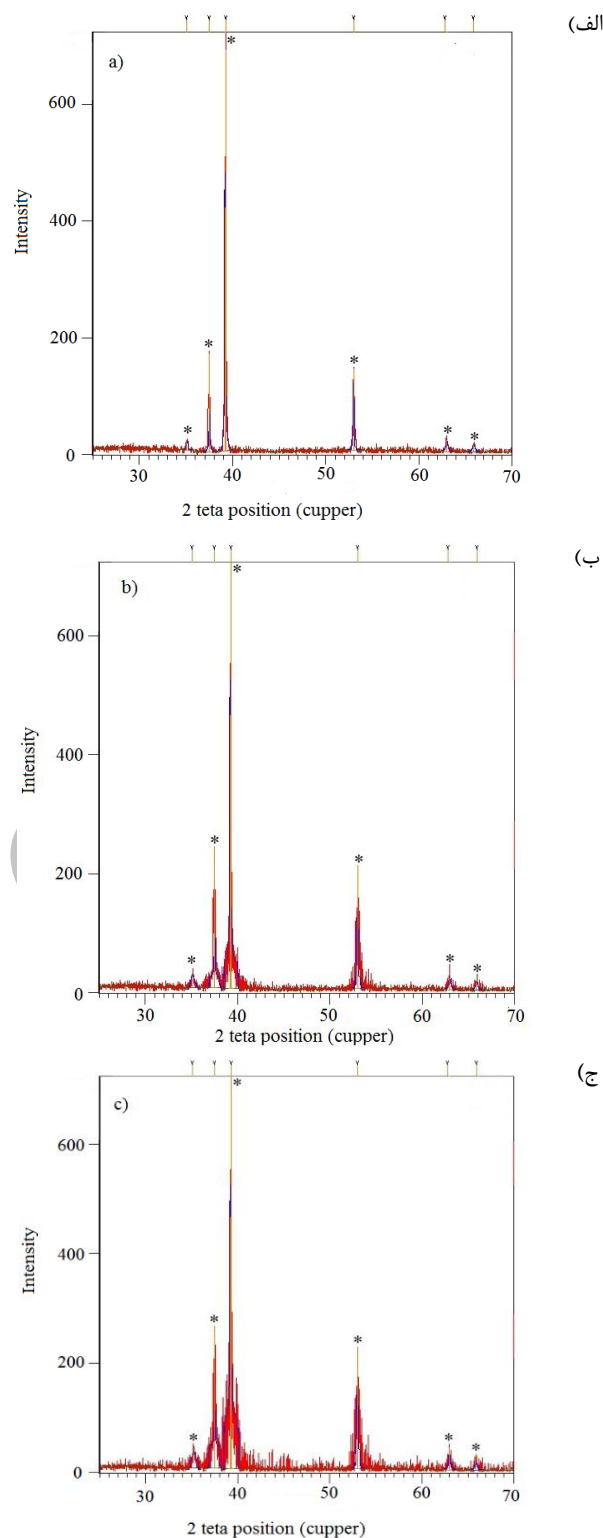
**Fig. 10** The effect of voltage difference on the diameter of the nanotubes in anodizing process

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

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

### 5- مراجع

- [1] 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 lithium-ion 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. Elzatahy, Y. Xia, Sol-gel design strategy for ultradispersed TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>-B Nanowires, *Advanced Materials*, Vol. 17, No. 7, pp. 862-865, 2005.
- [7] C. Lai, H. Zhang, G. Li, X. Gao, Mesoporous polyaniline/TiO<sub>2</sub> 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, TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>/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<sub>2</sub>-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 TiO<sub>2</sub> for lithium insertion using anodic TiO<sub>2</sub> nanotube arrays, *Nanotechnology*, Vol. 20, No. 22, pp. 225701, 2009.
- [13] H. Furukawa, M. Hibino, I. Honma, Electrochemical properties of nanostructured amorphous, sol-gel-synthesized TiO<sub>2</sub>/acetylene black composite electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 151, No. 4, pp. A527-A531, 2004.
- [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. Ainnuddin, 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<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>, *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<sub>2</sub> (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