

## بررسی اثر پارامترهای زمان و مقدار نمک $TiCl_4$ بر مورفولوژی میکروکره‌های کامپوزیتی نانواکسید تیتانیوم/کربن سنتز شده به روش سولوترمال

علیرضا خطیبی<sup>۱\*</sup>، رضا ابراهیمی کهریزسنگی<sup>۱</sup> و مجید قشنگ<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

<sup>۲</sup>دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، اصفهان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۹۳/۲/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۹۳/۳/۲۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۹۳/۳/۲۹

**چکیده** سنتز تک مرحله‌ای میکروکره‌های  $TiO_2/C$  به روش سولوترمال و استفاده از تیتانیوم‌تتراکلرید و گلوکز به ترتیب به عنوان پیش‌ماده‌های تیتانیوم دی‌اکسید و کربن در حلال اتانول گزارش می‌شود. مورفولوژی و اندازه میکروکره‌ها متأثر از پارامترهای زمان و مقدار نمک  $TiCl_4$  مطالعه و شرایط بهینه جهت سنتز آن‌ها تعیین گردید. آنالیز فازی، بررسی ریزساختار و مورفولوژی نمونه‌ها با استفاده از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. در طیف پراش پرتوی ایکس تنها پیک‌های مربوط به فاز آناتاز  $TiO_2$  ظاهر شده که نشان دهنده این واقعیت است که کربن در ساختار این کامپوزیت آمورف می‌باشد. بر اساس نتایج بدست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی قطر میکروکره‌های سنتز شده بین ۱-۳ میکرون تعیین گردید. اندازه دانه‌های کریستالی تیتانیوم‌دی‌اکسید با استفاده از روش اصلاح شده شرر ۲۸ نانومتر محاسبه شد. بررسی مورفولوژی میکروکره‌های  $TiO_2/C$ ، نشان داد که نانوذرات  $TiO_2$  به صورت همگن در زمینه کربنی پراکنده‌اند.

**کلمات کلیدی:** میکروکره، سولوترمال، تیتانیوم‌تتراکلرید، کامپوزیت، تیتانیوم‌دی‌اکسید

## The Effect of Time and $TiCl_4$ Salt Concentration on the Nano $TiO_2$ /Carbon Composite Microspheres Morphology Synthesized by Solvothermal Method

Alireza Khatibi<sup>1\*</sup>, Reza Ebrahimi kahrizsang<sup>1</sup> and Majid Ghashang<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of material engineering, Najaf abad branch, Islamic Azad University, Najafabad, Isfahan, Iran

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Najafabad branch, Islamic Azad University, Najafabad, Isfahan, Iran

**Abstract** The one-step synthesis of  $TiO_2/C$  microspheres via solvo-thermal method were reported using titanium tetrachloride and glucose as the precursors of titanium dioxide and carbon respectively in ethanol as solvent. The morphology and the size of microspheres affected from the time and  $TiCl_4$  salt concentration parameters were studied and the optimum conditions for the preparation of them were determined. The phase analysis, microstructure investigation and the morphology of the samples were investigated using X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) methods. At the XRD spectra only the peaks related to the anatase phase of  $TiO_2$  are appeared which demonstrated to this fact that carbon at the structure of this composite is amorphous. According to the results of SEM images the diameter of the as synthesized micro-spheres was determined between 1-3  $\mu m$ . The crystallite size of  $TiO_2$  particles was 28 nm measured via the modified Scherrer's formula. The morphology investigation of  $TiO_2/C$  microspheres showed that,  $TiO_2$  nanoparticles are homogenously dispersed in the carbon matrix.

**Keywords:** Microsphere, Solvothermal,  $TiCl_4$ , Composite,  $TiO_2$

\*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: اصفهان، نجف آباد، بلوار دانشگاه، دانشگاه آزاد اسلامی، صندوق پستی ۸۵۱۳۵-۵۱۷

تلفن: ۰۹۱۳۳۶۳۱۳۹۵، دورنگار: - پیام‌نگار: Ali.khatibi66@yahoo.com

www.SID.ir

## ۱- مقدمه

در سال ۲۰۱۱ هوانگ و همکاران [۷]، با استفاده از روش RF ژل موفق به تولید میکروکره‌های کامپوزیتی CuO/C شدند.

فرآیند سولوترمال را می‌توان به عنوان واکنش‌های شیمیایی در محیط بسته در حضور حلال، غیر از آب و دمایی بالاتر از نقطه جوش حلال و در نتیجه در فشارهای بالا تعریف کرد. بنابراین فرآیند سولوترمال شامل فشار بالا نیز است. دمای انتخابی 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 واکنش‌گر و ماهیت حلال در نظر گرفته شود. با کنترل غلظت پیش‌ماده 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 حالیت را بهبود می‌بخشند. افزایش این شاخص‌ها افزایش غلظت پیش‌ماده را در حلال القا می‌کند که این خود به فرآیند رشد کمک می‌کند [۸].

در این تحقیق سعی بر آن است با استفاده از فرآیند سولوترمال، شرایط بهینه جهت سنتز میکروکره‌های کامپوزیتی TiO<sub>2</sub>/C تعیین شود. همچنین با کمک تئوری‌های علمی موجود، به شرح مکانیزم این فرآیند و فاکتورهای موثر بر آن پرداخته شود.

## ۲- روش تحقیق

## ۲-۱- مواد اولیه

در این پژوهش از تیتانیوم تتراکلرید (TiCl<sub>4</sub>)، گلوکز (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O)، اتانول (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) و سدیم هیدروکسید (NaOH) ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد.

۲-۲- سنتز میکروکره‌های TiO<sub>2</sub>/C

جهت سنتز میکروکره‌های TiO<sub>2</sub>/C از تیتانیوم تتراکلرید به عنوان پیش‌ماده تیتانیا، از گلوکز به عنوان پیش‌ماده کربن و از اتانول به عنوان حلال استفاده شد. ابتدا

امروزه، نانوکامپوزیت‌های حاوی کربن و اکسیدهای فلزی به دلیل خواص کاربردی مانند استفاده در باتری‌های یون لیتیومی، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. در این زمینه کربن باعث افزایش ظرفیت الکتروشیمیایی نانوذرات اکسیدی می‌شود. همچنین 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.

یکی دیگر از فاکتورهای موثر بر خواص الکتروشیمیایی الکتروکاتود اکسیدهای فلزی سطح ویژه می‌باشد. برای کاهش سطح ویژه از مورفولوژی کروی استفاده می‌شود که کمترین میزان سطح ویژه را دارا می‌باشد [۴-۱].

بنا به دلایل ذکر شده سنتز میکروکره‌های کربنی و علی‌الخصوص ساختارهای کامپوزیتی آن از اهمیت زیادی برخوردار است و تاکنون از روش‌های مختلفی جهت سنتز میکروکره‌های کامپوزیتی اکسید فلز/کربن استفاده شده است که در زیر به تعدادی از آن‌ها اشاره می‌شود:

رد<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۱ در آمریکا کامپوزیتی از نانوذرات اکسید قلع با کربن به روش هم‌رسوبی تهیه کردند. آن‌ها مشاهده کردند، کربن باعث افزایش ظرفیت الکتروشیمیایی از ۶۵۰ به ۶۸۰ میلی‌آمپر ساعت بر گرم شده است [۲].

در سال ۲۰۰۷ هوانگ<sup>۲</sup> و همکاران [۵]، از میکروکره‌های آماده NiO به روش هیدروترمال<sup>۳</sup> برای تولید کامپوزیت کروی NiO/C استفاده کردند.

در سال ۲۰۰۸ کیاو<sup>۴</sup> و همکاران [۶]، توانستند میکروکره‌های کامپوزیتی CoO/C را با استفاده از روش سولوترمال<sup>۵</sup> با مورفولوژی کاملاً کروی تولید کنند که در صنعت باتری سازی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

1- Read  
2- Huang  
3- Hydrothermal  
4- Qiao  
5- Solvothermal

مقدار گلوکز و اتانول (۱/۵۸) گرم گلوکز و ۱۶۰ میلی‌لیتر اتانول) تکرار شد. خلاصه شرایط نمونه‌ها برای بررسی اثر مقدار  $TiCl_4$  در جدول (۲) آمده است. دمای و زمان واکنش ۱۹۰ درجه سلسیوس و ۲۵ ساعت انتخاب شد.

جدول ۲. شرایط فرآیند جهت بررسی اثر مقدار نمک

نمونه‌ها	TiCl <sub>4</sub> مقدار (ml)	pH	زمان (h)	دما (°C)
S5	۰/۲۲	۱/۲	۲۵	۱۹۰
S2	۰/۴۴	۰/۸	۲۵	۱۹۰
S6	۰/۸۸	۰/۵	۲۵	۱۹۰
S7	۱/۱	۰/۳	۲۵	۱۹۰

### ۲-۳- آنیل کردن میکروکره‌های $TiO_2/C$

محصولات بدست آمده از واکنش سولوترمال در ابتدا آمورف بوده یا به مقدار کم کریستاله می‌باشند. جهت بدست آوردن میکروکره‌های آنیل شده  $TiO_2/C$ ، 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).

### 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 ۴۰KV و ۳۰mA، در محدوده  $2\theta = 90-10$  و محفظه‌ی نگهداری نمونه از جنس آلومینیوم، با لامپ مس ( $k\alpha = 1/54.0598$ ) انجام شد. پس از حصول الگوی پراش پرتو ایکس 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

مقداری نمک  $TiCl_4$  با استفاده از میکروپیپت در ۱۶۰ میلی-لیتر اتانول به صورت قطره‌قطره حل شد. در مرحله بعد مقدار ۱/۵۸g گلوکز به محلول اضافه شد. به دلیل حلالیت فوق‌العاده 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 ته‌نشین می‌شوند، چندین مرتبه با اتانول شستشو و سانتریفیوژ شدند، تا تمامی آنیون‌ها و کاتیون‌های باقیمانده از محصول جدا شوند. محصولات در آن خلا در دمای ۶۰ درجه سلسیوس و به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید.

### ۲-۲-۱- بررسی اثر زمان

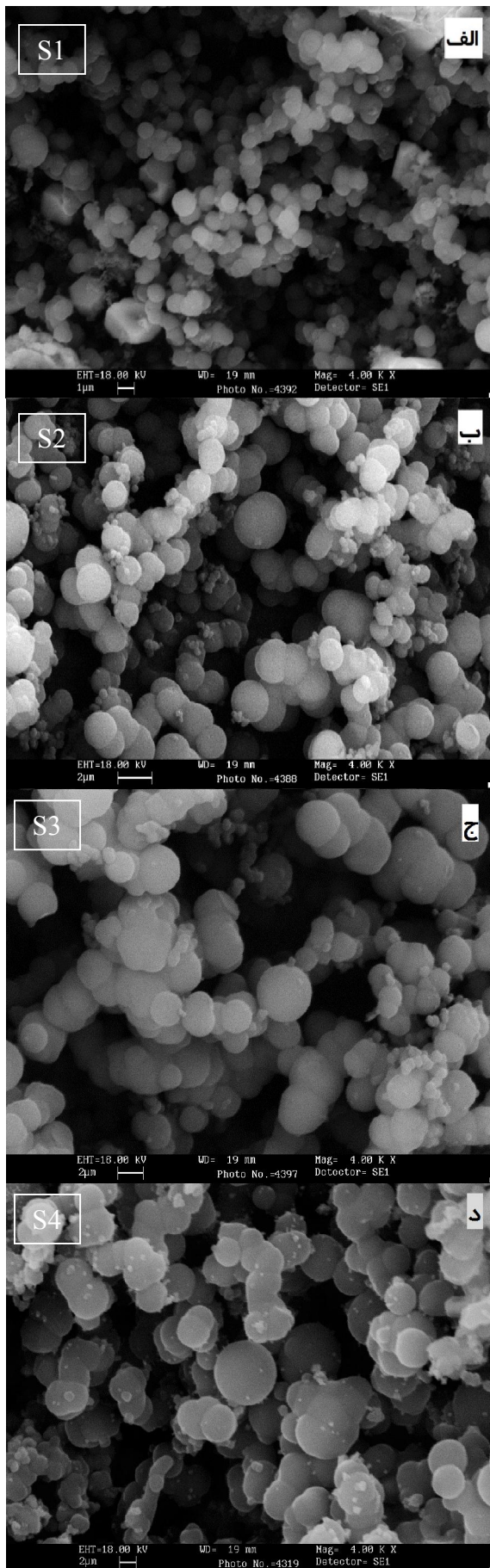
جهت بررسی اثر زمان بر سنتز میکروکره‌های  $TiO_2/C$ ، میکروکره‌ها در چهار زمان  $S1=20$ ،  $S2=25$ ،  $S3=30$  و  $S4=35$  ساعت در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شدند (جدول ۱).

جدول ۱. شرایط فرآیند جهت بررسی زمان

نمونه‌ها	TiCl <sub>4</sub> مقدار (ml)	pH	زمان (h)	دما (°C)
S1	۰/۴۴	۰/۸	۲۰	۱۹۰
S2	۰/۴۴	۰/۸	۲۵	۱۹۰
S3	۰/۴۴	۰/۸	۳۰	۱۹۰
S4	۰/۴۴	۰/۸	۳۵	۱۹۰

### ۲-۲-۲- بررسی اثر مقدار نمک $TiCl_4$

برای بررسی اثر مقدار نمک، چهار مقدار متفاوت از نمک تیتانیوم انتخاب شد. به همین منظور مراحل آزمایش با استفاده از چهار مقدار  $S5=0/22$ ،  $S2=0/44$ ،  $S6=0/88$  و  $S7=1/1$  میلی‌لیتر از تیتانیوم‌تراکلرید با ثابت نگهداشتن



شکل ۱. اثر زمان بر مورفولوژی و اندازه میکروکره‌های  $TiO_2/C$  : الف)

۲۰، ب) ۲۵، ج) ۳۰ ساعت و د) ۳۵ ساعت

$TiO_2/C$ ، 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 زمان روی مورفولوژی میکروکره‌های $TiO_2/C$

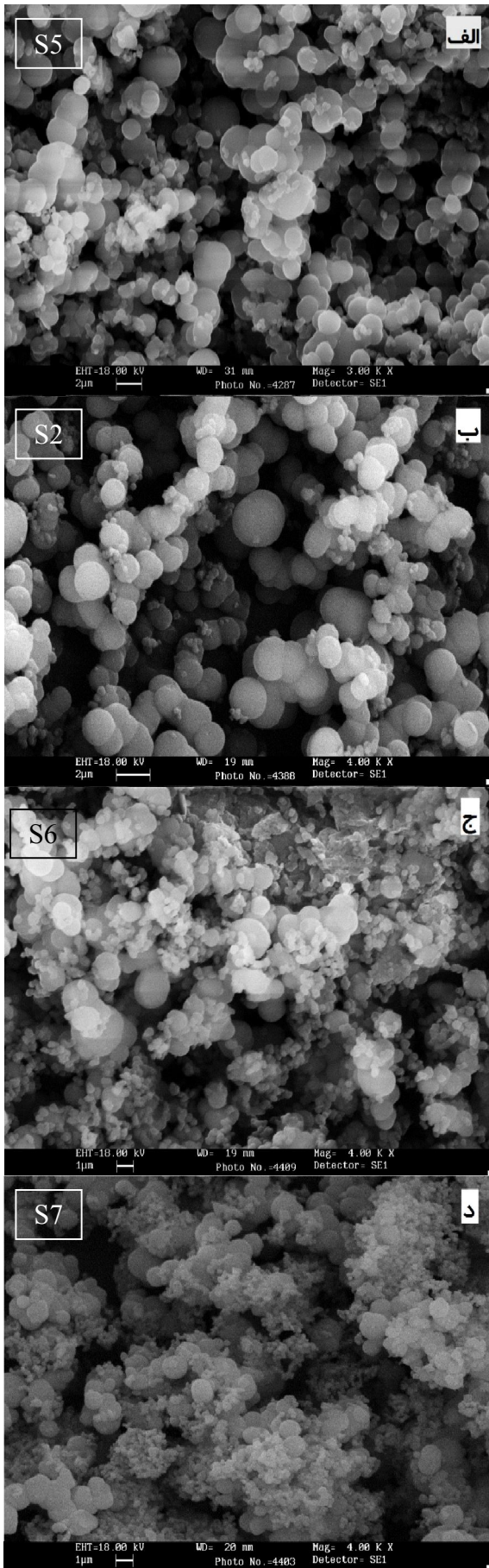
زمان در واکنش‌های شیمیایی از جمله فاکتورهای مهم و قابل کنترل برای پیشرفت و کامل شدن واکنش‌های شیمیایی محسوب می‌شود. بطور کلی با افزایش زمان واکنش، واکنش‌های شیمیایی به سمت کامل شدن و کاهش انرژی آزاد سیستم پیش می‌روند. در سنتز به روش سولوترمال زمان یک فاکتور کلیدی برای دستیابی به ماده هدف می‌باشد. کاهش زمان از یکسو منجر به ناقص ماندن واکنش و افزایش زمان از سوی دیگر باعث دور شدن واکنش از ماده هدف می‌شود. بنابراین دستیابی به ماده هدف مستلزم مشخص کردن زمان بهینه واکنش می‌باشد. شکل (۱) اثر زمان واکنش سولوترمال بر روی مورفولوژی و اندازه میکروکره‌ها را نشان می‌دهد.

با توجه به شکل (۱) میکروکره‌های سنتز شده در زمان ۲۵ ساعت یکنواخت، سطح کره‌های تولید شده نسبتاً صاف، با کمترین همپوشانی و قطر آن‌ها در محدوده ۱ تا ۳ میکرون می‌باشد.

دلیل رشد میکروکره‌ها در اثر افزایش زمان از ۲۵ به ۳۰ ساعت را می‌توان به افزایش پلیمریزاسیون گلوکز و در نتیجه افزایش مقدار کربن دانست. همچنین افزایش زمان باعث همپوشانی میکروکره‌ها شده است.

در زمان ۳۰ تا ۳۵ ساعت رشد زیادی در اندازه میکروکره‌ها شاهد نمی‌باشیم (قطر میکروکره‌ها  $3-5 \mu m$ ). دلیل این موضوع احتمالاً مصرف شدن و کم شدن مقدار مولکول‌های گلوکز برای انجام فرآیند پلیمریزاسیون می‌باشد [۹].





شکل ۲. اثر مقدار نمک بر مورفولوژی و اندازه میکروکره‌های TiO<sub>2</sub>/C:

الف) ۰/۲۲، ب) ۰/۴۴، ج) ۰/۸۸ و د) ۱/۱ میلی‌لیتر

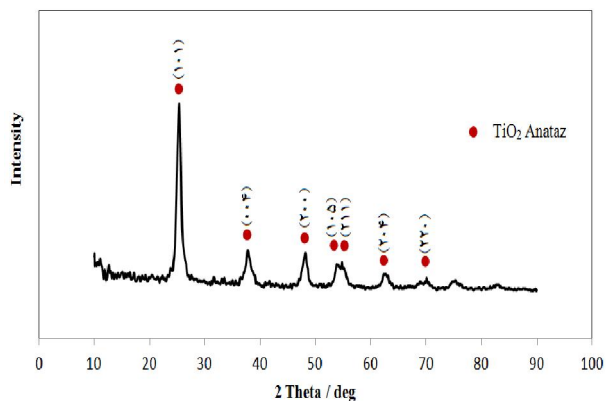
در زمان ۲۰ ساعت، اندازه میکروکره‌ها کوچکتر از سایر حالت‌ها (حدود ۱ μm) است. همچنین مقدار محصول سنتز شده ناچیز می‌باشد.

### ۳-۲- اثر مقدار نمک TiCl<sub>4</sub> روی مورفولوژی میکروکره‌های TiO<sub>2</sub>/C

با بررسی تصاویر SEM می‌توان به تاثیر مقدار نمک تیتانیوم بر مورفولوژی کامپوزیت TiO<sub>2</sub>/C دست یافت. همانطور که مشاهده می‌شود، افزایش مقدار TiCl<sub>4</sub> سبب تشکیل ذرات ریز نامنظم در کنار میکروکره‌ها می‌شود. با توجه به شکل (۲ ب) میکروکره‌های S2=۰/۴۴ ml یکنواخت، سطح کره‌های تولید شده نسبتاً صاف و قطر آن‌ها در محدوده ۱ تا ۳ میکرون می‌باشد. نمونه‌های S6 و S7 حاوی مقادیر بسیار زیاد از ذرات ریز نامنظم می‌باشند (شکل ۲ ج و د). شکل‌گیری ساختارهای کروی در واکنش سولوترمال به شدت وابسته به گلوکز و pH اولیه محلول گلوکز و پیش‌ماده نمک تیتانیوم می‌باشد [۱۰]، بطوری که برای داشتن مورفولوژی کروی باید pH کم باشد. مقادیر pH اولیه برای نمونه‌های S5، S2، S6 و S7 به ترتیب ۱/۲، ۰/۸، ۰/۵ و ۰/۳ می‌باشد. نتایج حاصل از تصاویر SEM نشان می‌دهد مقدار نمک پیش‌ماده در مورفولوژی محصولات اثر گذار بوده است، از این رو واکنش تشکیل میکروکره‌های TiO<sub>2</sub>/C را تحت تاثیر قرار داده و منجر به تشکیل ذرات بزرگ و کوچک نامنظم در کنار هم و مقدار کمی میکروکره TiO<sub>2</sub>/C شده است.

نمونه S5 (شکل ۲-الف) دارای مورفولوژی تقریباً مناسب می‌باشد، اما از طرفی به دلیل کم بودن مقدار نمک، مقدار TiO<sub>2</sub> نیز کاهش می‌یابد و محصول خواص مورد نظر را تامین نمی‌کند. از طرف دیگر مقدار ماده سنتز شده بسیار ناچیز می‌باشد.

تا اینجا اثر غلظت نمک تیتانیوم روی مورفولوژی میکروکامپوزیت در یک مقدار مشخص گلوکز (۱/۵۸ گرم) مورد بررسی قرار گرفت، با اندکی تامل مشخص می‌شود که نسبت جرم گلوکز به جرم نمک تیتانیوم، با افزایش مقدار TiCl<sub>4</sub> کاهش می‌یابد.



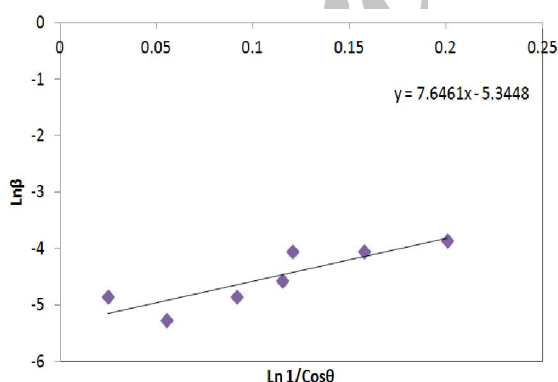
شکل ۳. الگوی XRD میکروکره‌های TiO<sub>2</sub>/C در حالت آنیل شده

جهت تعیین اندازه بلورک‌های ذرات TiO<sub>2</sub>، به روش اصلاح شده شرر از رابطه زیر استفاده گردید.

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

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

با رسم  $\ln \beta$  برحسب  $\ln 1/\cos\theta$  برای پیک‌های موجود و بدست آوردن خطی با شیب ثنوری نزدیک به یک و استفاده از عرض از مبدا خط به دست آمده که برابر  $\ln k\lambda/D$  می‌باشد و داشتن  $k=0.89$  و  $\lambda=0.154051$  نانومتر، D یعنی اندازه بلورک را می‌توان به دست آورد. شکل (۴) نمودار کمترین مربعات خطا برای میکروکره‌های کامپوزیتی TiO<sub>2</sub>/C را نشان می‌دهد.



شکل ۴. نمودار کمترین مربعات خطا برای میکروکره‌های

کامپوزیتی TiO<sub>2</sub>/C

$$y = 7.6461x - 5.3448$$

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

بنابراین اندازه دانه کریستالی نانوذرات TiO<sub>2</sub> موجود

در کامپوزیت TiO<sub>2</sub>/C سنتز شده به روش سولوترمال برابر

ثابت شده است کاهش مقدار گلوکز در میکرو کره‌های کامپوزیتی سنتز شده به روش سولوترمال باعث افزایش اندازه ذرات اکسیدی می‌شود [۱۰]. یعنی اندازه ذرات TiO<sub>2</sub> با کاهش نسبت گلوکز به نمک تیتانیوم افزایش می‌یابد.

نقش دقیق گلوکز در رشد ذرات اکسیدی هنوز بطور کامل مشخص نشده است، اما برخی یافته‌ها حاکی از اثر نقش‌های متفاوت گلوکز در واکنش هیدروترمال و سولوترمال می‌باشد [۱۱].

۱- گلوکز با جذب جوانه‌های TiO<sub>2</sub> باعث کاهش کشش سطحی بین ذرات اکسیدی و محلول می‌شود که منجر به افزایش ارتعاشات جوانه TiO<sub>2</sub> و کاهش اندازه آن می‌شود.  
۲- گلوکز مانع از تراکم نامنظم ذرات اکسیدی می‌شود.

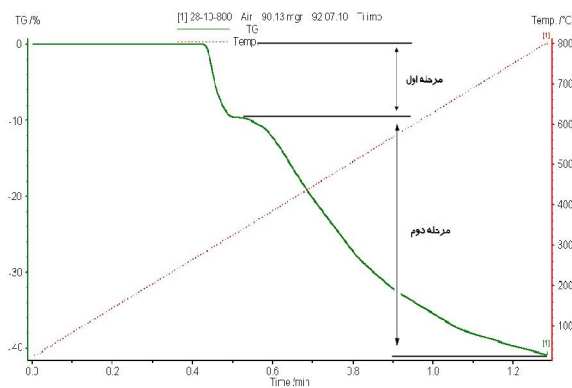
۳- گلوکز به عنوان پیش‌ماده در تشکیل جوانه اولیه عمل می‌کند.

۳-۳ نتایج حاصل از مشخصه‌یابی میکروکره‌های TiO<sub>2</sub>/C  
۱-۳-۳ XRD آزمون

شکل (۳)، طیف‌های پراش پرتوی ایکس مربوط به میکروکره‌های کامپوزیتی TiO<sub>2</sub>/C سنتز شده در شرایط بهینه، به روش سولوترمال را بعد از آنیل (SA) نشان می‌دهد.

حرارت دادن میکروکره‌ها در دمای ۸۰۰°C تحت اتمسفر خنثی (گاز آرگون)، باعث تبلور قابل توجهی در نمونه‌های TiO<sub>2</sub>/C شده است. مطابقت پیک‌های پراش بدست آمده با استاندارد JCPDS:9-432 (این استاندارد مربوط به نرم‌افزار X'PertHighScore دستگاه XRD می‌باشد) نشان دهنده حضور TiO<sub>2</sub> به فرم آناتاز در میکروکره‌های TiO<sub>2</sub>/C می‌باشد. پیک‌های نمونه آنیل شده در زوایای ۲۵/۴۳، ۳۷/۷۶، ۴۸/۲۵، ۵۳/۹۲، ۵۵/۱۳، ۶۲/۶۲ و ۷۰/۱۸ درجه می‌باشد که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۰۴) و (۲۲۰) شبکه تترائگونال فاز آناتاز TiO<sub>2</sub> می‌باشد.

بنابراین آنالیز TGA شرایط عملیاتی حرارتی حین فرآیند شارژ- دشارژ نمونه نهایی را برای ما فراهم می‌کند [۱۲].



شکل ۵. منحنی آنالیز حرارتی میکروکره‌های آنیل نشده TiO<sub>2</sub>/C از دمای محیط تا دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد

جهت تعیین درصد کربن موجود در کامپوزیت TiO<sub>2</sub>/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<sub>2</sub>/C برابر ۷۰ درصد می‌باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش در دو زمینه‌ی تعیین شرایط بهینه جهت سنتز میکروکره‌های کامپوزیتی TiO<sub>2</sub>/C به روش سولوترمال و مشخصه‌یابی این محصولات قابل ارائه می‌باشند.

۱- در سنتز میکروکره‌های کامپوزیتی TiO<sub>2</sub>/C به روش سولوترمال، افزایش دما تا حدودی باعث رشد میکروکره‌ها، افزایش تعداد میکروکره‌ها و تشکیل کره‌های کوچک در کنار کره‌های بزرگتر شده است.

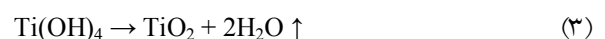
۲- افزایش pH شرایط را برای تشکیل Ti(OH)<sub>4</sub> در تمامی مناطق محلول فراهم می‌کند. این امر سبب خارج شدن مورفولوژی از حالت کروی و تشکیل مورفولوژی خوشه‌ای و پوسته‌ای می‌شود.

۲۸ نانومتر می‌باشد.

از بررسی طیف‌های پراش پرتوی ایکس مربوط به میکروکره‌های کامپوزیتی TiO<sub>2</sub>/C سنتز شده به روش سولوترمال نتیجه می‌شود که کربن در این کامپوزیت بعد از آنیل نیز آمورف می‌باشد [۳ و ۱۴-۱۲]. لی<sup>۱</sup> و همکاران نشان داد کربن آمورف مانع از رشد ذرات کریستاله می‌شود. همچنین کربن کلئیدی 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 [۱۵].

#### ۳-۲-۳- آزمون TGA

شکل (۵) منحنی تغییرات وزنی نمونه آنیل نشده TiO<sub>2</sub>/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 تیتانیوم هیدروکسید به تیتانیوم دی‌اکسید به همراه آب و اکسیداسیون کربن می‌باشد (مطابق روابط ۳ و ۴) [۱۳].



مطالعات نشان می‌دهد حضور آب ساختاری در ترکیب مواد الکترود برای عملکرد باتری‌های یون لیتیم چالش برانگیز است، این امر بدلیل ناپایداری لیتیم و آب، همچنین تجزیه آب حین فرآیند شارژ-دشارژ می‌باشد.

9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. H. Qiao, Q. Luo, J. Fu, J. Li, D. Kumar, "Solvothelmal preparation and lithium storage properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C hybrid microspheres", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 513, pp. 220-223, 2012.
14. H. Qiao, N. Wu, F. Huang, Y. Cai, Q. Wei, "Solvothelmal synthesis of NiO/C hybrid microspheres as Li-intercalation electrode material", *Materials Letters*, Vol. 64, pp. 1022-1024, 2010.
15. H. Li, L. Ma, W. Chen, J. Wang, "Synthesis of MoS<sub>2</sub>/C nanocomposites by hydrothelmal route used as Li-ion intercalation electrode materials", *Materials Letters*, Vol. 63, pp. 1363-1365, 2009.
16. S. Needham, G. Wang, K. Konstantinov, Y. Tournayre, Z. Lao, H. Liub, "Electrochemical Performance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-C Composite Anode Materials", *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 9, pp. 315-319, 2006.

- ۳- شرایط بهینه جهت سنتز میکرو کره‌های کامپوزیتی TiO<sub>2</sub>/C به روش سولوترمال، دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲۵ ساعت، مقدار ۰/۴۴ میلی‌لیتر تیتانیوم‌تتراکلرید (۱/۵۸ g گلوکز) و pH=۰/۸ می‌باشد.
- ۴- تصاویر SEM میکرو کره‌های TiO<sub>2</sub>/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<sub>2</sub> را در محصول سنتز شده تایید نمود. همچنین با کمک رابطه اصلاح شده شرر اندازه بلورک TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>/C برابر ۷۰ درصد وزنی بدست آمد.

### مراجع

1. H. Qiao, D. Yao, Y. Cai, F. Huang, Q. Wei, "One-pot synthesis and electrochemical property of MnO/C hybrid microspheres", *Ionics*, Vol. 19, pp. 595-600, 2013.
2. H. Huang, E. Kelder, J. Schoonman, "Graphite-metal oxide composites as anode for Li-ion batteries", *Journal of Power sources*, Vol. 97, pp. 114-117, 2001.
3. L. Wang, Y. Zhao, Q. Lai, "Preparation of 3D rose-like NiO complex structure and its electrochemical property", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 495, pp. 82-87, 2010.
4. L. Wang, H.W. Xu, P.C. Chen, D.W. Zhang, "Electrostatic spray deposition of porous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films as anode material with improved electrochemical performance for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 193, pp. 846-850, 2009.
5. J. Read, D. Foster, "SnO<sub>2</sub>-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 MnO<sub>2</sub> nanorods", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 6217-6221, 2011.
7. M.F. Hassan, M.M. Rahman, Z.P. Gaa, Z.X. Chen, H.K. Liu, "Solvent-assisted molten salt process: A new route to synthesise Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C nanocomposite and its electrochemical performance in lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, Vol. 55, pp. 5006-5013, 2010.
8. G. Demazeau, "Solvothelmal Reactions: an original route for the synthesis of novel Materials", *Journal of Materials Science*, Vol. 43, pp. 2104-2114, 2008.

Archive of SID