

## سنتز میکروکره‌های کامپوزیتی Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C با تغییر در پارامترهای ساخت و بررسی خواص الکتروشیمیایی آنها

امیر حسین اسراری<sup>\*</sup>، بهروز شایق بروجنی<sup>۲</sup>، حمید صفرزاده<sup>۱</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۲۰، ش.ص ۵۹-۷۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۲/۲۴)

### چکیده

در این پژوهش میکروکره‌های Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C با استفاده از روش سولوترمال به صورت یک مرحله‌ای برای اولین بار تهیه شد. از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) جهت مشخصه یابی محصولات سنتز شده مورد استفاده قرار گرفت. تعیین مقدار کربن در کامپوزیت با استفاده از آنالیز حرارتی (TGA) انجام شد. نتایج نشان می‌دهد، کربن در کامپوزیت به صورت آمورف است و تنها پیک پراش Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> را در الگوی XRD می‌توان مشاهده نمود. اندازه بلورک‌های Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با استفاده از روش ویلیامسون-هال برابر ۳۶ نانومتر محاسبه شد. محتوای کربن در کامپوزیت برابر ۶۳ درصد وزنی محاسبه گردید. تصاویر حاصل از SEM نشان می‌دهد که سطح کره‌های تولید شده نسبتاً صاف و میانگین قطر آنها در حدود ۲ میکرون می‌باشد. اندازه و مورفولوژی کره‌های کربنی می‌تواند با تغییر در شرایط واکنش سولوترمال کنترل شود و در محدوده ۰/۷ تا ۳/۵ میکرون تغییر کند. نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در محلول KOH برای میکروکره‌های Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C دلالت بر رفتار خوب خازنی این ماده دارد. بهبود خواص الکتروشیمیایی Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C نسبت به نانوذرات Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، به وجود کربن در کامپوزیت نسبت داده شد.

واژه‌های کلیدی: الکتروشیمیایی، سولوترمال، کربن، میکروکره، Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>۱</sup> - مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

<sup>۲</sup> - استادیار، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران

\*-نویسنده مسئول مقاله: Asrari\_Amir@yahoo.com

## پیشگفتار

نانو اکسیدهای عناصر واسطه، جایگاه ویژه‌ای در بین محققین به عنوان مواد اصلی ساخت الکتروود در باتری‌های لیتیومی به دست آورده‌اند [۱]. الکتروودهای ساخته شده از این اکسیدها، نشان می‌دهد که این مواد دارای ظرفیت الکتروشیمیایی بیش از ۷۰۰ میلی آمپر بر گرم می‌باشند که حاکی از ظرفیت الکتروشیمیایی بالای این نانو اکسیدها می‌باشد [۲]؛ اما استفاده از این مواد مشکلاتی را به همراه داشته است. دلیل اصلی تجاری نشدن الکتروودهای ساخته شده با این نانو اکسیدها، تغییر حجمی است که در نتیجه تجمع ذرات نانومتری و به اصطلاح آلیاژی شدن این ذرات با زمینه لیتیوم است [۳]. تغییرات مکرر حجم در طول فرآیند شارژ و دشارژ، سبب فرسودگی و از هم پاشیدگی الکتروود می‌شود، این اتفاق موجب کاهش کارایی و بهره‌وری الکتروود در سیکل‌های شارژ و دشارژ خواهد شد [۴]. به منظور افزایش راندمان الکتروود تاکنون پیشنهادهایی ارائه شده است. یکی از این موارد، افزودن موادی چون K<sub>2</sub>S و LOH به الکتروود است که باعث جذب بیش‌تر یون لیتیوم به الکتروود و افزایش بهره‌وری می‌شود [۵]. راه حل ارائه شده تأثیری روی طول عمر الکتروود ندارد و تنها راندمان الکتروود را ارتقا داده است. راه حل دیگری که موجب افزایش همزمان ثبات ساختاری و راندمان الکتروود می‌شود، کامپوزیت کردن نانو اکسیدها با کربن و تولید کامپوزیتی در ابعاد میکرون است [۶ و ۴]. در میکرو کامپوزیت تهیه شده نانو ذرات اکسیدی توسط کربن احاطه و در جای خود ثابت می‌شوند. حضور کربن در کامپوزیت علاوه بر افزایش رسانایی الکتروود، به عنوان یک عامل باز دارنده برای تجمع نانو ذرات و آلیاژی شدن می‌باشد. نتایج نشان داده است، کربن باعث افزایش ثبات ساختاری این نانو اکسیدها در طول سیکل‌های کاری شده است [۳-۶]. از طرفی یکی از فاکتورهای مهم در توانایی انجام سیکل‌های کاری الکتروود، ماهیت و رفتار الکتروشیمیایی فصل مشترک الکتروود و الکتروولیت می‌باشد. فصل مشترک (SEI<sup>۱</sup>) در اولین دشارژ به وجود می‌آید و همانند یک ژل پلیمری می‌باشد. SEI هدایت الکتریکی نسبتاً کمی دارد و به مرور باعث برگشت

ناپذیری واکنش‌ها می‌شود. علت تهیه کامپوزیت در ابعاد میکرون افزایش ظرفیت الکتروشیمیایی به دلیل SEI تشکیل شده کم‌تر در این مقیاس است. به عنوان مثال ظرفیت الکتروودهای ساخته شده از نانو کامپوزیت‌های Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C بعد از ۲۰ سیکل کاری ظرفیت ۸۲۶ میلی آمپر بر گرم اندازه گیری شده است [۷]، در حالی الکتروود ساخته شده از میکرو کامپوزیت مذکور بعد از ۳۰ سیکل کاری، ظرفیتی معادل ۸۸۹ میلی‌آمپر بر گرم دارد [۳].

مهم‌ترین دلیل سنتز میکرو کامپوزیت با مورفولوژی کروی، کاهش منطقه SEI به دلیل کم‌ترین نسبت سطح به حجم در این مورفولوژی است [۸]. در صورت تحقق این دو موضوع یعنی کامپوزیت شدن نانو ذرات اکسیدی با کربن و تشکیل مورفولوژی کروی، کامپوزیت مذکور می‌تواند جایگزین امیدوار کننده‌ای به جای الکتروودهای کنونی (کربن و نیکل هیدرید) در باتری‌های یون لیتیوم باشد [۴].

فرایند سولوترمال به عنوان یکی از روش‌های پیش‌تاز به منظور تهیه میکرو و نانو ذرات اکسیدی با مورفولوژی‌های مختلف استفاده می‌شود [۹-۱۲]. در فرایند سولوترمال با کنترل متغیرهای چون دما و pH می‌توان مورفولوژی ماده را تغییر داد [۹]. تا به امروز کامپوزیت‌های Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C [۳]، NiO-C [۱۳]، MnO-C [۶]، CoO-C [۱۴]، TiO-C [۱۵] و SnO<sub>2</sub>/C [۱۶] با موفقیت توسط روش سولوترمال تهیه شده است. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> نیز یکی دیگر از اکسیدهای عناصر واسطه می‌باشد که اخیراً توجه محققین را به خود جلب کرده است. تاکنون کامپوزیت Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C توسط روش‌هایی همچون آلیاژی‌سازی مکانیکی [۱۷]، قالب کربن [۱۸] و سنتز دو مرحله‌ای نانو ذرات Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و کلسینه شدن در فورفوریل الکل [۱۹] تهیه شده است. در روش‌های مذکور به جز قالب کربن که تا حدودی مورفولوژی به کروی شباهت داشت، در مابقی، مورفولوژی کلوخه‌ای (آگلومراسیون) مشاهده شد. تحقیق حاضر در نظر دارد، با استفاده از روش سولوترمال کامپوزیت Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C را به صورت یک مرحله‌ای و با مورفولوژی کروی تهیه نماید.

<sup>1</sup> - Solid Electrolyte Interphase

## مواد و روش‌ها

در این تحقیق کلرید کروم شش آبه ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، گلوکز ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )، اتانول ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) و سدیم هیدروکسید ( $\text{NaOH}$ ) همگی ساخت شرکت مرک آلمان، مهم‌ترین مواد مصرفی می باشد.

## سنتر میکروکوره $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$

به منظور مطالعه اثر متغیرهایی همچون دما، pH و غلظت کلرید کروم بر مورفولوژی محصولات، آزمایش‌هایی مطابق جدول ۱ طراحی شد. جهت سنتز میکروکوره‌های  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$  از نمک کلرید کروم به عنوان پیش ماده اکسید کروم، گلوکز به عنوان پیش ماده کربن و از اتانول به عنوان حلال استفاده شد.

روند سنتز میکرو کامپوزیت  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$  بدین صورت بود که ابتدا مقدار  $0/0075$  مول ( $1/2$  گرم) کلرید کروم به  $160$  میلی لیتر اتانول اضافه شد و دمای محلول به  $40$  درجه سانتی گراد رسید. دما باعث انحلال تمامی کلرید کروم در اتانول می‌شود. در مرحله بعد  $0/0088$  مول گلوکز ( $1/6$  گرم) در  $2$  سی سی آب یونیزه حل و به محلول بالا اضافه شد. pH محلول در این مرحله برابر  $1/9$  اندازه گیری شد. سپس محلول به ظرف تفلون اتوکلاوی از جنس فولاد زنگ نزن منتقل و درب اتوکلاو به طور کامل بسته و سیستم با محیط ایزوله شد. محلول در اتوکلاو به مدت  $25$  ساعت در دمای  $190$  درجه سانتی‌گراد نگهداری و در انتها به آرامی تا دمای اتاق سرد شد. محصولات به صورت رسوب‌های سیاه رنگ در ته ظرف مشاهده شد. محصولات چندین مرتبه با اتانول شستشو و سانتریفیوژ شدند. در انتها در دمای  $50$  درجه سانتی‌گراد به مدت  $10$  ساعت در خشک کن نگهداری شدند. به منظور بررسی تغییرات کریستالی در اثر حرارت‌دهی، محصولات واکنش سولوترمال در دمای  $800$  درجه سانتی‌گراد در نرخ گرمادهی  $10$  درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به مدت  $2$  ساعت در اتمسفر غنی آرگون، در کوره تیویی عملیات حرارتی شدند.

همان‌گونه که از نوع معادله مشخص است اگر داده‌های مربوط به  $\beta \cos \theta$  بر حسب  $\sin \theta$  برای تمامی پیک‌ها در الگوی پراش اشعه ایکس در زوایای مختلف،

رسم شود، باید روی یک خط راست واقع شوند که از روی شیب آن می‌توان کرنش و از روی عرض از مبدا آن می‌توان اندازه بلورک را تعیین نمود. چنین خطی به نمودار ویلیامسون-هال<sup>۱</sup> موسوم است. همچنین به منظور مطالعه و ارزیابی تغییرات وزن در طی حرارت‌دهی، از دستگاه TGA 401 استفاده شد. از این رو محصولات به دست آمده از فرایند سولوترمال در نرخ گرمادهی  $10$  درجه سانتی‌گراد بر دقیقه، در اتمسفر هوا (جهت واکنش کربن با اکسیژن و سوختن) تا دمای  $800$  سانتی‌گراد، حرارت‌دهی شدند. مورفولوژی محصولات نیز توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی ( $\text{SEM}^2$ ) مدل LEO-VP435 بررسی شد.

به منظور بررسی تاثیر کامپوزیت کردن نانوذرات  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  با کربن بر خواص الکتروشیمیایی، دو نوع مختلف الکتروود جهت آزمون امپدانس الکتروشیمیایی ساخته شد. نوع اول الکتروودها حاوی  $70$  درصد وزنی میکروکوره‌های آنیل شده  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$  (مابقی  $20$  درصد وزنی گرافیت و  $10$  درصد وزنی پارافین) نوع دوم الکتروودها حاوی  $70$  درصد وزنی نانو ذرات  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (مابقی  $20$  درصد وزنی گرافیت و  $10$  درصد وزنی پارافین) بود. برای مطالعه رفتار الکتروشیمیایی از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در محلول  $6$  مولار  $\text{KOH}$  [۱۹] استفاده شد. به منظور اطمینان از ترشوندگی کامل مواد الکتروودها با الکتروولیت، الکتروودها  $10$  ساعت قبل از انجام آزمون در الکتروولیت  $\text{KOH}$  قرار گرفتند. سلول ساخته شده برای انجام آزمون امپدانس الکتروشیمیایی بر اساس سیستم سه الکتروودی ساخته شد.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  به عنوان الکتروود مرجع، الکتروودهای ساخته شده از محصولات واکنش سولوترمال به عنوان الکتروود کاری و از پلاتین به عنوان الکتروود کمکی استفاده شد. فرکانس مورد مطالعه از  $0/1$  تا  $100000$  هرتز و سرعت اسکن  $10$  میلی ولت بر ثانیه انتخاب شد. آزمون در دمای  $20$  درجه سانتی‌گراد و با استفاده از دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات مدل PARSTAT-2273 انجام شد.

<sup>1</sup> - Williamson-Hall

<sup>2</sup> - Scanning Electron Microscopy

جدول ۱- شرایط محلول‌های آماده سازی شده برای بررسی اثر متغیرهای واکنش سولوترمال

کد محلول	دما (°C)	زمان (h)	pH محلول	غلظت کلرید کروم (g/L)
A	۱۹۰	۲۵	۲	۱۳
B	۲۱۰	۲۵	۲	۱۳
C	۱۹۰	۲۵	۳	۱۳
D	۱۹۰	۲۵	۲	۱۶

## نتایج و بحث

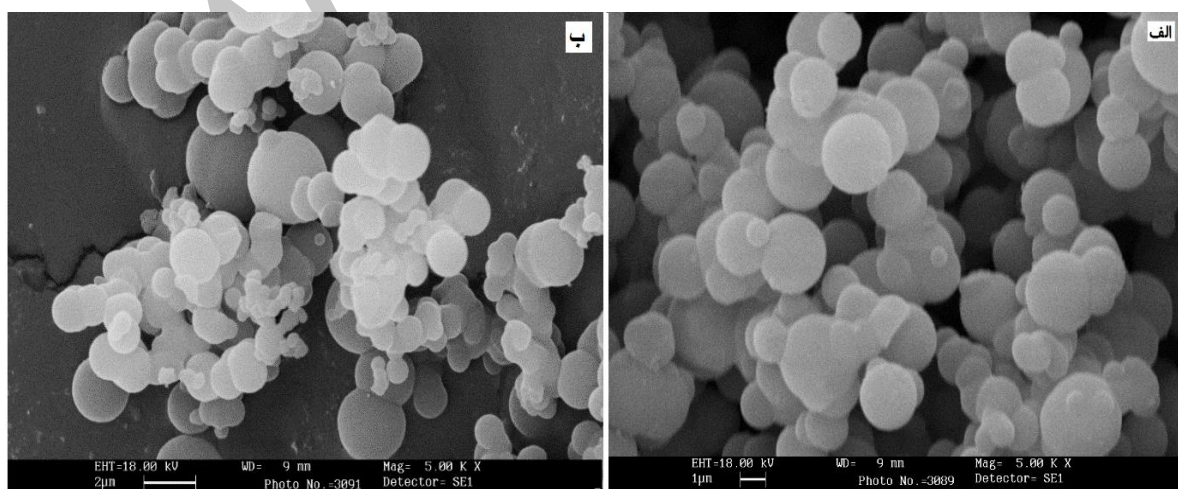
### بررسی اثر متغیرهای واکنش سولوترمال روی مورفولوژی محصولات

بررسی‌ها نشان داد محصولی در زیر دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد سنتز نمی‌شود که با نتایج به دست آمده از پژوهش‌های قبلی، در ارتباط با سایر میکروکامپوزیت‌های اکسید عناصر واسطه با کربن مطابقت دارد [۲۰].

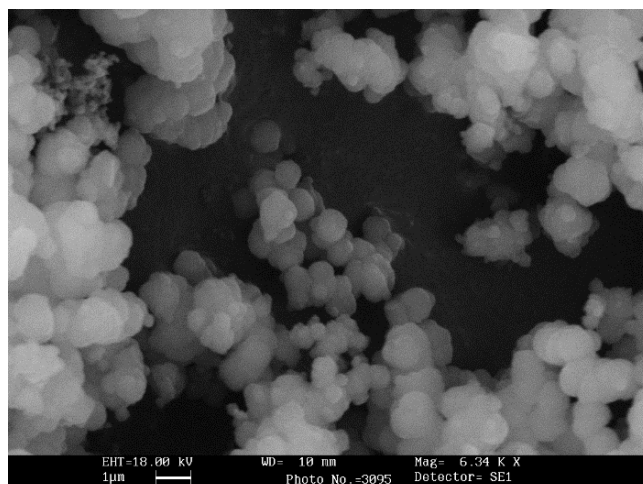
شکل ۱ تصویر SEM از محصولات به دست آمده در دو دمای ۱۹۰ و ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. با افزایش دمای واکنش سولوترمال از ۱۹۰ به ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد همزمان دو اتفاق در مورفولوژی محصولات مشاهده می‌شود. ابتدا، افزایش دما تا حدودی باعث رشد میکروکره‌ها شده است. دوم، دمای بالا شرایط لازم برای هسته‌گذاری و رشد کره‌های جدید بر سطح میکروکره‌ها را فراهم نموده است [۲۱] و باعث تشکیل کره‌های

کوچک در کنار کره‌های بزرگ‌تر شده است. به عبارت دیگر یک همپوشانی بین میکروکره‌ها به وجود آمده است. مشخص شد در صورت عدم حضور پیش ماده نمک کلرید کروم هیچ محصولی از محلول گلوکز و اتانول تولید نمی‌شود. کیاو [۲۰] نشان داد، برای داشتن مورفولوژی کروی شرایط واکنش باید به نحوی باشد که pH کم و زیر ۲ باشد.

شکل ۲ تصویر محصول تهیه شده در pH=۳ را نشان می‌دهد. افزایش pH از طریق اضافه کردن هیدروکسید سدیم به محلول واکنش انجام پذیرفت. همان‌گونه که از شکل ۲ مشخص است، مورفولوژی کامپوزیت از حالت کروی خارج و ذرات به یکدیگر چسبیده‌اند.



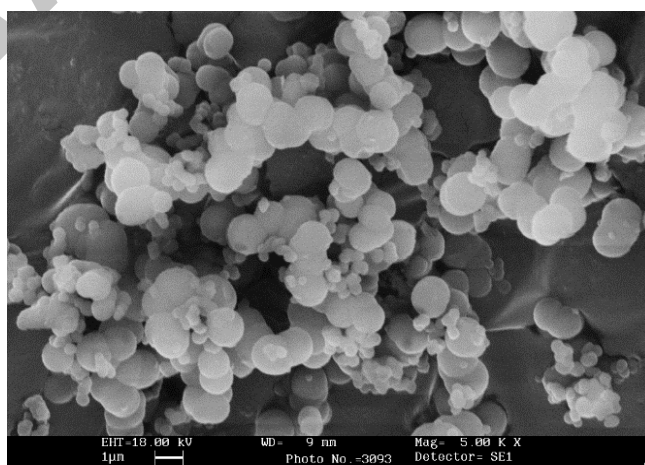
شکل ۱- تصاویر SEM از محصولات به دست آمده از واکنش سولوترمال در دمای: الف) ۱۹۰ °C، ب) ۲۱۰ °C



شکل ۲- تصویر SEM از میکروکامپوزیت سنتز شده در pH=۳

نتایج نشان داد، غلظت نمک کلرید کروم (پیش ماده اکسید کروم) نیز در مورفولوژی محصولات اثر گذار بوده است. شکل ۳ تصویر SEM از محصولات تهیه شده در غلظت ۱۶ گرم بر لیتر کلرید کروم را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۳، افزایش غلظت یون‌های  $Cr^{3+}$  باعث تشکیل کره‌های کوچک بر روی کره‌های بزرگتر شده است. لی [۲۲] نشان داد، افزایش غلظت نمک کلریدی منجر به ته نشینی رجنس‌ها می‌شود. لذا کره‌هایی با اندازه‌های متفاوت مشاهده می‌شود.

می‌توان گفت pH محلول واکنش سولوترمال، وابسته به غلظت گروه‌های  $OH^-$  می‌باشد. هنگامی که محلول واکنش در pH=۲ قرار دارد، تعداد گروه‌های  $OH^-$  متصل به کمپلکس، با مرکزیت  $Cr^{3+}$  کم است. با اضافه شدن هیدروکسید سدیم، تعداد گروه‌های  $OH^-$  متصل به کمپلکس بیشتر می‌شود، لذا تعداد اتصالات بین شبکه‌های  $Cr-OH$  بیشتر تر و ذرات  $Cr(OH)_3$  بیشتری به وجود می‌آید. به عبارت دیگر افزایش pH موجب افزایش سرعت تشکیل  $Cr(OH)_3$  نسبت به سرعت پلیمریزاسیون گلوکز می‌شود. هیدروکسیدهای به وجود آمده همانند چسبی کامپوزیت تشکیل شده را به یکدیگر اتصال می‌دهند [۲۰].



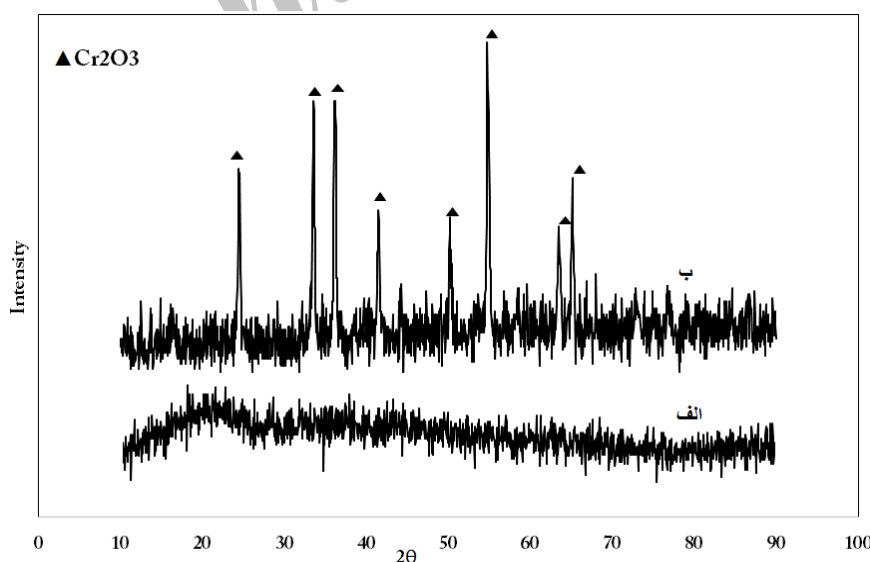
شکل ۳- تصویر SEM از محصولات سنتز شده در غلظت ۱۶ گرم در لیتر کلرید کروم

۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، باعث تبلور قابل توجهی در بافت کریستالی آن‌ها شده است. پیک‌های پراش مشخصی در زوایای  $24/484^\circ$ ،  $36/181^\circ$ ،  $33/584^\circ$ ،  $41/463^\circ$ ،  $50/199^\circ$ ،  $54/829^\circ$ ،  $63/421^\circ$  و  $65/078^\circ$  درجه، در شکل ۴- (ب) مشخص می‌باشد که به ترتیب مربوط به صفحات (۰۱۲)، (۱۱۰)، (۱۰۴)، (۱۱۳)، (۰۲۴)، (۱۱۶)، (۲۱۴) و (۳۰۰) شبکه رومبوئدرال Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> است (کد JCPDS شماره ۱۴۷۹-۳۸) [۲۴]. پیک پراش مشخصی برای کربن در هر دو حالت قبل و بعد از عملیات حرارتی مشاهده نشد.

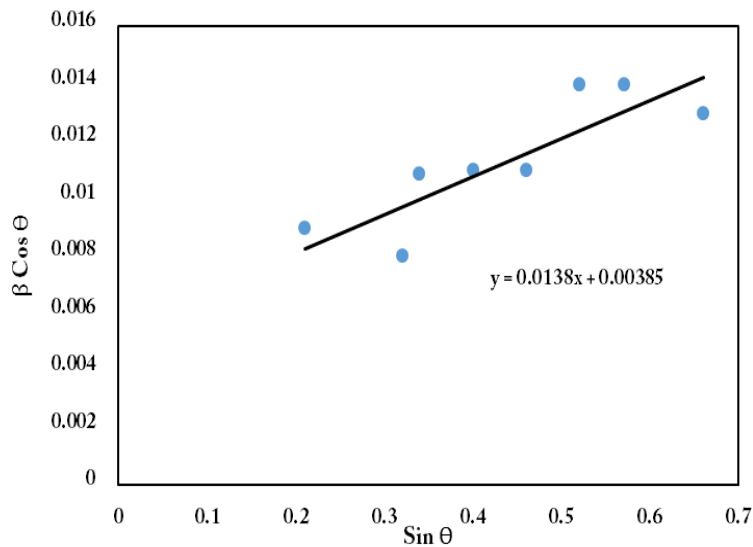
این نتایج مشابه نتایج کیاو و هانگ است [۳ و ۲۵]. لی و همکاران [۲۶] نشان داد، کربن کلوئیدی که از تجزیه گلوکز به‌وجود می‌آید، همواره در حین آنیل آمورف باقی می‌ماند؛ زیرا دمای متبلور کردن آن بسیار بالاتر از ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و در حدود ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. با محاسبه  $\beta$  و همچنین  $\theta$ ،  $\sin \theta$ ،  $\cos \theta$  و داشتن  $\lambda$  و ثابت  $A$  که معمولاً یک فرض می‌شود، نمودار ویلیامسون-هال به‌صورت شکل ۵ به‌دست می‌آید.

با توجه به بررسی‌های انجام شده توسط SEM، سنتز ذراتی با مورفولوژی کروی و اندازه نسبتاً یکنواخت تحت شرایط ذکر شده در محلول با کد A، (نشان داده شده در جدول ۱) به دست می‌آید. لذا در ادامه به مشخصه‌یابی محصولات تهیه شده تحت شرایط کد A پرداخته می‌شود. با توجه به شکل ۱- (الف) اندازه میکروکره‌ها نسبتاً یکنواخت و میانگین قطر آن‌ها برابر ۲ میکرون محاسبه شد. اندازه میکروکره‌ها در تحقیق حاضر نسبت به روش قالب کربن [۱۸] (۵/۰ میکرون) و آلیاژ سازی مکانیکی [۱۷] (زیر ۱ میکرون) بزرگ‌تر است. همچنین سطح میکروکره‌ها نسبت به پژوهش‌های قبلی صاف و یکنواخت‌تر است.

شکل ۴ الگوی پراش اشعه ایکس محصولات سنتز شده، در دو حالت قبل و بعد از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. در شکل ۴- (الف) ماهیت آمورف محصولات واکنش سولوترمال مشخص می‌شود که مشابه نتایج پژوهش‌های گذشته در ارتباط با میکروکامپوزیت ذرات اکسیدی با کربن است [۳-۶ و ۲۳]. با توجه به شکل ۴- (ب) حرارت دادن محصولات در اتمسفر آرگون در دمای

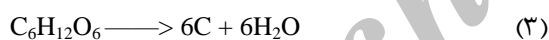
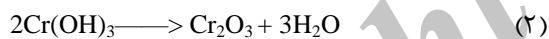


شکل ۴- الگوی XRD محصولات سنتز شده تحت شرایط سولوترمال: (الف) قبل از عملیات حرارتی و (ب) بعد از عملیات حرارتی



شکل ۵- نمودار ویلیامسون- هال مربوط به محصولات عملیات حرارتی شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد در اتمسفر آرگون

حلال باقیمانده باشد [۳ و ۶]. در مرحله دوم کاهش وزن شدیدی در محدوده ۳۰۰ تا ۳۹۰ درجه سانتی گراد اتفاق می‌افتد. مقدار وزن از دست رفته در این مرحله برابر ۱۰/۵ درصد می‌باشد. دلیل آن مطابق واکنش‌های ۲ و ۳ تبدیل هیدروکسید کروم به اکسید کروم به همراه آب و تبخیر آب ملکولی باقیمانده در حین فرآیند آب‌دهی گلوکز می‌باشد [۳ و ۶].



مرحله سوم از محدوده ۳۹۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد است که به اکسیداسیون کربن موجود در کامپوزیت نسبت داده شد. کیاو در بررسی منحنی TGA میکروکره‌های  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ ،  $\text{MnO-C}$  و  $\text{CoO/C}$  به این نتیجه رسید که کاهش وزن در مرحله سوم مربوط به اکسیداسیون کربن آمورف می‌باشد [۳، ۶ و ۲۷]. کاهش وزن در این مرحله برابر ۳۷ درصد می‌باشد.

جهت تعیین اندازه بلورک و مقدار کرنش با استفاده از منحنی ویلیامسون-هال شکل ۵ و رابطه ۱، طبق روش زیر عمل می‌شود:

$$y = 0.0138x + 0.00385$$

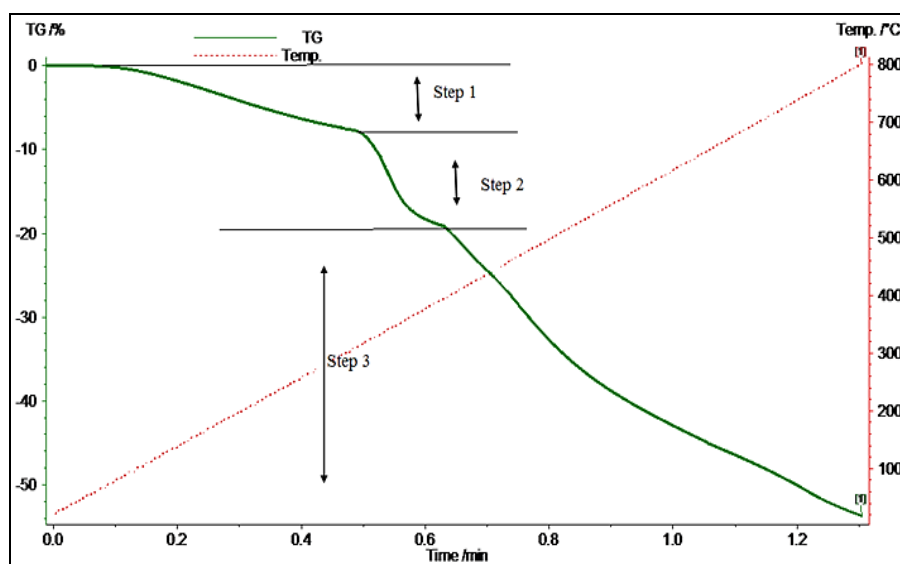
$$E_q(1) \rightarrow 0.00385 = \frac{0.9\lambda}{D} \rightarrow 0.00385 = \frac{0.9 \times 0.154}{D}$$

$$\rightarrow D = 36\text{nm}$$

$$E_q(1) \rightarrow 0.0138 = 2\varepsilon \rightarrow \varepsilon = 0.0069$$

با توجه به محاسبات انجام شده اندازه بلورک‌های اکسید کروم برابر  $36 \pm 1$  و مقدار کرنش برابر ۰/۰۰۶۹ محاسبه شد.

شکل ۶ منحنی تغییرات وزنی محصولات به دست آمده از فرآیند سولوترمال را در اثر حرارت‌دهی تا دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که کاهش وزن در سه مرحله اتفاق افتاده است. مرحله نخست در محدوده ۵۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد است. وزن از دست رفته در این مرحله حدود ۹ درصد می‌باشد که می‌تواند به دلیل بخار و خارج شدن آب جذب شده و



شکل ۶- منحنی آنالیز حرارتی محصولات سنتز شده تحت شرایط سولوترمال، از دمای محیط تا دمای ۸۰۰°C

دلیل کروی شدن میکروکامپوزیت سنتز شده تحت شرایط بهینه را می‌توان بدین صورت بیان کرد: واکنش‌های شیمیایی همیشه در طول مسیر واکنش به سمتی حرکت می‌کنند که منجر به کاهش انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ) و انرژی آزاد حجمی شوند [۲۹-۳۱]. تشکیل میکروکره‌ها باید تحت سلطه  $\Delta G$  باشد. از طرفی مولکول‌ها تنش‌های سطحی خود را با تشکیل مورفولوژی کروی برای کاهش انرژی آزاد سطح، به حداقل می‌رسانند. در حقیقت یک رقابت بین انرژی آزاد سطح ( $F$ ) و انرژی آزاد گیبس در تشکیل شکل نهایی کامپوزیت وجود دارد. هنگامی که اندازه ذره کوچک است، انرژی آزاد سطح مکانیسم غالب در تعیین شکل ذره می‌باشد و با تشکیل مورفولوژی کروی، به دلیل کم‌ترین نسبت سطح به حجم، انرژی خود را به حداقل می‌رساند [۳۲]. رفته رفته با افزایش اندازه کره‌ها انرژی آزاد سطح سهم کمتری را در مورفولوژی ماده به اشتراک می‌گذارد. از طرفی لازم به توضیح است که با کنترل متغیرهایی همانند دما، غلظت پیش ماده و pH سهم هر کدام از این دو عامل یعنی  $\Delta G$  و  $F$  را می‌توان تغییر داد.

به منظور بررسی اثر کامپوزیت شدن نانوذرات اکسید کروم با آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی از لحاظ پاسخ فرکانسی در الکترولیت ۶ مولار KOH انجام شد. شکل ۸ منحنی نایکوئیست برای الکترودهای

محاسبه محتوای کربن در کامپوزیت به کمک نمودار TGA<sup>۱</sup> و اکسیداسیون کامل کربن انجام شد. روش محاسبه به این صورت بود که ۱ گرم از محصولات سنتز شده از واکنش سولوترمال در کوره با اتمسفر هوا در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت حرارت‌دهی شد. سپس وزن نمونه‌ها دوباره اندازه‌گیری شد، با کسر افت وزن ناشی از مرحله اول و دوم آزمون TGA (کاهش وزن ناشی از تبخیر آب و تبدیل هیدرواکسید به اکسید کروم)، مقدار کربن موجود در کامپوزیت برابر ۶۳ درصد، محاسبه شد. شکل ۷ تصویر SEM میکروکره‌های Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C را بعد از عملیات حرارتی در اتمسفر آرگون نشان می‌دهد. اندازه کره‌ها تغییری نکرده است. به نظر می‌رسد، سطح مقداری خشن‌تر شده است که می‌تواند ناشی از خروج بخار آب در حین حرارت‌دهی در کوره باشد.

ثابت شده است، نانو ذرات اکسیدی به روش سولوترمال به صورت کاملاً همگن در زمینه کربن قرار می‌گیرد [۲۸]. کیاوا نشان داد، در واکنش سولوترمال در حضور اتانول و گلوکز، نانو ذرات اکسیدی به صورت همگن در زمینه کربن گنجانده می‌شوند. دلیل این اتفاق سرعت برابر پلیمرزاسیون گلوکز و تشکیل نانوذرات اکسیدی در حلال اتانول می‌باشد [۶۳].

<sup>۱</sup> -Thermogravimetric Analysis



مشخص می‌شود که الکتروُد حاوی میکروکره‌های  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$  دارای یک محدوده فرکانس خوب جهت جای دادن حداکثر یون‌های الکتروولیت در خود است. این ویژگی‌ها نشانه یک خازن ایده‌آل می‌باشد [۳۳ و ۱۹]. علاوه بر این درجه فاز با افزایش فرکانس کاهش می‌یابد که نشانه کاهش خواص خازنی الکترودها با افزایش فرکانس می‌باشد. در کل بهبود خواص خازنی الکتروُد حاوی  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$  به کامپوزیت کردن نانو ذرات  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  با کربن و منافذ ایجاد شده در اثر سطح کره‌ها در اثر عملیات حرارتی نسبت داده شد. از طرفی کروی بودن میکروکامپوزیت، تشکیل منطقه SEI را به حداقل می‌رساند. همچنین کربن هدایت الکتریکی که در اثر تشکیل منطقه SEI کاهش پیدا کرده است، افزایش می‌دهد که در بهبود خواص الکتروشیمیایی بسیار تاثیرگذار است. پاسخ فرکانسی الکتروُد حاوی میکروکره‌های  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$  یک رفتار امیدوار کننده‌ای برای تهیه ابرخازن‌ها از این مواد نشان داد.

### نتیجه گیری

در این تحقیق میکروکره‌های کامپوزیتی  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$  با استفاده از روش سولوترمال تهیه شد و نتایج زیر به دست آمد:

۱- از آنالیز پراش پرتو ایکس می‌توان پیک‌های ذرات  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  را به خوبی مشاهده کرد. همچنین کربن در میکروکامپوزیت قبل و بعد از عملیات حرارتی، آمورف می‌باشد.

۲- از منحنی TGA و اکسیداسیون کامل کربن، محتوای کربن موجود در کامپوزیت برابر ۶۳ درصد وزنی محاسبه شد.

۳- از تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، کروی بودن مورفولوژی و سطح صاف میکروکامپوزیت تایید شد.

۴- با افزایش دما از ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد به بالا، شرایط برای تشکیل هسته و رشد میکروکره‌های جدید فراهم می‌شود؛ اما ذرات با اندازه‌های متفاوت ایجاد می‌گردد.

۵- افزایش pH محلول، باعث افزایش غلظت یون‌های  $\text{OH}^-$  شده و به طبع آن موجب افزایش غلظت  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  می‌شود و ذرات  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  همانند چسبی

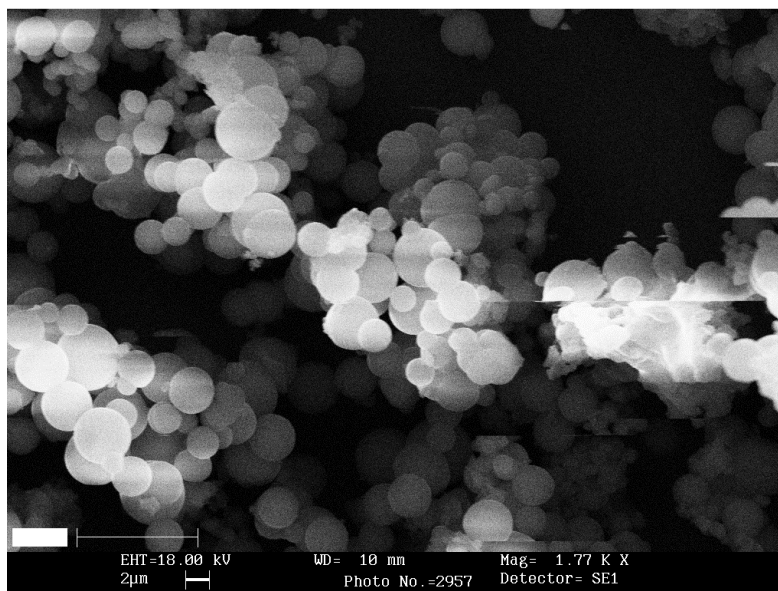
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  را در الکتروولیت KOH نشان می‌دهد. بهبود پاسخ فرکانسی هدف بزرگی در زمینه الکتروشیمی حالت جامد به شمار می‌رود. مقاومت سری معادل یک فاکتور کلیدی می‌باشد که پاسخ فرکانسی و قدرت ابرخازن‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. مقاومت سری معادل را می‌توان با مقاومت انتقال بار از مواد الکتروُد، مقاومت الکترونیکی مواد الکتروُد و رسانایی یونی الکتروولیت تعیین نمود. لذا پاسخ فرکانسی الکترودها با استفاده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱ تا ۱۰۰۰۰۰ هرتز، بررسی شد. با توجه به شکل ۸ یک کمان کوچک در محور حقیقی مشخص می‌باشد که نشان دهنده ماهیت متخلخل الکتروُد  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$  که با یون‌های الکتروولیت اشباع شده است [۳۳]. افزایش با شیب ثابت (علامت پیکان در شکل [۳۳]؟؟؟؟) در امپدانس در بخش موهومی، نشان می‌دهد که در فرکانس‌های پایین الکتروُد  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$  ویژگی‌های خازنی را به نمایش می‌گذارد که توسط واکنش‌های فارادیک کروم بین حالت‌های اکسیداسیون مختلف اداره می‌شود [۳۳]. اولاً [۱۹] و ژاوا [۳۴] گزارش کردند کمان ایجاد شده در محور حقیقی نشانه مقاومت انتقال بار و خط مستقیم در بخش موهومی نشانه رفتار خازنی به الکتروُد می‌باشد و صورت وجود کربن در کامپوزیت این رفتار آشکارتر خواهد شد. با توجه به مطالب گفته شده الکتروُد  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$  خواصی مشابه به آندهای ساخته شده از دیگر عناصر اکسیدی در پژوهش‌های گذشته دارد [۳۴ و ۳۵].

شکل ۹ منحنی بد برای الکترودهای ساخته شده از  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$  را در الکتروولیت KOH نشان می‌دهد. در یک قاعده کلی زمانی که منافذ و خلل و فرج بزرگ باشد T یون‌ها راحت‌تر در فرکانس‌های بالادر سطح فعال مواد داخل الکتروُد نفوذ می‌کنند؛ اما زمانی که منافذ کوچک باشد، تنها در فرکانس‌های پایین یون‌ها قادر به نفوذ خواهند بود. با توجه به شکل ۹ و مقایسه دو الکتروُد

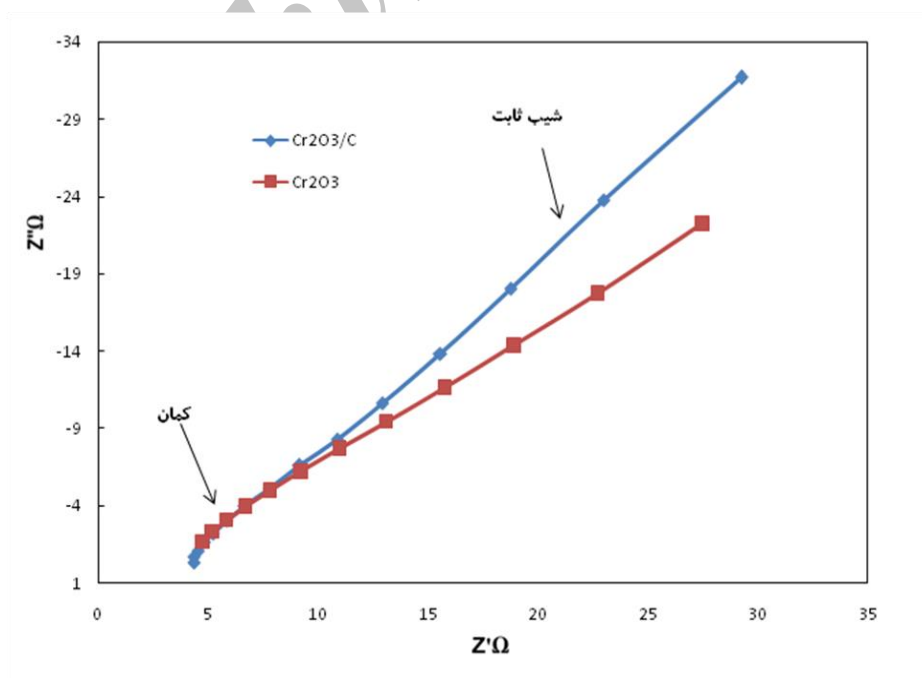
فرکانسی این الکتروود مشابه پاسخ فرکانسی ابرخازن‌ها می‌باشد.

میکروکره‌های در حال رشد را به یکدیگر اتصال می‌دهند و مورفولوژی به سمت آگلومره شدن پیش می‌رود.

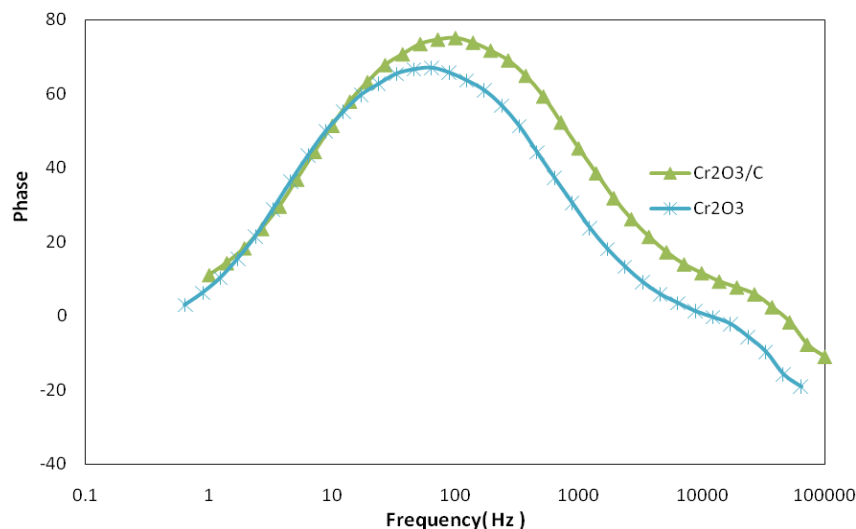
نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی از الکتروود حاوی Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C در محلول ۶ مولار KOH نشان داد، پاسخ



شکل ۷- تصویر SEM از میکروکره‌های کامپوزیتی Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C عملیات حرارتی شده در دمای ۸۰۰ °C در اتمسفر آرگون



شکل ۸- منحنی نایکوئیست برای الکتروودهای Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C در پتانسیل ۳ ولت در الکتروولیت ۶ مولار KOH.



شکل ۹- منحنی بد برای الکترودهای ساخته شده از  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$  در الکترولیت ۶ مولار  $\text{KOH}$

#### References:

- 1- P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon, "Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries", *Nature*, Vol. 407, Pp. 496-499, 2000.
- 2- K. Anandan, V.Rajendran, "Morphological and size effects of NiO nanoparticles via solvothermal process and their optical properties", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 14, Pp. 43-47.
- 3- H. Qiao, Q. Luo, J. Fu, J. Li, D. Kumar, "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.
- 4- 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.
- 5- B. T. Hang, D. H. Thang, "Effect of additives on the electrochemical properties of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$  nanocomposite for Fe/air battery anode", *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 762, Pp. 59-65, 2016.
- 6- H. Qiao, D. Yao, Y. Cai, F. Huang, Q. Wei, "One-Pot Synthesis and Electrochemical Property of MnO/C Hybrid Microspheres", *Journal of Ionics*, Vol. 19, Pp. 995-600, 2013.
- 7- X. Chai, C. Shi, E. Liu, J. Li, N. Zhao, C. He, "Carbon-coated  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanocrystals with enhanced lithium storage capability", *Applied Surface Science*, Vol. 347, Pp. 178-185, 2015.
- 8- H. Li, M. Yu, F. Wang, P. Liu, Y. Liang, J. Xiao, C. Wang, Y. Tong, G. Yang, "Amorphous Nickel Hydroxide Nanospheres with Ultrahigh Capacitance and Energy Density as Electrochemical Pseudocapacitor Materials", *Chemistry*, Vol. 47, Pp. 6537-6539, 2008.
- 9- L. He, J. Li, Z. Feng, D. Sun, "Solvothermal synthesis and characterization of ceria with solid and hollow spherical and multilayered

- morphologies", *Applied Surface Science*, Vol. 322, Pp. 147-154, 2014.
- 10- J. Yu, L. Zhu, C. Fan, C. Zan, "Highly dispersed Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microspheres: Facile solvothermal synthesis and their application as Li-ion battery anodes", *Particuology*, Vol. 22, Pp. 89-94, 2015.
- 11- P. Peng, Z. Wen, Y. Liu, Y. Lu, M. Wu, "Synthesis and performance of apple-like tin oxide as anode for Li-ion batteries", *Solid State Ionics*, Vol. 262, Pp. 61-65, 2014.
- 12- J. Zhang, Y. Yao, T. Huang, A. Yu, "Uniform hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spheres prepared by template-free solvothermal method as anode material for lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, Vol. 78, Pp. 502-507, 2012.
- 13- H. Qiao, N. Wu, F. Huang, Y. Cai, Q. Wei, "Solvothermal synthesis of NiO/C hybrid microspheres as Li-intercalation electrode material", *Materials Letters*, Vol. 64, Pp. 1022-1024, 2010.
- 14- K. Wang, M. Zheng, X. Shi, Z. Lin, H. Wang, Y. Lu, "Glucose-ethanol-assisted synthesis of amorphous CoO@C core-shell composites for electrochemical capacitors electrode", *Chemical Engineering*, Vol. 266, Pp. 141-147, 2015.
- 15- S. Jiang, R. Wang, M. Pang, H. Wang, S. Zeng, "Assembling porous carbon-coated TiO<sub>2</sub>(B)/anatase nanosheets on reduced graphene oxide for high performance lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, Vol. 182, Pp. 406-415, 2015.
- 16- Y. Deng, C. Fang, G. Chen, "The developments of SnO<sub>2</sub>/graphene nanocomposites as anode materials for high performance lithium ion batteries: A review", *Power Sources*, Vol. 304, Pp. 81-101, 2016.
- 17- X. Zhao, Q. Zhuang, S. Xu, Y. Xu, Y. Shi, X. Zhang, "Investigation of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Electrochemical Society*, Vol. 162, Pp. 1156-1162, 2015.
- 18- L. Jiang, S. Xin, X. Wu, H. Li, Y. Guo, L. Wan, "Non-sacrificial template synthesis of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C hierarchical core/shell nanospheres and their application as anode materials in lithium-ion batteries", *Royal Society of Chemistry*, Vol. 20, Pp. 7565-7569, 2010.
- 19- S. Ullah, I. Ali Khan, M. Choucair, "A Novel Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Carbon Composite as a High Performance Pseudo-Capacitor Electrode Material", *Journal of Electrochimica Acta*, Vol. 171, Pp. 142-149, 2015.
- 20- H. Qiao, L. Xiao, Z. Zheng, H. Li, 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.
- 21- H. Du, L. Jiao, Q. Wang, L. Guo, Y. Wang, H. Yuan, "Facile Carbonaceous Microspheres Templated Synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Hollow Spheres and Their Electrochemical Performances in Supercapacitors", *Journal of Nano Res*, Vol. 6, Pp. 87-98, 2013.
- 22- M. Li, Y. Wang, C. Liu, H. Gao, W. Dong, "Iron oxide/carbon microsphere lithium-ion battery electrode with high capacity and good cycling stability", *Electrochimica Acta*, Vol. 67, pp. 187-193, 2007.
- 23- Q. Zhang, Z. Shi, Y. Deng, J. Zheng, G. Liu, G. Chen, "Hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C Spheres as Superior Lithium Storage Materials", *Journal of Power Sources*, Vol. 197, Pp. 305-309, 2013.

- ۲۴- م. خسروی، ب. لطفی، م. عرفانمنش، م. رضانی، "اعمال و مشخصه‌یابی پوشش‌های نانوساختار اکسید کروم پاشش حرارتی شده"، مجله مواد نوین، جلد پنجم، شماره ۲۰، ص ۱۶۵-۱۷۴، تابستان ۱۳۹۴.
- 25- X. H. Huang, J.P. Tu, C.Q. Zhang, J.Y. Xiang, "Net-structured NiO-C nanocomposite as Li-intercalation electrode material", *Electrochemistry Communications*, Vol. 9, Pp. 1180-1184, 2007.
- 26- H. Li, L. Ma, W. Chen, J. Wang, "Synthesis of MoS<sub>2</sub>/C nanocomposites by hydrothermal route used as Li-ion intercalation electrode materials", *Materials Letters*, Vol. 63, pp. 1363-1365, 2009.
- 27- J. Zheng, Z.Q Liu, X. S. Zhao, M. Lio, "One Step Solvothermal Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C Core Shell Nanoparticles with Tunable Size", *nanotechnology*, Vol. 23, Pp. 165601-165609, 2012.
- 28- H. Safarzadeh, R. Ebrahimi-Kahrizangi, M. Ghaderi, A. Saffar-Talouri, "Investigation of solvothermal synthesis and formation mechanism of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C microspheres", *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, Vol. 51, Pp. 313-317, 2015.
- 29- L. Wang, Y. Zhao, Q. Lai, Y. Hao, "Preparation of 3D Rose-Like NiO Complex Structure and Its Electrochemical Property", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 495, Pp. 82-87, 2010.
- 30- Q. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang, "Novel Spherical Microporous Carbon as Anode Material for Li-Ion Batteries", *Solid State Ionics*, Vols. 152-153, Pp. 43-50, 2002.
- 31- H. Du, L. Jiao, Q. Wang, L. Guo, Y. Wang, H. Yuan, "Facile Carbonaceous Microspheres Templated Synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Hollow Spheres and Their Electrochemical Performances in Supercapacitors", *Nano Research*, Vol. 6, Pp. 87-98, 2013.
- 32- Y. Chen, X. Shi, B. Han, H. Qin, Z. Li, Y. Lu, "The Complete Control for the Nanosize of Spherical MCM-41", *Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 12, Pp. 1-11, 2012.
- 33- Chunming Niu, Enid K. Sichel, Robert Hoch, David Moy, "High Power Electrochemical Capacitors Based on Carbon Nanotube Electrodes", *American Institute of Physics*, Vol. 70, Pp. 1480-1482, 1997.
- 34- X. Zhao, Q. Zhuang, S. Xu, Y. Xu, Y. Shi, X. Zhangb, "Investigation of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 162, Pp. 1156-1162, 2015.
- 35- H. Liu, D. Wexler, G. Wang, "One-Pot Facile Synthesis of Iron Oxide Nanowires as High Capacity Anode Materials for Lithium Ion Batteries", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 487, Pp. 24-27, 2009.