

بررسی اثر پارامترهای دما و pH بر مورفولوژی میکروکره‌های کامپوزیتی نانواکسید تیتانیوم/کربن سنتز شده به روش سولوترمال

علیرضا خطیبی*^۱، رضا ابراهیمی کهریزسنگی^۲ و مجید قشنگ^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۳- استادیار، دانشکده مهندسی هسته‌ای، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

*Ali.khatibi66@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۲/۱۲/۱۳، تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۳/۱۲)

چکیده

در این پژوهش، سنتز میکروکره‌های TiO_2/C با استفاده از روش سولوترمال یک مرحله‌ای، بررسی شد. از تیتانیوم تتراکلرید و گلوکز به عنوان پیش‌ماده تیتانیوم‌دی‌اکسید و کربن و از اتانول به عنوان حلال استفاده شد. تاثیر پارامترهای دما و pH بر مورفولوژی و اندازه میکروکره‌ها بررسی شد و شرایط بهینه جهت سنتز آنها تعیین گردید. از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای آنالیز فازی و بررسی ریزساختار و مورفولوژی نمونه‌ها استفاده گردید. نتایج به دست آمده نشان داد تنها پیک‌های TiO_2 (فاز آناتاز) در آنالیز پراش پرتوی ایکس قابل مشاهده بود، که نشان می‌دهد کربن در این کامپوزیت آمورف می‌باشد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که سطح میکروکره‌های سنتز شده نسبتاً صاف و قطر آنها بین ۳-۱ میکرون می‌باشد. اندازه دانه‌های کریستالی تیتانیوم‌دی‌اکسید با استفاده از روش اصلاح شده شرر ۲۸ نانومتر محاسبه شد.

واژه‌های کلیدی:

میکروکره، سولوترمال، کامپوزیت، تیتانیوم‌دی‌اکسید.

۱- مقدمه

خواص میکروکره‌های کربنی را می‌توان به طریق ایجاد ساختارهای نانوکامپوزیتی حاوی این میکروکره‌ها بهبود بخشید [۲-۴]. از میان این ساختارها میکروکره‌های کامپوزیتی اکسیدفلز/کربن به دلیل توانایی در بهبود خواص هر دو فاز فلزی و کربنی اهمیت ویژه‌ای یافته‌اند. رد^۱ و همکاران [۵]، در سال ۲۰۰۱ در آمریکا کامپوزیتی از

امروزه، ساختارهای کروی مانند میکروکره‌های کربنی به دلیل خواص ویژه و همچنین کاربردهای تکنولوژیکی فراوان، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. میکروکره‌های کربنی پتانسیل بالقوه‌ای جهت کاربرد در صنایع مختلف مانند موتورهای سوخت داخلی، توربین‌ها، کمپرسورها، سیستم‌های میکروالکترومکانیکی و داریوهای کامپیوتری دارا هستند [۱].

مکانیزم این فرآیند و فاکتورهای موثر بر آن پرداخته شود.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

در این پژوهش از تیتانیوم تتراکلرید ($TiCl_4$)، گلوکز ($C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$)، اتانول (C_2H_5OH) و سدیم هیدروکسید ($NaOH$) ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد.

۲-۲- سنتز میکروکره‌های TiO_2/C

جهت سنتز میکروکره‌های TiO_2/C از تیتانیوم تتراکلرید به عنوان پیش ماده تیتانیا، از گلوکز به عنوان پیش ماده کربن و از اتانول به عنوان حلال استفاده شد. ابتدا ۰/۴۴ ml (معادل با ۰/۷۶ g) $TiCl_4$ با استفاده از میکروپیپت در ۱۶۰ میلی لیتر اتانول به صورت قطره قطره حل شد. در مرحله بعد مقدار ۱/۵۸ g گلوکز به محلول اضافه شد. به دلیل حلالیت فوق العاده کم گلوکز در اتانول، دمای محلول حین هم زدن، کمی افزایش داده شد تا گلوکز به طور کامل در اتانول حل شود. این عمل به مدت ۳۰ دقیقه ادامه یافت. سپس محلول به ظرف تفلون داخل اتوکلاو در دما و زمان مشخص منتقل شد. با بسته شدن درب اتوکلاو، سیستم از محیط اطراف ایزوله گردید. پس از پایان کار، اتوکلاو تا دمای محیط سرد شد. سپس محلول از آن خارج و جهت جداسازی محصولات سنتز شده سانتریفیوژ شد. میکروکره‌های سنتز شده که به صورت رسوبات سیاه رنگ ته نشین می شوند، چندین مرتبه با اتانول شستشو و سانتریفیوژ شدند، تا تمامی آنیون‌ها و کاتیون‌های باقیمانده از محصول جدا شوند. محصولات در آون خلا در دمای ۶۰ درجه سلسیوس و به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید.

۲-۲-۱- بررسی اثر دما

جهت بررسی اثر دما بر سنتز میکروکره‌های TiO_2/C ، میکروکره‌ها در سه دمای $S1=160$ ، $S2=190$ و $S3=210$ درجه سلسیوس و در زمان ۲۵ ساعت سنتز شدند (جدول ۱).

نانوذرات اکسید قلع با کربن به روش هم‌رسوبی تهیه کردند. آن‌ها مشاهده کردند، کربن باعث افزایش ظرفیت الکتروشیمیایی از ۶۵۰ به ۶۸۰ میلی آمپر ساعت بر گرم شده است. همین تحقیق باعث شد تا در سال‌های بعد نگاه محققین به کربن به عنوان ماده‌ای برای بهبود ظرفیت الکتروشیمیایی نانوذرات اکسیدی افزایش یابد. کربن می‌تواند به عنوان یک مانع برای جلوگیری از تجمع ذرات فعال و در نتیجه افزایش ثبات ساختاری آن‌ها در طول سیکل‌ها عمل کند، کربن هدایت الکتریکی بالایی دارد و می‌تواند رسانش بین ذرات فعال را بهبود بخشد، سبب افزایش خاصیت الکتروشیمیایی گردد [۶-۷]. تاکنون انواع مختلفی از میکروکره‌های کامپوزیتی اکسیدفلز/ کربن شامل NiO/C ، CoO/C ، CuO/C و Fe_2O_3/C به روش‌های مختلفی مانند روش‌های هیدروترمال و سولوترمال و RF ژل تهیه شده‌اند. [۸-۱۱].

فرآیند سولوترمال را می‌توان به عنوان واکنش‌های شیمیایی در محیط بسته در حضور حلال، غیر از آب (معمولاً حلال‌های آلی) و دمایی بالاتر از نقطه جوش حلال و در نتیجه در فشارهای بالا تعریف کرد. بنابراین فرآیند سولوترمال شامل فشار بالا نیز می‌باشد. دمای انتخابی (حوزه زیر یا فوق بحرانی) بستگی به واکنش مورد نیاز برای بدست آوردن ماده هدف دارد. دو پارامتر در واکنش‌های سولوترمال نقش دارد:

۱- پارامترهای شیمیایی: در این قسمت باید دو شاخص ماهیت واکنش گر و ماهیت حلال در نظر گرفته شود. با کنترل غلظت پیش ماده می‌توان شکل‌های مختلفی از ماده هدف را تهیه کرد.

۲- پارامترهای ترمودینامیکی: این پارامترها عبارتند از: دما، فشار و تعداد مول جز سازنده. دما و فشار در اکثر موارد حلالیت را بهبود می‌بخشند. افزایش این شاخص‌ها افزایش غلظت پیش ماده را در حلال القا می‌کند که این خود به فرآیند رشد (به خصوص میکرو یا نانو بلورها) کمک می‌کند [۱۲].

در این تحقیق سعی بر آن است با استفاده از فرآیند سولوترمال، شرایط بهینه جهت سنتز میکروکره‌های کامپوزیتی TiO_2/C تعیین شود. همچنین با کمک تئوری‌های علمی موجود، به شرح

جدول (۲): شرایط فرآیند جهت بررسی اثر pH

نمونه‌ها	مقدار (ML) TiCl ₄	PH	(H) زمان	(°C) دما
S2	۰/۴۴	۰/۸	۲۵	۱۹۰
S6	۰/۴۴	۲	۲۵	۱۹۰
S7	۰/۴۴	۶	۲۵	۱۹۰

جدول (۱): شرایط فرآیند جهت بررسی دما

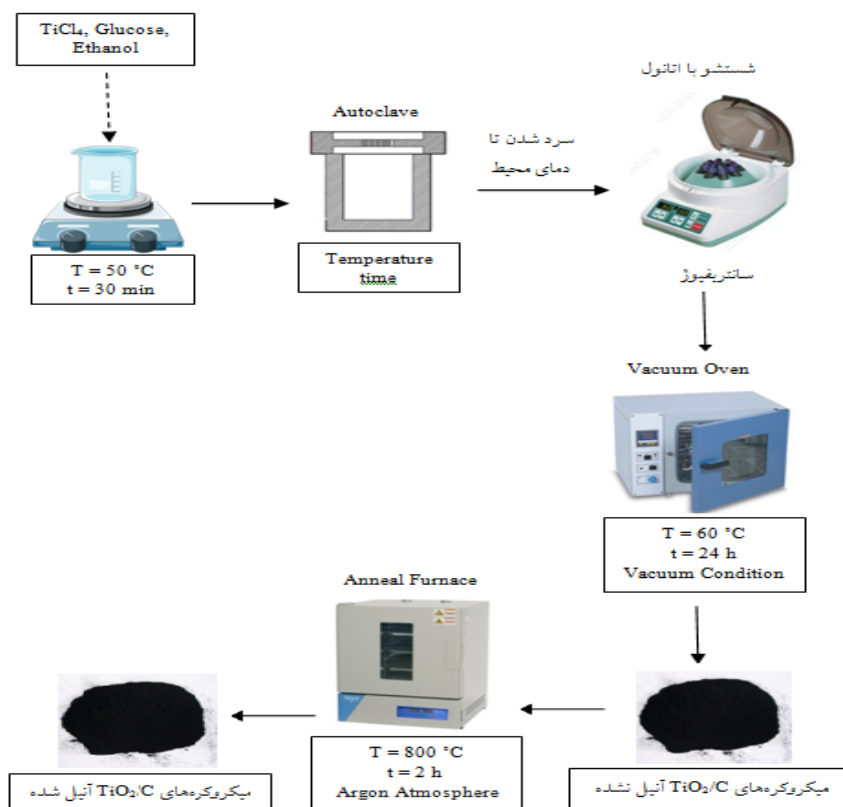
نمونه‌ها	مقدار (ml) TiCl ₄	pH	(h) زمان	(°C) دما
S1	۰/۴۴	۰/۸	۲۵	۱۶۰
S2	۰/۴۴	۰/۸	۲۵	۱۹۰
S3	۰/۴۴	۰/۸	۲۵	۲۱۰

۲-۳- آنیل کردن میکروکره‌های TiO₂/C

محصولات بدست آمده از واکنش سولوترمال در ابتدا آمورف بوده یا به مقدار کم کریستاله می‌باشند. جهت بدست آوردن میکروکره‌های آنیل شده TiO₂/C، پودر بدست آمده از واکنش سولوترمال در شرایط بهینه، داخل کوره تیوبی تحت اتمسفر خنثی (گاز آرگون)، در فشار محیط، در دمای ۸۰۰ °C و به مدت ۲ ساعت آنیل شد (نمونه SA). طرحواره‌ای از روند سنتز میکروکره‌ها در شکل (۱) مشاهده می‌شود.

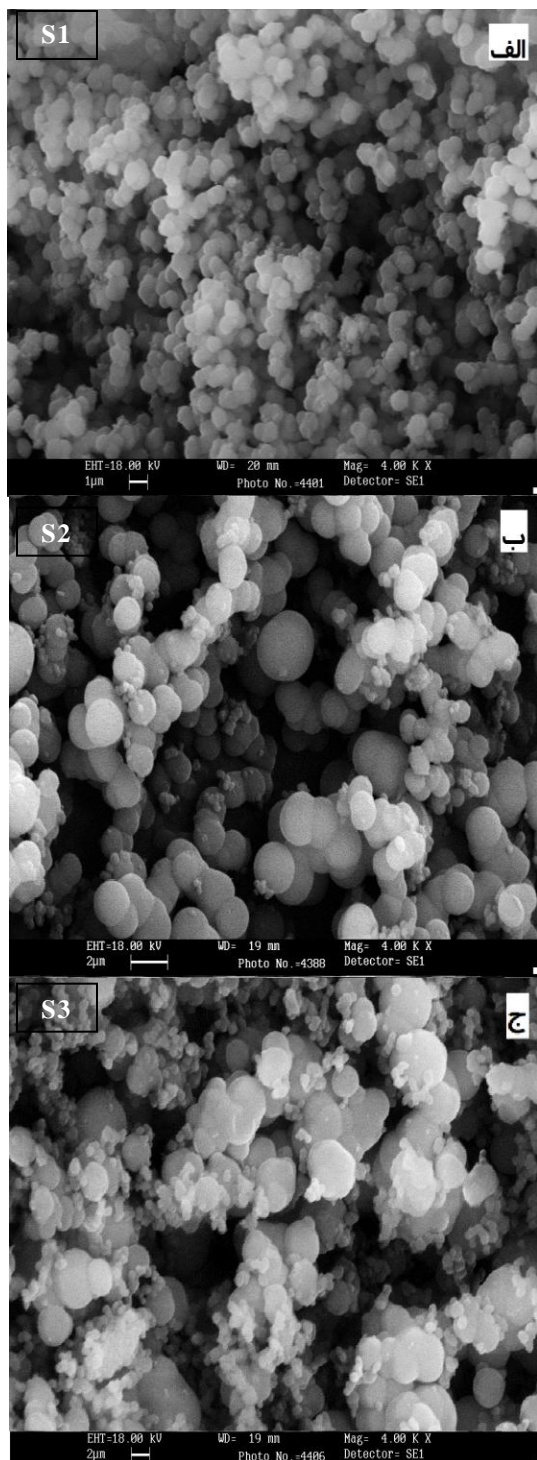
۲-۲-۲- بررسی اثر pH

مقدار pH محلول اولیه (شامل ۰/۴۴ ml تیتانیوم‌تتراکلرید و ۱/۵۸ گلوکز)، توسط pH متر ۰/۸ اندازه‌گیری شد. این محلول به عنوان اولین نمونه‌ی آزمایش pH انتخاب شد (S2). برای آزمایش‌های بعدی سه محلول دیگر همانند روش بالا تهیه گردید. سپس با اضافه کردن سدیم‌هیدروکسید ۲ مولار به محلول‌های بالا، pH محلول‌ها به S4=۲ و S5=۶ رسید. NaOH به صورت قطره‌قطره اضافه شده و در حین تیتراسیون محلول دائماً در حال هم خوردن بود. دما و زمان واکنش ۱۹۰ درجه سلسیوس و ۲۵ ساعت انتخاب شد (جدول ۲).



شکل (۱): طرحواره‌ی فرآیند سنتز میکروکره‌های کامپوزیتی TiO₂/C

ذرات مساعد می‌کند. شکل (۲) اثر افزایش دما روی مورفولوژی میکروکره‌های TiO_2/C را نشان می‌دهد.



شکل (۲): اثر دما بر مورفولوژی و اندازه میکروکره‌های TiO_2/C : (الف):

۱۶۰، (ب): ۱۹۰ و (ج): ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد

۲-۴- مشخصه‌یابی نمونه‌ها

به منظور فازیابی و تعیین اندازه دانه کریستالی محصولات سنتز شده، آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه Philips در شرایط کاری ۴۰ KV و ۳۰ mA، در محدوده $2\theta = 10-90$ و محفظه‌ی نگهداری نمونه از جنس آلومینیوم، با لامپ مس (یکس هر یک از فازها و اجزای سازنده آن از طریق مقایسه زاویه و شدت پیک‌های پراش با اطلاعات موجود در کارت‌های استاندارد مشخص و تعیین شد. این عمل به کمک نرم‌افزار X'PertHighScore صورت گرفت. جهت مشاهده ریزساختار و مورفولوژی میکروکره‌های سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی LEO-VP435 استفاده شد.

به منظور مطالعه و ارزیابی خواص حرارتی و میزان کاهش وزن در طی حرارت دهی میکروکره‌های آنیل نشده TiO_2/C ، از دستگاه TGA 401 استفاده گردید. آنالیز توزین حرارتی در نرخ گرمادهی $10^\circ C/min$ در اتمسفر هوا تا دمای $800^\circ C$ روی میکروکره‌های آنیل نشده TiO_2/C انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر دما بر روی مورفولوژی میکروکره‌های TiO_2/C در واکنش سولوترمال، دما و به تبع آن فشار می‌تواند از یک سو بر قابلیت انحلال حلال و از سوی دیگر به میزان قابل توجهی بر روی محیط اطراف ذره و تعیین پایداری کلونیدی و اندازه نهایی ذره اثر بگذارد [۱۳].

هنگامی که دمای واکنش پایین است، به دلیل کثوردینه شدن یون‌های Ti^{4+} توسط مولکول‌های حلال و حلال پوشی گلوکز از آزادی کمتری برخوردارند. بنابراین اندازه ذرات TiO_2 کوچک می‌شود. از نظر کینتیک رشد کریستال، دمای پایین یک عامل مخالف در برابر رشد کریستال می‌باشد [۱۴]. برعکس زمانی که دمای واکنش بالا است، یون‌ها و زنجیره هیدروکسیل گلوکز آزادی عمل بیشتری، به دلیل کوردینانسیون ضعیف حلال دارند. از نظر کینتیک رشد کریستال، افزایش دما شرایط را برای رشد

افزودن $TiCl_4$ به اتانول، نمک تیتانیوم اتانولیز شده، تشکیل Ti^{4+} و Cl^- می‌دهد. حین واکنش سولوترمال، در نبود $NaOH$ ، یون تیتانیوم با یون هیدروکسید موجود در سر آب‌دوست زنجیره گلوکز واکنش داده، تشکیل $Ti(OH)_4$ می‌دهد. با ادامه واکنش و آب‌دهی گلوکز، تیتانیوم‌دی‌اکسید به همراه میکروکره کربنی بدست می‌آید. حال با اضافه شدن سدیم‌هیدروکسید، تعداد گروه‌های هیدروکسیل آزاد که در pH های پایین توسط اسید محافظت شده و تولید یون‌های هیدرونیوم نمودند بیشتر شده و امکان تشکیل $Ti(OH)_4$ را افزایش می‌دهند. بنابراین شرایط جهت تشکیل تیتانیوم‌هیدروکسید در تمامی محلول فراهم می‌شود. در این شرایط جوانه‌زنی و تشکیل ذرات TiO_2 در تمامی قسمت‌های محلول اتفاق می‌افتد. ذرات TiO_2 همانند چسبی میکروکره‌های تشکیل شده را به یکدیگر اتصال می‌دهند و تشکیل مورفولوژی خوشه‌ای می‌دهند که در تصویر مشاهده می‌شود. لو^۲ و همکاران [۱۶]، نشان دادند زمانی که pH در واکنش هیدروترمال بالا رود ساختار به سمت لایه‌ای شدن پیش می‌رود. کربن تولید شده در واکنش بر روی ذرات TiO_2 به صورت لایه‌ای در کنار هم می‌نشیند. کیاو و همکاران [۹]، نشان دادند در میکروکره‌های اکسید فلز/ کربن سنتز شده به روش سولوترمال، نانو اکسیدهای فلزی به صورت همگن در ساختار کربنی پراکنده‌اند. بنابراین با استناد به نتایج این محققین می‌توان نتیجه گرفت نانوذرات تیتانیا به صورت همگن در میکروساختار کربنی پراکنده‌اند و اثری از ساختارهای دیگر مانند پوسته- هسته مشاهده نمی‌شود.

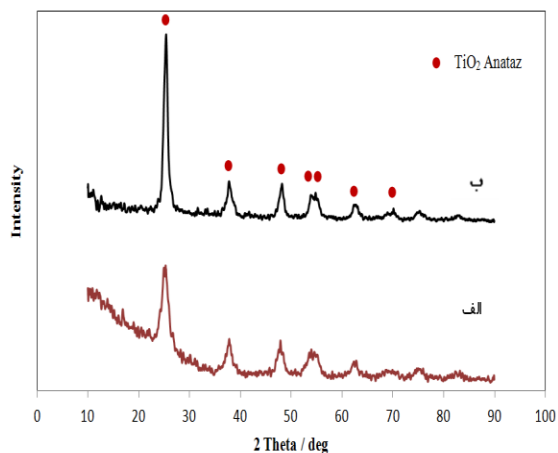
با توجه به نتایج حاصل از تصاویر SEM شرایط بهینه یعنی داشتن مورفولوژی کروی، کمترین همپوشانی و بیشترین محصول برای نسبت مشخصی از $TiCl_4$ و گلوکز ($0.76 g$) تیتانیوم‌تراکلرید و g $1/58$ (گلوکز) $pH=0.8$ ، $T=190^\circ C$ و $t=25h$ می‌باشد (نمونه S2).

با توجه به شکل در اثر افزایش دما از 160 به 210 درجه سانتی‌گراد دو اتفاق همزمان در میکروکره‌ها رخ داده است:
 ۱- افزایش دما تا حدودی باعث رشد میکروکره‌ها شده است.
 ۲- دمای بالا شرایط لازم برای هسته‌گذاری و رشد کره‌های جدید بر روی سطح میکروکره‌ها را فراهم نموده است.
 افزایش دما، باعث افزایش تعداد میکروکره‌ها [۱۵] و تشکیل کره‌های کوچک در کنار کره‌های بزرگتر شده است. به عبارت دیگر یک همپوشانی بین میکروکره‌ها بوجود آمده است. همچنین تعداد میکروکره‌ها نیز بیشتر شده است، زیرا در دمای بالا تعداد جوانه‌های تشکیل شده به دلیل شرایط مساعد ترمودینامیکی و کینتیکی، بیشتر شده است. از سوی دیگر در دمای 160 درجه سانتی‌گراد شرایط لازم برای تجزیه و آبدهی گلوکز در اتانول به طور کامل فراهم نیست و مقدار محصول سنتز شده بسیار ناچیز می‌باشد. بررسی‌ها نشان داد میکروکره‌های کامپوزیتی TiO_2/C در دمای زیر 140 درجه سانتی‌گراد سنتز نمی‌شود.

۲-۳- اثر pH بر روی مورفولوژی میکروکره‌های TiO_2/C
 شکل (۳) تصاویر SEM میکروکره‌های TiO_2/C را که در مقادیر مختلف pH تهیه شد، نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۳ الف) که $pH=0.8$ است، کامپوزیت دارای مورفولوژی کروی، سطحی صاف و نسبتاً یکنواخت می‌باشد. با توجه به تصاویر SEM میکروکره‌های تولید شده بدون هرگونه اتصال و همپوشانی مشاهده می‌شود. شکل (۳ ب) اثر اضافه کردن سدیم‌هیدروکسید و $pH=2$ را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، مورفولوژی کامپوزیت از حالت کروی خارج شده است و نزدیک به مورفولوژی خوشه‌ای می‌باشد.

شکل (۳ ج) تصویر کامپوزیت TiO_2/C در $pH=6$ را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، کامپوزیت کاملاً از حالت کروی خارج شده است و مورفولوژی پوسته‌ای به خود گرفته است. در تشریح این موضوع می‌توان گفت pH محلول در واکنش سولوترمال وابسته به غلظت گروه‌های OH می‌باشد. هنگام

سولوترمال را قبل (S2) و بعد از آنیل (SA) نشان می دهد. همانطور که در شکل (۴ الف) مشاهده می شود، میکروکره های TiO_2/C بدست آمده از روش سولوترمال (خارج شده از اتوکلاو)، مقدار کمی کریستاله می باشد (شدت پیک ها ضعیف می باشد). حرارت دادن میکروکره ها در دمای $800^\circ C$ تحت اتمسفر خنثی (گاز آرگون)، باعث تبلور قابل توجهی در نمونه های TiO_2/C شده است (شکل ۴ ب). مطابقت پیک های پراش بدست آمده با استاندارد JCPDS:9-432 (این استاندارد مربوط به نرم افزار X'PertHighScore دستگاه XRD می باشد) نشان دهنده حضور TiO_2 به فرم آناتاز در میکروکره های TiO_2/C می باشد. پیک های نمونه آنیل شده در زوایای 2θ 37.76° ، 48.25° ، 53.92° ، 55.13° ، 62.62° و 70.18° درجه می باشد که به ترتیب مربوط به صفحات (101) ، (004) ، (200) ، (105) ، (211) ، (204) و (220) شبکه تراگونال فاز آناتاز TiO_2 می باشد.



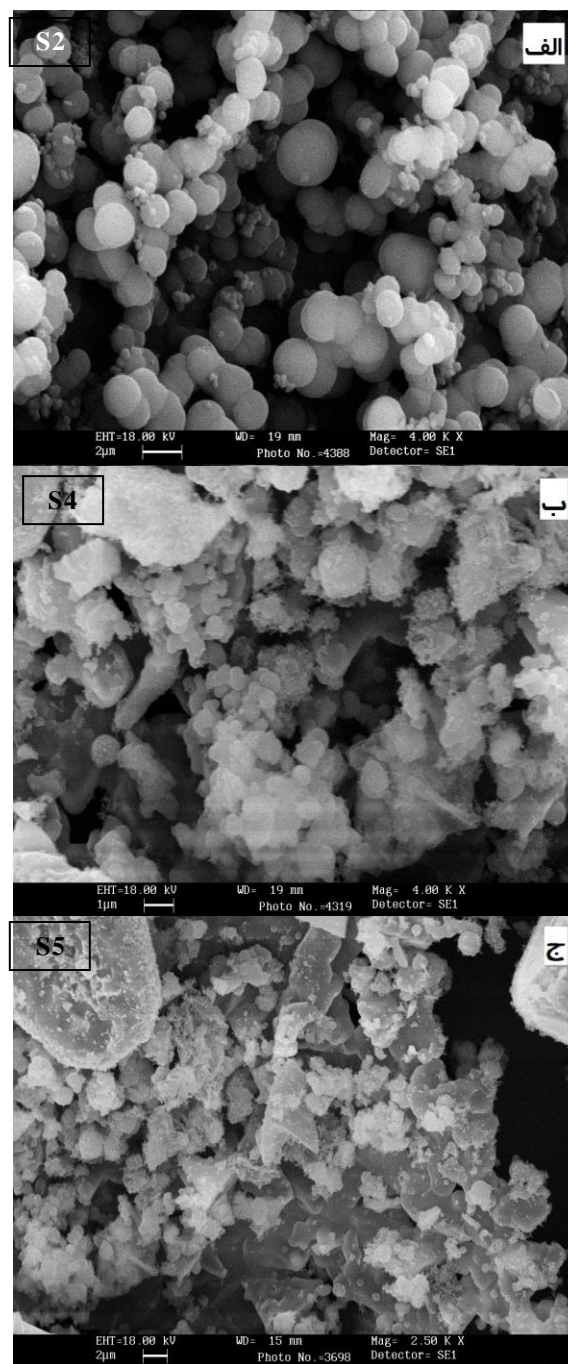
شکل (۴): الگوی XRD میکروکره های TiO_2/C در حالت: (الف): قبل از آنیل و (ب): بعد از آنیل

جهت تعیین اندازه بلورک های ذرات TiO_2 ، به روش اصلاح شده شرر از رابطه زیر استفاده گردید.

$$D = 0.89\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

$$\ln \beta = \ln \frac{k\lambda}{D} + \ln \frac{1}{\cos\theta} \quad (2)$$

با رسم $\ln \beta$ برحسب $\ln 1/\cos\theta$ برای پیک های موجود و بدست آوردن خطی با شیب تئوری نزدیک به یک و استفاده از عرض

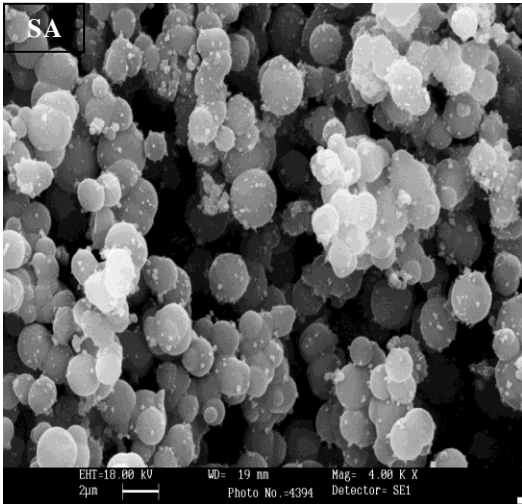


شکل (۳): اثر pH بر مورفولوژی و اندازه میکروکره های TiO_2/C : (الف): $0/8$ ، (ب): 2 و (ج): 6

۳-۳-۳ نتایج حاصل از مشخصه یابی میکروکره های TiO_2/C ۳-۳-۱-۳ آزمون XRD

شکل (۴)، طیف های پراش پرتوی ایکس مربوط به میکروکره های کامپوزیتی TiO_2/C سنتز شده در شرایط بهینه، به روش

است. [۱۱].

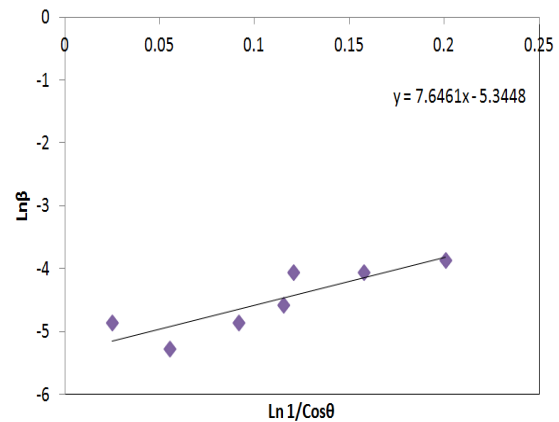


شکل (۶): تصاویر SEM میکروکره‌های TiO_2/C آنیل شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد (نمونه SA)

۳-۲-آزمون TGA

شکل (۷) منحنی تغییرات وزنی و مشتق آن برای نمونه آنیل نشده TiO_2/C (S2)، را در اتمسفر هوا تا دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. از منحنی TGA مشاهده می‌شود که کاهش وزن در دو مرحله اتفاق افتاده است. مرحله اول در محدوده دمایی ۲۸۰ تا ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. وزن از دست رفته در این مرحله برابر ۹ درصد می‌باشد، که می‌تواند به دلیل بخار و خارج شدن آب جذب شده و حلال باقیمانده باشد. در مرحله دوم کاهش وزن شدیدی در محدوده ۳۳۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد. مقدار وزن از دست رفته در این مرحله برابر ۳۲ درصد می‌باشد. دلیل آن آزاد شدن باقیمانده مولکول‌های آب، تبدیل تیتانیوم‌هیدروکسید به تیتانیوم‌دی‌اکسید به همراه آب و اکسیداسیون کربن می‌باشد (مطابق روابط ۲ و ۳). [۹].

از مبدا خط به دست آمده که برابر $\ln k\lambda/D$ می‌باشد و داشتن $k=0/89$ و $\lambda=0/154051$ یعنی اندازه بلورک را می‌توان به دست آورد. شکل (۵) نمودار کمترین مربعات خطا برای میکروکره‌های کامپوزیتی TiO_2/C را نشان می‌دهد.



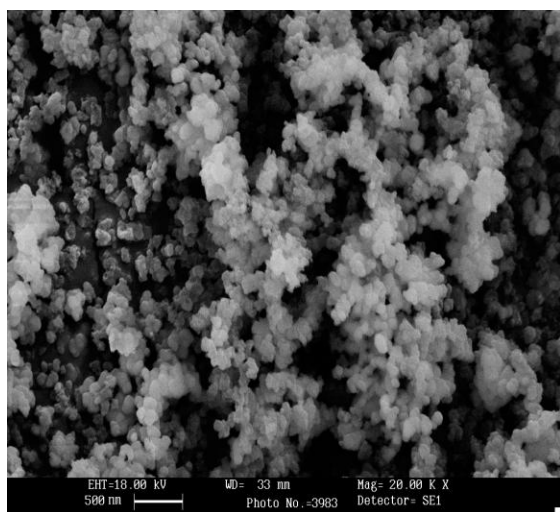
شکل (۵): نمودار کمترین مربعات خطا برای میکروکره‌های کامپوزیتی TiO_2/C

بنابراین اندازه دانه کریستالی نانوذرات TiO_2 موجود در کامپوزیت TiO_2/C سنتز شده به روش سولوترمال برابر ۲۸ نانومتر می‌باشد.

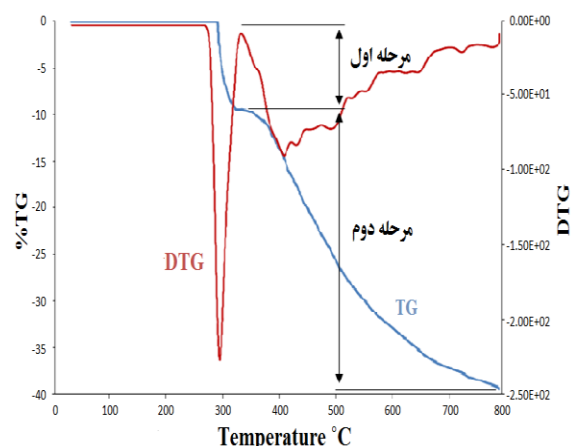
$$y = 7.6461x - 5.3448$$

$$\text{Eq (1)} \rightarrow e^{-5.3448} = e^{\ln k\lambda/D} \rightarrow D = 28 \text{ nm}$$

از بررسی طیف‌های پراش پرتوی ایکس مربوط به میکروکره‌های کامپوزیتی TiO_2/C سنتز شده به روش سولوترمال نتیجه می‌شود که کربن در این کامپوزیت بعد از آنیل نیز آمورف می‌باشد [۱۱]. لی و همکاران نشان دادند کربن آمورف مانع از رشد ذرات کریستاله می‌شود. همچنین کربن کلوئیدی که از تجزیه گلوکز بوجود می‌آید همواره در حین آنیل آمورف باقی می‌ماند، زیرا دمای آنیل کردن آن بسیار بالاتر از ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و در حدود ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد [۱۷]. شکل (۶) تصویر SEM تهیه شده از میکروکره‌های TiO_2/C بعد از آنیل را نشان می‌دهد (نمونه SA). با توجه به تصاویر، شکل و اندازه میکروکره‌ها بعد از آنیل ثابت مانده است، ولی سطح آن‌ها به دلیل خروج گازهای H_2O ، CO و CO_2 کمی خشن شده



شکل (۸): تصویر SEM از ذرات TiO_2/C حاصل از سوزاندن میکروکره‌های TiO_2/C در اتمسفر هوا



شکل (۷): منحنی TG و DTG میکروکره‌های آنبیل نشده TiO_2/C از دمای محیط تا دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد

۳-۴- مکانیزم شکل‌گیری میکروکره‌های TiO_2/C

مکانیزم تشکیل میکروکره‌های TiO_2/C شامل دو مرحله جوانه‌زنی و رشد می‌باشد. شکل جوانه اولیه یک فاکتور ذاتی برای تشکیل ماده محسوب می‌شود و به ویژگی‌های ذاتی کامپوزیت بر می‌گردد. در مقابل رشد یک فاکتور ترمودینامیکی و به صورت قابل کنترل می‌باشد. مکانیزم شامل تشکیل ترکیبات آروماتیک^۹ (ترکیبات معطر) اولیه، حاوی کاتیون‌های Ti^{4+} و پلیمریزاسیون گلوکز می‌باشد. پس از آن تشکیل همزمان کربن و نانوذرات اکسید فلز و گنجانده شدن نانوذرات اکسید فلز در زمینه کربن می‌باشد [۹].

طی فرآیند سولوترمال، با افزایش دما داخل اتوکلاو تا حد معین، قابلیت انحلال گلوکز داخل اتانول (پلیمریزاسیون گلوکز) افزایش می‌یابد. با افزایش گلوکز محلول در اتانول، غلظت گلوکز به حد بحرانی مایسل (CMC^v) می‌رسد. در این هنگام زنجیره‌های هیدروکربنی گلوکز آرایش کروی (مایسل کروی) به خود می‌گیرند. از آنجایی که اتانول یک حلال قطبی است، هیدروکسیل‌های آب‌دوست زنجیره‌های هیدروکربنی گلوکز به سمت بیرون (محیط حلال) و آلکیل‌های آب‌گریز آن‌ها به سمت یکدیگر قرار می‌گیرند [۱۸]. کاتیون‌های Ti^{4+} که از اتانولیز $TiCl_4$ داخل اتانول تشکیل شده‌اند، از طریق جاذبه



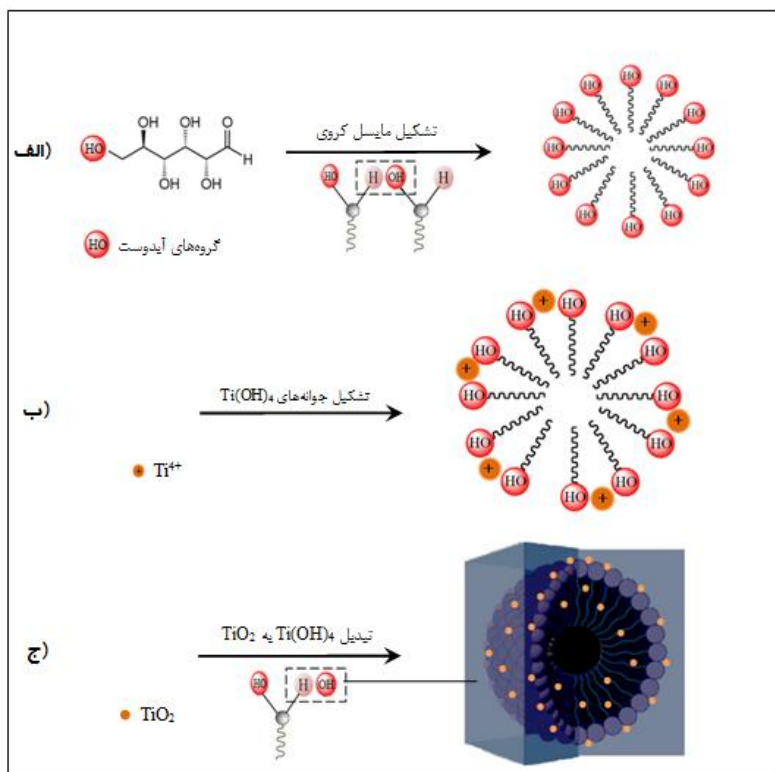
مطالعات نشان می‌دهد حضور آب ساختاری در ترکیب مواد الکتروود برای عملکرد باتری‌های یون لیتیم چالش برانگیز است، این امر بدلیل ناپایداری لیتیم و آب، همچنین تجزیه آب حین فرآیند شارژ-دشارژ می‌باشد. بنابراین آنالیز TGA شرایط عملیات حرارتی حین فرآیند شارژ-دشارژ نمونه نهایی را فراهم می‌نماید [۹].

جهت تعیین درصد کربن موجود در کامپوزیت TiO_2/C ، از اختلاف وزن نمونه قبل و بعد از سوزاندن استفاده شد. با توجه به منحنی TGA، حدود ۹ درصد از کاهش وزن مربوط به بخار و خارج شدن آب جذب شده و حلال باقیمانده و مابقی آن با احتساب خطا مربوط به اکسیداسیون کربن می‌باشد. بنابراین با لحاظ خطاهای اندازه‌گیری، درصد کربن موجود در کامپوزیت TiO_2/C برابر ۷۰ درصد می‌باشد.

شکل (۸) تصویر SEM مربوط به ذرات TiO_2 که از سوزاندن میکروکره‌های TiO_2/C در اتمسفر هوا بدست آمده را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، ذرات TiO_2 به شدت با یکدیگر تراکم پیدا کرده‌اند.

کره در حال رشد جذب می‌شوند و پس از تشکیل $Ti(OH)_4$ به TiO_2 تبدیل می‌شوند. این روند تا هنگامی که مولکول‌های گلوکز مصرف شود، ادامه پیدا می‌کند. شکل (۹) نحوه تشکیل میکروکره‌های TiO_2/C را نشان می‌دهد.

الکترواستاتیک جذب قسمت‌های آب‌دوست مایسل کروی می‌شوند. پس از فرآیند جوانه‌زنی، هیدروکسیل‌های آب‌دوست سطح همچنان با نزدیکترین مولکول‌های گلوکز آزاد ترکیب شده و از طریق از دست دادن آب موجب رشد مایسل می‌شوند [۹]. کاتیون‌های Ti^{4+} به طور مداوم به قسمت‌های آب‌دوست



شکل (۹): طرحواره‌ی مکانیزم تشکیل میکروکره‌های TiO_2/C به روش سولوترمال: (الف): تشکیل مایسل کروی، (ب): تشکیل جوانه $Ti(OH)_4$ و (ج): رشد میکروکره TiO_2/C [۱۸و۹]

کمک می‌کند [۱۹]. ذرات معمولاً در حالت توده‌ای و متراکم، ظرفیت ذخیره لیتیم کمتری از خود نشان می‌دهند. استفاده از ذرات در اندازه‌های میکرون، باعث کاهش منطقه SEI می‌شود. اما از طرفی باعث کاهش ظرفیت الکتروشیمیایی می‌شود بدین منظور برای حفظ هر دو شرایط یعنی ظرفیت الکتروشیمیایی بالا و کاهش منطقه SEI، از کامپوزیت کردن نانوذرات با کربن استفاده می‌شود تا بتوان ذرات اکسیدی را همچنان در اندازه‌های نانو حفظ کرد. همچنین با کاهش نسبت سطح به حجم تشکیل منطقه SEI به حداقل می‌رسد. مهمترین دلیل تهیه کامپوزیت کروی کاهش منطقه SEI، به دلیل کمترین نسبت سطح به حجم

۳-۵- دلیل سنتز کامپوزیت TiO_2/C با مورفولوژی کروی در ابعاد میکرون

یکی از فاکتورهای مهم در توانایی انجام سیکل‌های کاری الکتروکود، ماهیت و رفتار الکتروشیمیایی فصل مشترک جامد و الکترولیت (SEI) می‌باشد. اگر ذرات سازنده پودر الکتروکود ریز باشند، SEI راحت‌تر تشکیل می‌شود که دلیل آن را به فعالیت‌های کاتالیزوری نانوذرات نسبت می‌دهند. بطور کلی ذرات اکسیدی در مقیاس نانو سطح ویژه بیشتری دارند، که این خاصیت به کاهش مقدار الکترولیت و تشکیل بیشتر منطقه SEI

می‌باشد.

انجام این تحقیق، تشکر نمایند.

۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از این پژوهش در دو زمینه تعیین شرایط بهینه جهت سنتز میکروکره‌های کامپوزیتی TiO_2/C به روش سولوترمال و مشخصه‌یابی این محصولات قابل ارائه می‌باشد.

۱- در سنتز میکروکره‌های کامپوزیتی TiO_2/C به روش سولوترمال، افزایش دما تا حدودی باعث رشد میکروکره‌ها، افزایش تعداد میکروکره‌ها و تشکیل کره‌های کوچک در کنار کره‌های بزرگتر شده است.

۲- افزایش pH شرایط را برای تشکیل $Ti(OH)_4$ در تمامی مناطق محلول فراهم می‌کند. این امر سبب خارج شدن مورفولوژی از حالت کروی و تشکیل مورفولوژی خوشه‌ای و پوسته‌ای می‌شود.
۳- شرایط بهینه جهت سنتز میکروکره‌های کامپوزیتی TiO_2/C به روش سولوترمال، دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲۵ ساعت، مقدار ۰/۴۴ میلی‌لیتر تیتانیوم‌تتراکلرید (۱/۵۸ گلوکز) و $pH=0/8$ می‌باشد.

۴- تصاویر SEM میکروکره‌های TiO_2/C در شرایط بهینه نشان داد که میکروکره‌ها به صورت یکنواخت، با سطحی نسبتاً صاف، کمترین همپوشانی و قطر ۱-۳ میکرون سنتز شده‌اند.

۵- آنالیز پراش پرتوی ایکس، حضور TiO_2 را در محصول سنتز شده تایید نمود. همچنین با کمک رابطه اصلاح شده شرر، اندازه بلورک TiO_2 برابر ۲۸ نانومتر محاسبه شد. کربن در کامپوزیت در هر دو حالت آنیل و قبل از آنیل آمورف می‌باشد.

۶- از منحنی TGA و اکسیداسیون کامل کربن، محتوای کربن موجود در میکروکامپوزیت TiO_2/C برابر ۷۰ درصد وزنی بدست آمد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان لازم می‌دانند از ریاست محترم دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد و همچنین جناب آقای مهندس چمی، مسئول آزمایشگاه مواد پیشرفته، به خاطر فراهم آوردن کلیه امکانات

۶- مراجع

- [1] J. E. St. Dennis, K. Jin, V. T. John & N. S. Pesika, "Carbon microspheres as ball bearings in aqueous-based lubrication", ACS Applied Material Interfaces, Vol. 3, pp. 2215-2218, 2011.
- [2] Q. Wang, H. Li, L. Chen & X. Huang, "Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores", Carbon, Vol. 39, pp. 2211-2214, 2001.
- [3] Baghel, B. Singh, G. K. Prasad, P. Pandey & P. K. Gutch, "Preparation and characterization of active carbon spheres prepared by chemical activation", Carbon, Vol. 49, pp. 4739-4744, 2011.
- [4] V. G. Pol, Upcycling: converting waste plastic into paramagnetic, conducting, solid, pure carbon microsphere, Environmental Science & Technology, Vol. 44, pp. 4753-4759, 2010.
- [5] J. Read & D. Foster, "SnO₂-carbon composites for lithium-ion battery anodes", journal of power sources, Vol. 96, pp. 277-281, 2001.
- [6] Q. Hao, L. Xu, G. Li, Z. Ju, C. Sun, H. Ma & Y. Qian, "Synthesis of MnO/C composites through a solid state reaction and their transformation into MnO₂ nanorods", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 509, pp. 6217-6221, 2011.
- [7] M. F. Hassan, M. M. Rahman, Z. P. Gua, Z. X. Chen & H. K. Liu, "Solvent-assisted molten salt process: A new route to synthesise Fe₂O₃/C nanocomposite and its electrochemical performance in lithium-ion batteries", Electrochimica Acta, Vol. 55, pp. 5006-5013, 2010.
- [8] X. H. Huang, J. P. Tu, C. Q. Zhang, X. T. Chen, Y. F. Yuan & H. M. Wu, "Spherical NiO-C composite for anode material of lithium ion batteries", Electrochimica Acta, Vol. 52, pp. 4177-4181, 2007.
- [9] H. Qiao, L. Xiao, Z. Zheng, H. Liu, F. Jia & L. Zhang, "One-pot synthesis of CoO/C hybrid microspheres as anode materials for lithium-ion batteries", Journal of Power Sources, Vol. 185, pp. 486-491, 2008.

- templated synthesis of Co_3O_4 hollow spheres and their electrochemical performances in supercapacitors”, *Nano Res*, Vol. 6, pp. 87-98, 2013.
- [16] C. Lu & M. Wen, “Synthesis of nanosized TiO_2 powders via a hydrothermal microemulsion process”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 448, pp. 153–158, 2008.
- [17] H. Li, L. Ma, W. Chen & J. Wang, “Synthesis of MoS_2/C nanocomposites by hydrothermal route used as Li-ion intercalation electrode materials”, *Materials Letters*, Vol. 63, pp. 1363–1365, 2009.
- [18] Q. Wang, H. Li, L. Chen & X. Huang, “Novel spherical microporous carbon as anode material for Li-ion batteries”, *Solid State Ionics*, Vol. 152–153, pp. 43– 50, 2002.
- [19] S. Needham, G. Wang, K. Konstantinov, Y. Tournayre, Z. Lao & H. Liub, “Electrochemical Performance of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-C}$ Composite Anode Materials”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 9, pp. 315-319, 2006.
- [10] X. H. Huang, C. B. Wang, S. Y. Zhang & F. Zhou, “ CuO/C microspheres as anode materials for lithium ion batteries”, *Electrochimica Acta*, Vol. 56, pp. 6752– 6756, 2011.
- [11] H. Qiao, Q. Luo, J. Fu, J. Li, D. Kumar, Y. Cai, F. Huang & Q. Wei, “Solvothermal preparation and lithium storage properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ hybrid microspheres”. *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 513, pp. 220– 223, 2012.
- [12] G. Demazeau, “Solvothermal Reactions: an original route for the synthesis of novel Materials”, *Journal of Materials Science*, Vol. 43, pp. 2104-2114, 2008.
- [13] N. Hwang, J. Jung & D. Lee, “Thermodynamics and Kinetics in the Synthesis of Monodisperse Nanoparticles”, licensee InTech, 2012.
- [14] Y. Chen, X. Shi, B. Han, H. Qin, Z. Li, Y. Lu, J. Wang & Y. Kong, “The Complete Control for the Nanosize of Spherical MCM-41”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 12, pp.1–11, 2012.
- [15] H. Du, L. Jiao, Q. Wang, L. Guo, Y. Wang & H. Yuan, “Facile carbonaceous microspheres

۲- پی نوشت

- [1] Read
 [2] Resorcinol Formaldehyde
 [3] Coordination
 [4] Lu
 [5] Li
 [6] Aromatic
 [7] Critical Micelle Concentration
 [8] Solid Electrolyte Interface