

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

دکوراسیون نوری نانوذرات نقره بر روی تیتانیوم نیوبات نانوساختار به عنوان آند باتری لیتیوم یون

مقاله پژوهشی

علیرضا رحمانی^۱، مهدی خدایی^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری، مهندسی مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران.
۲- دانشیار، مهندسی مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، آزمایشگاه تحقیقاتی مواد پیشرفته و نانوفناوری، گروه تحقیقاتی مترونیک و متریونیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران.

* khodaei@kntu.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۳/۰۴/۰۳	در زمینه مواد آندی جایگزین برای گرافیت، ماده تیتانیوم نیوبات با استوکیومتری $TiNb_2O_7$ و ساختار کریستالی منوکلینیک یکی از موارد جالب توجه به شمار می آید. این ماده پتانسیل لیتیوم دار شدن بالایی دارد که به نوبه خود باعث ایمنی ذاتی و جلوگیری از احیاء یونهای لیتیوم و در نهایت رشد به صورت دندریتهای فلزی و ایجاد اتصال کوتاه داخلی می شود. برخلاف لیتیوم تیتانات ظرفیت ویژه جرمی این ماده قابل مقایسه با گرافیت و مناسب برای کاربردهای عملی است. در این تحقیق از رهیافت سل - ژل بر اساس تبخیر برای سنتز نانوساختار تیتانیوم نیوبات با کوپلیمر F127 به عنوان عامل هدایت ساختار استفاده شده است. سرامیک اکسیدی مضاعف به دست آمده نیمه هادی است و می توان آن را با تابش نور فرابنفش برای ایجاد حامل های بار و رسیدن آن ها به سطح تحریک کرد. با استفاده از این پدیده، نانوذرات نقره به عنوان جزء افزایش دهنده هدایت سطحی به صورت ترجیحی بر روی مراکز تجمع الکترون دکور می شوند. نمونه های به دست آمده با استفاده از روش های مختلف از جمله پراش پرتو ایکس پودری، تبدیل فوری عبور فرسوخ، میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدان، آنالیز عنصری به صورت طیف انرژی اشعه ایکس و طیف سنجی بازتاب پخشی مشخصه یابی شده اند. همچنین نیمه پیل های سکه ای با استفاده از مواد حاصل ساخته شدند و تحت آزمون ظرفیت سنجی گالوانواستاتیک مشخص شد که با دکوراسیون نانوذرات نقره بر روی مراکز تجمع الکترون سطحی می توان ظرفیت باتری حاصل را تا بیش از ۲/۵ برابر در نرخ شارژ و دشارژ بالا (۱۰C) افزایش داد.
کلید واژگان:	
سل - ژل	
اکسید مضاعف	
نقره	
باتری لیتیوم یون	
آند تداخلی	

Silver Photodecoration on Nanostructured Titanium Niobate as an Active Anode Material for Li-Ion Batteries

Alireza Rahmani¹, Mehdi Khodaei^{2*}

1- Ph.D. Candidate, Department of Materials Science and Engineering, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran.
2- Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, K.N. Toosi University of Technology, Advanced Materials and Nanotechnology Research Lab, Faculty of Materials Science and Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Materonics and Materionics Research Group, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran.

* khodaei@kntu.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi: 10.71753/ma.2025.1123448

Keywords:

Sol-Gel

Mixed Oxide

Silver

Li-Ion Battery

Intercalation Anode.

Abstract

Amongst alternatives for graphite as anode material, titanium niobate with $TiNb_2O_7$ stoichiometry and monoclinic crystal structure is one of the most promising. This material offers high lithiation potential, leading to innate safety and hindering the reduction of lithium ions, which in extreme cases may lead to dendritic growth and catastrophic internal short-circuiting. Unlike LTO, the gravimetric specific capacity of TNO is comparable to graphite, making it a suitable candidate for practical applications. This report uses an evaporative sol-gel approach to synthesize nanostructured TNO using F127 as structure directing agent. Obtained mixed oxide ceramic is a semiconductor; UV light can be utilized to excite charge carriers which in turn will migrate to the surface. Using this phenomenon, silver nanoparticles can be deposited on the electron-rich surface sites of TNO to enhance the interparticle electrical conductivity. The synthesized samples were characterized using various methods including powder X-ray diffractometry, Fourier transform infrared spectroscopy, field-emission scanning electron microscopy, elemental analysis by characteristic X-rays in a multichannel energy-dispersive mode, and diffuse reflectance spectroscopy. Finally, half-cells with the synthesized materials as working electrodes were assembled and put into galvanostatic charge/discharge tests. It was found that silver photodecoration onto to electron rich surface sites leads to a 2.5-fold increase in charge/discharge capacity in 10C rate.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Alireza Rahmani, Mehdi Khodaei, Silver Photodecoration on Nanostructured Titanium Niobate as an Active Anode Material for Li-Ion Batteries, New Process in Material Engineering, 2025, 19(1), 1-17.

۱- مقدمه

با پیشرفت فناوری و افزایش نیاز به باتری‌ها، در سال ۱۹۹۱ باتری‌های لیتیوم یون به دلیل حجم پایین، سبک بودن، داشتن چگالی انرژی و عمر سیکلی بالا و عملکرد بهتر نسبت به دیگر فناوری‌های موجود در بازار توسط شرکت سونی معرفی شدند [۱-۳]. لیتیوم سبک‌ترین عنصر فلزی است و همچنین دارای منفی‌ترین پتانسیل نسبت به الکتروکاتود استاندارد هیدروژن است، بنابراین باتری‌های لیتیوم یون چگالی انرژی بالایی دارند. از این باتری‌ها به‌طور عمده به‌عنوان منبع توان وسایل الکترونیکی قابل‌حمل به‌ویژه تلفن‌های همراه، رایانه‌های شخصی و همچنین وسایل نقلیه‌ی الکتریکی استفاده می‌شود. معمولاً مقدار انرژی به‌دست‌آمده در باتری‌ها نسبت به وزن آن‌ها (وات ساعت بر کیلوگرم) بیان می‌شود و این مقدار وابسته به پتانسیل پیل و ظرفیت باتری (آمپر ساعت بر کیلوگرم) است. مواد فعال الکترودی، به‌ویژه مواد آندی، تأثیر قابل‌توجهی بر خواص الکتروشیمیایی پیل نهایی دارند [۴].

الزامات اساسی برای مواد فعال الکترودی در باتری‌های لیتیوم یون شامل ظرفیت بالا و برگشت‌پذیری، پایداری و انعطاف ساختاری مناسب، نفوذپذیری سریع نسبت به یون لیتیوم، عمر سیکلی طولانی، امنیت مناسب، مقرون‌به‌صرفه و دوستدار محیط‌زیست بودن است [۵، ۶]. کاتدهای تجاری مواد میزبان لیتیوم با پتانسیل‌های ردوکس مثبت و بزرگ هستند حال آنکه گرافیت، معمول‌ترین آند مورد استفاده برای باتری‌های لیتیوم یون است. گرافیت به‌عنوان اولین و پرکاربردترین آند، پتانسیل کاری اندک، عمر سیکلی طولانی و قیمت ارزان را هم‌زمان ارائه می‌کند. غنی‌ترین ترکیب تداخلی گرافیت و لیتیوم با استوکیومتری LiC_6 است که به ظرفیت ویژه ۳۷۲ میلی‌آمپر ساعت بر گرم و تراکم انرژی عملی کمتر از ایده‌آل به دست می‌دهد [۷-۸]. به‌علاوه نرخ انتقال یون لیتیوم در آندهای گرافیتی معمولاً کمتر از 10^{-6} سانتی‌متر مربع بر ثانیه است که تراکم آن با چیزی را کم می‌کند؛ نفوذ شیمیایی یون لیتیوم است که تراکم توان باتری را تعیین می‌کند [۹]. در کاربردهای

خاص مثل خودروهای برقی علاوه بر باتری لیتیوم یون از ابرخازن‌ها استفاده می‌شود تا جریان بالاتر و امکان ذخیره‌سازی ريجنراتیو انرژی مقدور شود [۱۰-۱۱].

استفاده از مواد ویژه آندی برای باتری‌های لیتیوم یون بسیار مهم است چرا که هنگام استفاده از فلز لیتیوم (نیم پیل)، رشد فلز احیاء شده به‌صورت دندردستی صورت می‌گیرد و در شرایطی منجر به اتصال کوتاه داخلی خواهد شد. بدین ترتیب یک واکنش در رفت حرارتی روی کاتد آغاز می‌شود و باتری به علت داشتن الکترولیت آلی آتش خواهد گرفت. به‌علاوه، آند ساخته شده از فلز لیتیوم از عمر سیکلی ضعیف رنج می‌برد. تلاش‌های عمده برای بهبود آندهای ساخته شده از فلز لیتیوم انجام شده [۱۲] ولی این موارد هنوز کاربرد گسترده ندارد.

از دیگر مواد تداخلی که به‌عنوان جایگزین گرافیت در نظر گرفته شده‌اند، لیتیوم تیتانات با استوکیومتری $\text{L}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ موسوم به LTO طی سال‌های اخیر از نظر تجاری موفق بوده است. علی‌رغم قیمت بالاتر تیتانیوم، ولتاژ کمتر و ظرفیت کمتر (مقادیر تنوریک ۱۷۵ میلی‌آمپر ساعت بر گرم و ۶۰۰ میلی‌آمپر ساعت بر سانتی‌متر مکعب [۱۳])، این ماده ترکیبی از خواص پایداری حرارتی فوق‌العاده [۱۴]، نرخ بالا، ظرفیت حجمی نسبتاً بالا و طور عمر سیکلی بالا را ارائه می‌دهد. ظرفیت نرخی بالا و پایداری آندهای لیتیوم تیتاناتی از مکانیزم تداخل بدون کرنش^۱ به همراه پتانسیل بالای لیتیوم‌دار شدن نشأت می‌گیرد. استحاله فازی ایجاد شده به علت ورود/خروج لیتیوم تنها به تغییر حجم اندک (۰/۲ درصد) در شبکه کریستالی اسپینلوئیدی لیتیوم تیتانات منجر می‌شود و فرایند لیتیوم‌دار شدن این ماده عملاً بدون کرنش است [۱۵-۱۷]. از نظر الکتروشیمیایی این پدیده خود را به‌صورت هیستریزس ولتاژ کوچک در نمودار شارژ-دشارژ نشان می‌دهد. به‌علاوه پتانسیل تعادلی بالا (حدود ۱/۵۵ ولت نسبت به زوج ردوکس لیتیوم Li^0/Li^+) به این ماده اجازه می‌دهد که در گستره ولتاژی بالاتر از یک ولت کار کند و بدین ترتیب تا حد زیادی از تشکیل و رشد لایه فصل مشترکی روی آند جلوگیری می‌شود؛ رخداد این پدیده

هدایت الکتریکی تیتانیوم نیوبات را می توان با افزودن مواد هادی مثل نانوذرات فلزی همچون نقره [۳۴-۳۵]، کربن ها [۳۶-۴۰] یا دیگر مواد دوبعدی [۴۱] افزایش داد. تمام این استراتژی ها برای افزایش بیش تر توانایی لیتیوم دار شدن و از دست دادن لیتیوم آندهای تیتانیوم نیوباتی در نرخ های چگالی جریان بالا بکار رفته اند.

بسیاری روش ها برای تولید نانوساختارهای تیتانیوم نیوبات به کار رفته اند [۴۲-۴۳]. برای مثال نانوساختارهای تیتانیوم نیوباتی در رهیافت سل-ژل با استفاده از الگوهای مختلفی برای هدایت ساختار نهایی به دست آمده اند. از جمله این الگوها می توان به F127 [۴۴-۴۶]، سدیم دو دسیل سولفات [۴۷] از سورفکتانت های نرم، ذرات منظم پلی استایرن [۴۸] و نانولوله های کولیمیری DVB-co-VBC [۴۹] از الگوهای فدایی و SBA-15 [۵۰] و آلومینای آندیک [۵۱] از موارد الگوی سخت اشاره کرد.

تحقیق حاضر در ادامه ادبیات موضوع و به منظور بررسی اثر هم زمان مهندسی مورفولوژی (الگوگذاری نرم در رهیافت سل ژل) و دکوراسیون نوری نانوذرات نقره بر رفتار الکتروشیمیایی تیتانیوم نیوبات انجام شده است. مورفولوژی نانوذره ای بسیار ظریف باعث اشکال در عملکرد الکتروشیمیایی تیتانیوم نیوبات می شود [۵۲] به همین علت الگوی نرم F127 با جرم مولکولی ۱۲۵۰۰ دالتون برای ایجاد حفرات نسبتاً بزرگ انتخاب شد. از سوی دیگر هدایت الکتریکی بین ذره ای با دکوراسیون نانوذرات نقره بر روی مکان های غنی از الکترون روی سطح بهینه سازی شده است. نمونه های حاصل با روش های معمول مشخصه یابی مطالعه شده اند و در نهایت به صورت نیم پیل در برابر فلز لیتیوم به عنوان آند مورد آزمون الکتروشیمیایی شارژ و دشارژ گالوانوستاتیک در نرخ های مختلف قرار گرفته اند. نمونه دکور شده همچنین طی ۱۰۰ سیکل در نرخ شارژ و دشارژ IC مورد آزمون قرار گرفته است.

به نوبه خود می تواند دخول لیتیوم را آهسته تر کرده باعث از دست رفتن لیتیوم در آندهای گرافیتی شود. اگرچه لیتیوم تیتانات مشخصاً نفوذپذیری لیتیوم یا هدایت الکتریکی بالایی ندارد و به همین علت ماده خوبی برای باتری های لیتیوم یون انرژی پایین اما توان و سیکل بالاست.

در مورد لیتیوم تیتانات از دست دادن مقدار ۱/۳ ولت در مقایسه با پنجره ولتاژ کاری گرافیت باعث کاهش قابل توجه چگالی انرژی پیل نهایی می شود. در ابتدای دهه دوم قرن بیست و یک تلاش ها برای پیدا کردن جامدی به عنوان آند با ظرفیت بالاتر و ولتاژ کاری در محدوده ۱/۱ تا ۱/۵ ولت بر حسب زوج ردوکس لیتیوم شدت گرفت و اکسیدهای حاوی نیوبوم مدنظر قرار گرفتند. از جمله این مواد می توان به اکسید نیوبوم [۱۸-۲۰]، لیتیوم نیوبوم اکسید [۲۱-۲۲]، پتاسیم نیوبوم اکسید [۲۳-۲۴]، وانادیم نیوبوم اکسید [۲۵] و تیتانیوم نیوبوم اکسید (تیتانیوم نیوبات ها) اشاره کرد که در ادامه روی مورد اخیر تمرکز خواهیم کرد.

تیتانیوم نیوبات با استوکیومتری $TiNb_2O_7$ توسط گروه پژوهشی پروفیسور گودایناف^۲ [۲۶-۲۷] به عنوان جایگزینی امیدوارکننده برای آندهای لیتیوم تیتانات با ظرفیت بالا پیشنهاد شد. تیتانیوم نیوبات در ساختار کریستالی مونوکلینیک خود دارای اتم های نیوبوم و تیتانیوم به صورت بی نظم و یک فضای بینایی دو بعدی برای میزبانی از یون لیتیوم است. علاوه بر این، زوج های ردوکس Ti^{4+}/Ti^{3+} ، Nb^{5+}/Nb^{4+} و Nb^{4+}/Nb^{3+} در این ماده ظرفیت تئوریک بالای ۳۸۷/۶ میلی آمپر ساعت بر گرم را به ارمغان می آورند. در عمل، تیتانیوم نیوبات ظرفیت برگشت پذیر ۲۸۰ میلی آمپر ساعت بر گرم در محدوده ولتاژ ۱/۰ تا ۲/۵ ولت نسبت به زوج ردوکس لیتیوم به دست می دهد که تقریباً دو برابر بیشتر از لیتیوم تیتانات در محدوده ولتاژ کاری مشابه است.

اگرچه آندهای تیتانیوم نیوباتی ظرفیت تئوریک قابل توجهی دارند ولی موقعیت هایی برای افزایش ظرفیت و عملکرد نرخی آنها وجود دارد. برای مثال با افزودن جاهای خالی یا اتم های خارجی (دوپنت) به ساختار تیتانیوم نیوبات می توان هدایت یونی آن را افزایش داد [۲۸-۳۳]. به علاوه

۲- تجربیات

۱-۲- مواد و روش‌ها

تمامی مواد استفاده شده از درجه سنتزی بوده‌اند و هیچ خلص سازی اضافی بر روی آن‌ها انجام نگرفته است. تیتانیوم بوتوکسید با استوکیمتری $Ti(C_4H_9O)_4$ و خلوص ۹۷ درصد از مرک آلمان و نیوبوم پنتا کلرید با استوکیمتری $NbCl_5$ و خلوص ۹۸ درصد از سیگما - آلدریج آلمان خریداری شدند. به منظور جلوگیری از هیدرولیز سریع این دو ماده خصوصاً پیش‌ماده نیوبوم باید مقادیر مشخصی از آن‌ها تحت گاز خنثی آرگون و در گلاوباکس بسته‌بندی شود و تنها در هنگام سنتز و با سریع‌ترین حالت ممکن اضافه شوند. اتانول خشک ۹۹/۸ درصد از کیمیا الکل زنجان و هیدروکلریک اسید ۳۷ درصد و همچنین نیترات نقره از قطران شیمی تهیه شدند. کاپلیمر F127 از سیگما - آلدریج ایالات متحده تهیه شده بود.

الگوهای پراش پرتوایکس پودری با استفاده از سل‌های شیشه‌ای و دستگاه Rigaku ژاپن از مدل Ultima IV با تابش CuK_{α} و در محدوده ۱۰ تا ۸۰ درجه با رزولوشن ۰/۰۲ درجه بر گام خوانده شدند. میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان مجهز به آشکارساز آنالیز عنصری EDS از نوع TESCAN (جمهوری چک) مدل MIRA 3 و پس از اسپاترینگ طلا بر روی نمونه‌های پودری استفاده شد. آنالیز تبدیل فوریه عبور فرورسرخ در مد ATR و با دستگاه Bruker (ایالات متحده) مدل Equinox 55 روی نمونه‌های پودری انجام شد. طیف‌سنجی بازتاب محو با باریم سولفات به‌عنوان شاهد و دستگاه از نوع SCINCO (کره جنوبی) مدل S-4100 انجام شد.

۲-۲- سنتز تیتانیوم نیوبات نانومتخلخل

تیتانیوم بوتوکسید و نیوبوم پنتا کلرید با نسبت مولی ۱:۲ که قبلاً توزین شده و تحت گاز آرگون بسته شده بودند به ۲۰ میلی‌لیتر اتانول خشک در حال به هم خوردن روی مگنتیک استیرر اضافه می‌شوند. بسته به رطوبت محیط و مدت‌زمان گذشته از تولید نیوبوم پنتا کلرید توسط شرکت سازنده ممکن است لازم باشد چند قطره اسید هیدروکلریک غلیظ

به محلول اضافه شود تا انحلال به صورت کامل و بدون باقی ماندن رسوب جامد انجام پذیرد. به منظور سنتز ماده نانومتخلخل به میزان ۱۰ درصد وزنی (نسبت به اکسید نهایی) از F127 توزین و به محلول واکنش اضافه می‌گردد. سپس محلول حاصل در دمای محیط و به مدت ۱ تا ۲ هفته (بسته به فصل و دمای آزمایشگاه) خشک می‌شود. خود سازمان‌یابی بر اساس تبخیر^۳ هر قدر آرام‌تر صورت بگیرد ذرات زیروژل^۴ با کیفیت تری به دست می‌آید که در ادامه باید تا حد ممکن به صورت مکانیکی خرد شوند و در کوره جعبه‌ای مافل با نرخ ۵ درجه بر دقیقه تا دمای ۹۰۰ درجه سلسیوس عملیات حرارتی شوند. مدت زمان کلسیناسیون در این دما ۵ ساعت است و پس از آن نمونه به مدت حداقل ۱۲ ساعت در کوره در بسته تا دمای اتاق آنیل می‌شود. سرامیک اکسیدی حاصل سپس مجدداً به صورت مکانیکی خرد شده و در دسیکاتور خشک تحت فشار کاهش یافته تا زمان انجام سایر مراحل نگهداری می‌شود.

۳-۲- دکوراسیون نوری نانوذرات نقره

نیمه‌هادی بودن تیتانیوم نیوبات با نوار ممنوعه در حدود ۳ الکترون‌ولت (معادل انرژی فوتون‌های الکترومغناطیس با طول‌موج کمتر از ۴۲۰ نانومتر) فرصت جالبی برای کاهش یون‌های نقره بر روی غنی‌ترین بخش‌های سطح از الکترون به شمار می‌آید. بدین منظور ۲۰۰ میلی‌گرم از تیتانیوم نیوبات نانومتخلخل کلیسنه شده و خرد شده به ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار نیترات نقره افزوده می‌شود. سوسپانسیون حاصل در یک کریستالیزور با قطر زیاد و روی مگنتیک استیرر با استفاده از یک مگنت بلند به آهستگی مخلوط می‌شود و از بالا و بدون وجود هیچ مانعی با ۶ عدد لامپ LED هر کدام به توان ۱ وات و طول‌موج ۳۶۵ نانومتر (ساخت شرکت EPILEDs تایوان) به مدت یک ساعت تحت تابش قرار می‌گیرد. پس از گذشت زمان کافی (۳۰ دقیقه تا یک ساعت) سوسپانسیون از رنگ سفید به خاکستری تغییر رنگ می‌دهد. ذرات دکور شده سپس به لوله فالکن منتقل و در ۳۵۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ می‌شوند. به منظور حذف گونه‌های کاهش نیافته نقره و

۰/۸ تا ۳ ولت (نسبت به زوج ردوکس لیتیوم Li^0/Li^+) قرار داد. دستگاه باتری-تستر استفاده شده در این تحقیق از شرکت NEWARE (چین) و مدل ۴۰۰۰ بود.



شمای (۱): اجزاء و ابعاد نیم - پیل لیتیوم از نوع ۲۰۳۲.

۳- نتایج و بحث

الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های پودری حاصل (تیتانیوم نیوبات شاهد، نمونه نانوساختار و نمونه دکور شده با نقره) در شکل (۱) نشان داده شده‌اند. تمامی الگوهای پراش با استفاده از کارت استاندارد مربوط به فاز منوکلینیک TiNb_2O_7 (شماره ۱۳۷۴-۷۷ در دیتابیس JCPDS) با گروه فضایی $C2/m$ قابل اندیس‌گذاری هستند. در مورد نمونه دکور شده با نانوذرات نقره هیچ یک از پیک‌های مشخصه فلز نقره که در شکل با نماد "n" نشان داده شده‌اند در الگوی پراش مشاهده نمی‌شود. این پدیده به محدودیت روش پراش سنجی پرتو ایکس پودری در تشخیص مقادیر کم ناخالصی فازی خصوصاً هنگامی که فاز زمینه بلور پیچیده‌ای با پیک‌های شدید و پر تعداد باشد برمی‌گردد.

ساختار کریستالی منوکلینیک تیتانیوم نیوبات با استوکیومتری TiNb_2O_7 از نوع برشی وزلی رات^۵ است. در این ساختار، تیتانیوم و نیوبوم به صورت تصادفی پخش شده‌اند؛ ولی نسبت مولی استوکیومتری در کل ساختار برقرار است. هر کدام از عناصر مذکور به وسیله شش اتم اکسیژن کوردینه می‌شوند که در نهایت به یک جزء (موتیف) هشت‌وجهی می‌انجامد. هشت‌وجهی‌های مذکور به نوبه خود با اشتراک گذاری لبه و گوشه نظم می‌یابند و کریستال در دامنه بلند تشکیل می‌شود. در این ساختار حفره‌های کریستالی به عنوان میزبان برگشت‌پذیر یون‌های لیتیوم عمل می‌کنند و زوج‌های ردوکس عناصر واسطه

اجتناب از جدایش نانوذرات احیاء شده بر روی سرامیک اکسیدی، یک‌بار شستشو با آب مقطر دیونیزه کفایت می‌کند. پودر خاکستری‌رنگ به دست آمده سپس در شرایط محیط و سپس در دیسکاتور با فشار کاهش یافته خشک می‌شود و تا استفاده بعدی در همین شرایط نگهداری می‌گردد.

۲-۴- ساخت نیم پیل سکه‌ای و مشخصه یابی گالوانواستاتیک

نمونه‌های سنتز شده در این مرحله از تحقیق به صورت نیم‌پیل‌های سکه‌ای ۲۰۳۲ درمی‌آیند. شماتیک این نیم‌پیل‌ها در شمای (۱) نشان داده شده است. پودر نهایی حاصل از مراحل قبل دوباره تا حد امکان با استفاده از هاون سائیده می‌شود و به صورت دوغاب با پلی وینیلیدین فلوراید (۹۹/۵ درصد از شرکت MTI چین) به عنوان بایندر و استیلن بلک (super-P شرکت MTI) به عنوان افزودنی رسانا با نسبت ۱۰:۱۰:۸۰ در حلال N-متیل پیرولیدون NMP درمی‌آید. لرزش مکانیکی شدید به مدت ۳۰ دقیقه برای اطمینان از همگن شدن دوغاب قبل از لایه نشانی لازم است. از تکنیک doctor blade برای لایه نشانی دوغاب بر روی فویل مس گرید باتری (MTI) قرار گرفته بر روی میز خلأ استفاده می‌شود. برای رسیدن به چگالی سطحی ۱/۵ تا ۲ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع لازم است ابزار doctor blade روی حدود ۲۰ میکرون تنظیم شود. پس از خشک شدن اولیه لایه‌ها با استفاده از نورد گرم متراکم می‌شوند و خشک شدن نهایی در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس و به مدت ۱۰ ساعت در آن خلأ صورت می‌گیرد. پس از پانچ کردن، لایه‌های خشک به دست آمده به گلاو باکس آرگون خشک منتقل می‌شوند و با دیگر اجزاء نیم پیل مونتاژ می‌گردند (کریمپینگ). این اجزاء شامل چیپس فلز لیتیوم (خلوص ۹۹/۹ درصد شرکت MTI)، غشاء پلی پروپیلن به عنوان جداکننده و الکترولیت لیتیوم هگزا فلوروفسفات LiPF_6 به غلظت ۱ مولار حل شده در مخلوط حلال کربنات از شرکت MTI هستند. پس از گذشت چند روز از مونتاژ پیل می‌توان آن را تحت آزمون ظرفیت سنجی گالوانواستاتیک در محدوده ولتاژ

این پیک دو قلو حتی علی‌رغم رزولوشن بالای دستگاه پراش سنجی به صورت یک پیک پهن دیده شوند ولی در مورد نمونه‌های حاضر این پدیده دیده نمی‌شود و پیک‌های دوقلو به خوبی از یکدیگر تشخیص داده می‌شوند.

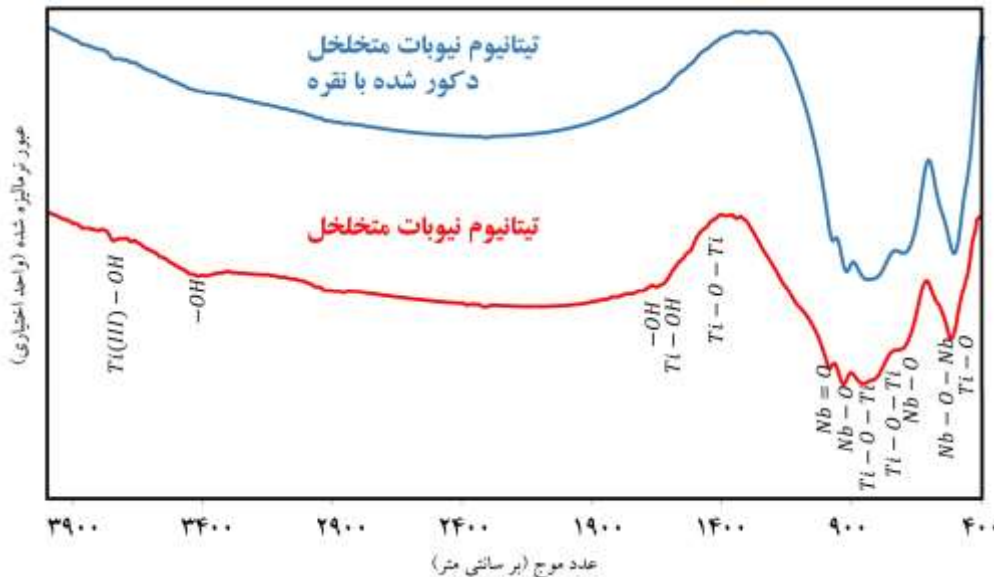
خلاصه‌ای از نتایج مشخصه‌یابی نمونه‌های مورد مطالعه از جمله پارامترهایی مثل اندازه کریستالیت، کرنش کریستالی، جدایش میانگین بین کریستالی و چگالی نابجایی‌ها که همگی از پهن‌شدگی پیک اصلی مربوط به فاز منوکلینیک در پراش سنجی پرتو ایکس پودری محاسبه شده‌اند در جدول (۱) مشاهده می‌شوند. همچنین در این جدول برای مقایسه مقادیر نوار ممنوعه انرژی و ظرفیت و بازده کولومی نمونه‌ها ارائه شده است. نحوه دستیابی به این پارامترها در ادامه مورد بحث قرار خواهد گرفت. لازم است توجه شود که پارامترهای کریستالی مهم مثل اندازه کریستالیت و کرنش کریستالی برای همه نمونه‌های مورد مطالعه در یک حدود قرار دارد؛ بدین ترتیب تغییرات فرآیندی پیش از کلسیناسیون مثل استفاده از الگوی نرم F127 و همچنین تغییرات پس از کلسیناسیون مثل دکوراسیون نوری با نانوذرات نقره تأثیر بسزایی در این پارامترهای مهم در زمینه عملکرد الکتروشیمیایی سرامیک نهایی ندارند. اندازه کریستالیت حدود ۱۵ نانومتری به دست آمده برای نمونه‌های مورد مطالعه برای کاهش طول مسیر انتقال الکترون و همچنین نفوذ یون لیتیوم، ایجاد فصل مشترک مؤثر و مطلوب بین جامد سرامیکی و الکترولیت در پیل الکتروشیمیایی و همچنین کم کردن اثر تغییرات حجمی مربوط به فرآیندهای لیتیوم دار شدن و خروج لیتیوم از ساختار کریستالی جالب توجه است و در سایر مطالعات گروه تحقیقاتی ما به عنوان مقدار بهینه به دست آمده است [۴۶]. در ابعاد کوچک‌تر، پدیده‌های فصل مشترکی به صورت ایجاد فصل مشترک جامد - الکترولیت نامطلوب و همچنین جدا شدن ذرات فعال از الکترودیسیک‌های شارژ و دشارژ اثر منفی خود را نشان می‌دهند.

تیتانیوم و نیوبوم باعث می‌شوند هنگام ورود و خروج یون‌های لیتیوم، خشی بودن بار الکتریکی کریستال حفظ شود. در این شرایط و با دارا بودن سه زوج ردوکس توسط دو یون فلزی، امکان میزبانی از تعداد بیشتری یون لیتیوم نسبت به تعداد کلی یون‌های فلزی هم وجود دارد (موسوم به فرا - لیتیوم دار شدن^۶). حفرات کریستالی مذکور در دو جهت کریستالی ۱۰۰ و ۰۱۰ به هم مربوط می‌شوند و تنها راه ارتباطی بین این دو کانال جهت ۰۰۱ در کریستال است [۵۳].

بیشترین شدت بین پیک‌های پراش پرتو ایکس ماده تیتانیوم نیوبات منوکلینیک مربوط به بازتاب صفحه (۳۰۰) و البته به علت داشتن فاصله بین صفحات مشابه بازتاب (۱۱۱) غیرقابل افتراق است. در هر سه نمونه مورد مطالعه مطابق شکل ۱ بیشترین شدت مربوط به همین بازتاب به معنای رشد ترجیحی در راستای جهت ۰۰۱ کریستال است و نشانگر موفق بودن روش سنتز در تولید ماده آندی با کیفیت است. همچنین پیک دوقلویی در حدود زاویه پراش ۴۴ درجه مشاهده می‌شود که در سمت زاویه کوچک‌تر مربوط به بازتاب (۰۰۵) و در سمت با زاویه بزرگ‌تر مربوط به بازتاب (۱۰۰۳-) است. گروه تحقیقاتی شرکت توشیبا در ثبت اختراع مربوط [۵۳] اشاره کرده‌اند که بهتر است شدت پیک با زاویه بزرگ‌تر از این دو کمتر از دیگری باشد که مجدداً نشانگر رشد ترجیحی و در راستای بهبود نفوذپذیری یون لیتیوم در ساختار کریستالی است. این شرط برای نمونه تیتانیوم نیوبات شاهد برقرار است ولی هنگام الگوگذاری با استفاده از F127 برای تولید سرامیک نانومتخلخل و سپس دکوراسیون نوری با نانوذرات نقره این نوع رشد ترجیحی اتفاق نمی‌افتد و شدت پیک دوقلوی مذکور برابر می‌شود. البته لازم به ذکر است که پس از دکوراسیون نوری با نانوذرات نقره این نسبت ثابت می‌ماند؛ که به معنای سالم ماندن کامل ساختار کریستالی سرامیک مورد نظر در مقیاس بالک پس از عملیات دکوراسیون نوری است. طی مطالعات گروه تحقیقاتی ما مشخص شده که در شرایطی ممکن است

کیفیت می‌باشند. در مورد نمونه تیتانیوم نیوبات نانومتخلخل دکور شده با نانوذرات نقره اما هیچ پیک قابل توجه اضافه‌ای مربوط به افزوده شدن این ذرات ثانویه دیده نشد.

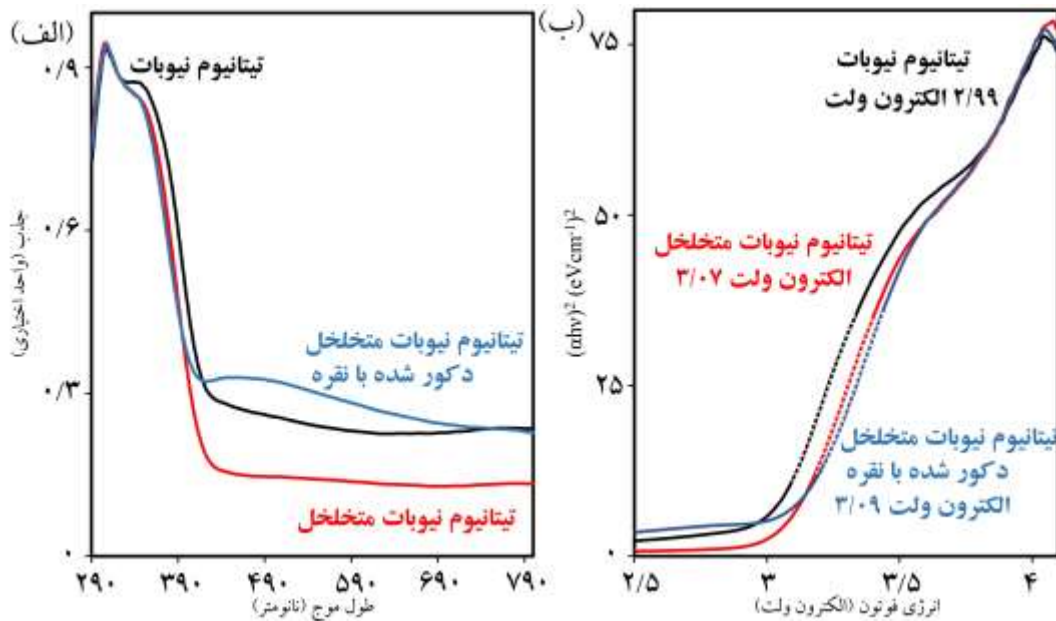
کشش پیوند دوگانه نیویوم=اکسیژن در ۹۵۰ بر سانتی‌متر و کشش پیوند نیویوم-اکسیژن در ۹۲۴ بر سانتی‌متر و کشش پیوند تیتانیوم-اکسیژن در ۵۲۰ بر سانتی‌متر مربوط هستند که همگی مؤید موفق بودن روش سنتز در تولید سرامیک با



شکل (۲): طیف‌های تبدیل فوریه عبور فرسوخ برای نمونه‌های تیتانیوم نیوبات متخلخل و تیتانیوم نیوبات متخلخل دکور شده با نقره.

دقت کافی برخوردار نیست و به همین دلیل از روش‌های دیگری مثل روش تائوک استفاده می‌شود. یان تائوک^۸ با مقایسه طیف جذب ژرمانیوم آمورف و مقایسه آن با انتقالات غیرمستقیم در ژرمانیوم کریستالی پیشنهاد کرد که با استفاده از برون‌یابی طیف‌های جذب می‌توان نوار ممنوعه نوری چنین نیمه‌هادی‌هایی را اندازه‌گیری کرد [۵۴، ۵۵]. بدین منظور از طیف جذب نمونه استفاده می‌شود. محور افقی به انرژی فوتون تبدیل می‌شود و سپس محور عمودی با کمیت $(ahv)^{1/2}$ رسم می‌گردد که در آن α ضریب جذب ماده است. در روش اصلاح شده تائوک اما توان کسر فوق به صورت $1/2$ در نظر گرفته می‌شود که کمیت α به طبیعت انتقال الکترونی مربوط است. در مورد انتقالات مستقیم و مجاز مقدار این کمیت برابر $0/5$ در نظر گرفته می‌شود [۵۶].

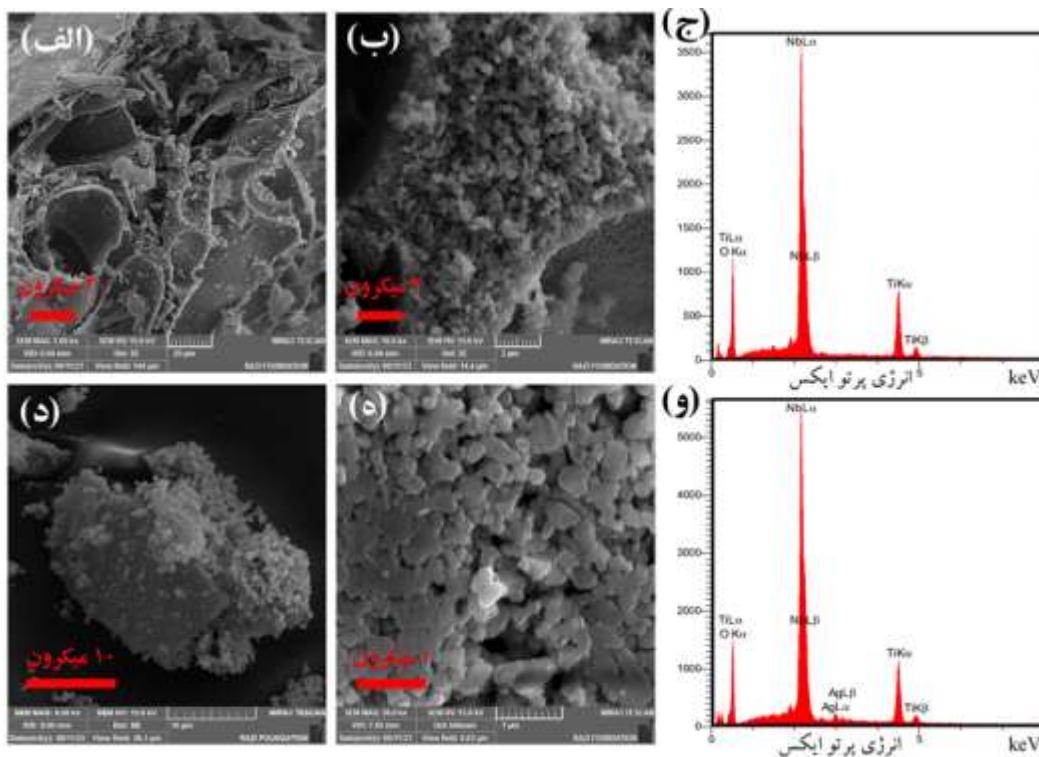
پهنای نوار ممنوعه نیمه‌هادی‌ها به صورت کمی با بررسی خواص جذب نور آن‌ها قابل اندازه‌گیری است. بدین منظور از روش طیف‌سنجی بازتاب محو^۷ و باریم سولفات به عنوان شاهد (بازتاب‌دهنده ایدئال) استفاده می‌شود. طیف‌های خوانده شده برای نمونه‌های مورد مطالعه در شکل (۳) نشان داده شده‌اند. رفتار نیمه‌هادی دارای نوار ممنوعه مشخص به خوبی برای هر سه نمونه قابل مشاهده است به نحوی که در طول موج‌های بلند ناحیه مرئی جذب قابل توجهی اندازه‌گیری نشده؛ ولی با رسیدن به انرژی نوار ممنوعه از حدود طول موج ۴۱۰ نانومتر به صورت ناگهانی جذب بالا می‌رود و یک لبه مشخص را ایجاد می‌کند؛ امتداد دادن این لبه و برون‌یابی به سمت محور طول موج می‌تواند عدد پهنای نوار ممنوعه را به دست بدهد؛ ولی استفاده از این روش از



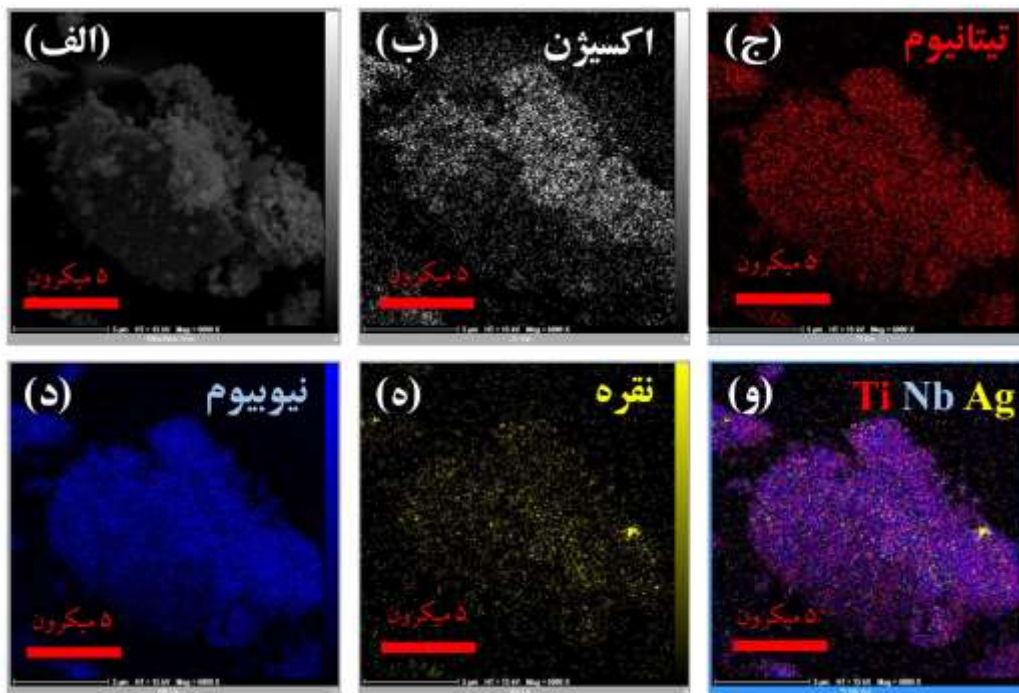
شکل (۳): (الف) طیف‌های بازتاب محو و (ب) تابع تانوک مربوط برای نمونه‌های تیتانیوم نیوبات شاهد، تیتانیوم نیوبات متخلخل و تیتانیوم نیوبات متخلخل دکور شده با نقره.

نقشه‌های توزیع عناصر بر اساس سیگنال اشعه ایکس مشخصه و به صورت چندکاناله اندازه‌گیری شده‌اند و در شکل (۵) مشاهده می‌شوند. توزیع عناصر اکسیژن، تیتانیوم و نیوبوم در نمونه کاملاً یکنواخت است و این مشاهده مؤید خلوص فازی و تأکیدی بر نتیجه پراش سنجی پرتو ایکس پودری است. در مورد نقره دکور شده اما شرایط متفاوت است. علی‌رغم میزان اندک حضور نقره، توزیع آن اصلاً یکنواخت نیست و با توجه به مکانیزم دوگانه روش دکوراسیون نوری روی نیمه‌هادی می‌توان نانوذرات پراکنده را به احیای نوری خود به خودی و ذره درشت‌تر را به احیای فتوکاتالیستی روی مرکز سطحی تجمع الکترون نسبت داد. اهمیت افزایش هدایت الکتریکی سطحی ماده در کاربردهای الکتروشیمیایی از کوچک بودن مراکز تجمع بار روی سطح آن نسبت به کل سطح در تماس با الکترولیت، دیگر ذرات و جمع‌کننده جریان مشخص است.

روش میکروسکوپی الکترونی روشی نشر میدان جهت مطالعه مورفولوژی نمونه‌های مورد مطالعه استفاده شده است. نتایج حاصل در شکل (۴) ارائه شده‌اند. مشاهده می‌شود که استفاده از الگوی نرم F127 در سنتز سل-ژل باعث تغییر قابل توجه در مورفولوژی سرامیک نهایی شده و ساختار نمونه مذکور به صورت نانومتخلخل و تشکیل شده از کریستالیت‌های بسیار ریز است. از سوی دیگر با دکوراسیون نوری نانوذرات نقره مورفولوژی در ابعاد مورد مطالعه تغییر قابل ملاحظه‌ای نشان نمی‌دهد. این مشاهده به کوچک بودن نانوذرات نقره دکور شده با این روش نسبت به حد تشخیص روش برمی‌گردد. طیف‌های آنالیز عنصری ارائه شده در شکل (۴) به خوبی ترکیب شیمیایی سرامیک تیتانیوم نیوبات و همچنین اضافه شدن پیک‌های مربوط به نقره پس از دکوراسیون را نشان می‌دهند.



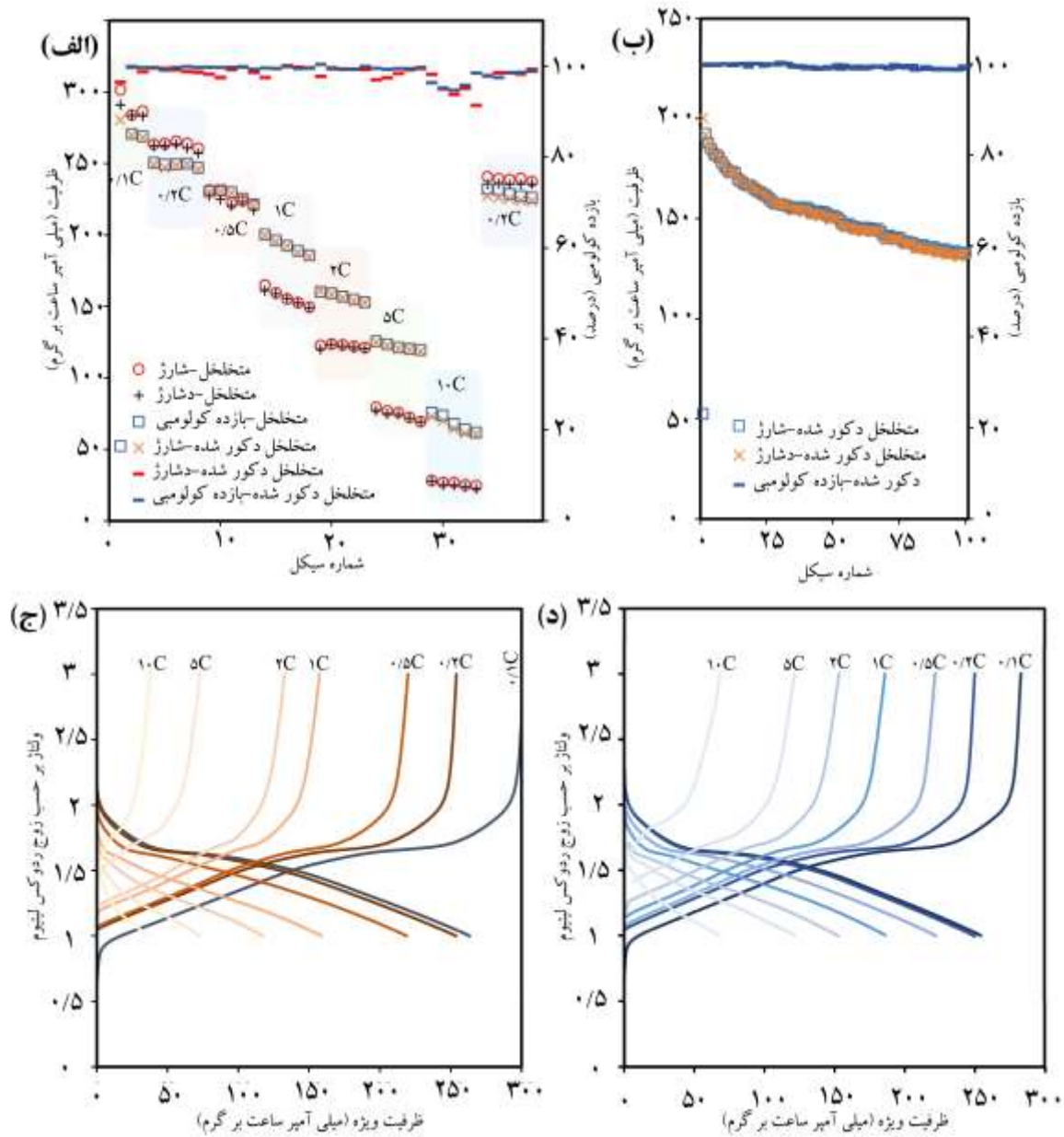
شکل (۴): میکروگراف‌های الکترونی روبشی نشر میدان به همراه طیف‌های پخش انرژی اشعه ایکس برای نمونه‌های تیتانیوم نیوبات متخلخل (الف-ج) و تیتانیوم نیوبات متخلخل دکور شده با نقره (د-و).



شکل (۵): میکروگراف الکترونی روبشی نشر میدان در مد الکترون بازگشتی (الف) و نقشه‌های توزیع عناصر سازنده به همراه نقشه ترکیبی سه عنصر اصلی تیتانیوم، نیوبوم و نقره (و) برای نمونه تیتانیوم نیوبات متخلخل دکور شده با نقره.

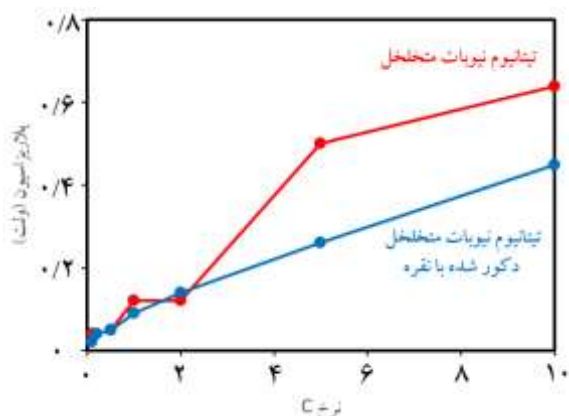
با ذرات نقره آشکار می‌شود. در نرخ‌های بالا (شارژ و دشارژ سریع)، هدایت الکترونی نقش مهمی در تعیین سرعت فرآیندهای شارژ و دشارژ ایفا می‌کند و بدون هدایت کافی، ظرفیت مطلوب نخواهد بود. از سوی دیگر باتری قابل استفاده باید بتواند در تعداد سیکل قابل توجهی ظرفیت مطلوب را حفظ نماید. نمونه بهینه نانومتخلخل دکور شده با نانوذرات نقره جهت مطالعه این ویژگی تحت نرخ شارژ و دشارژ ۱C (مدت زمان ۱ ساعت برای شارژ و برای دشارژ) و ۱۰۰ سیکل پشت سر هم مورد آزمون قرار گرفته است. مقایسه ظرفیت در سیکل صدم و سیکل دوم حفظ ۶۹ درصدی ظرفیت را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که ظرفیت سیکل اول برای نیم پیل قابل اعتماد نیست چرا که نیم پیل ساخته شده با کاتد خالی از لیتیوم و آند فلز لیتیوم از ابتدا در وضعیت شارژ قرار دارد و صرفاً از سیکل دوم ظرفیت‌ها قابل اعتماد هستند (در پیل کامل است که تیتانیوم نیوبات به عنوان آند عمل می‌کند نه نیم پیل). بخش‌های "ج" و "د" شکل (۶) منحنی‌های شارژ و دشارژ را به ترتیب برای نمونه متخلخل و نمونه متخلخل دکور شده با نقره ارائه می‌کنند.

برای آزمون الکتروشیمیایی نیم‌پیل‌های ساخته شده با نمونه‌های مورد مطالعه و فلز لیتیوم به عنوان آند از ظرفیت تئوریک $387/6$ میلی‌آمپر ساعت بر گرم به منظور محاسبه نرخ C (جریانی که در آن طی یک ساعت باتری شارژ یا دشارژ می‌شود) استفاده شده است. آزمون شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک نیم‌پیل‌های سکه‌ای در دمای اتاق انجام شده و نتایج حاصل در شکل (۶) قابل مشاهده‌اند. بخش "الف" شکل (۶) نتایج به دست آمده در نرخ‌های مختلف شارژ و دشارژ و بخش "ب" نتایج آزمون سیکلی نمونه بهینه نانومتخلخل دکور شده با نانوذرات نقره را نشان می‌دهد. در بررسی نتایج ظرفیت در نرخ‌های مختلف (آزمون نرخ) مشخص است که نمونه متخلخل (بدون نقره) در نرخ‌های کند ظرفیت بالاتری دارد. در چنین نرخ‌هایی ظرفیت وابستگی زیادی به هدایت الکتریکی ندارد چرا که فرصت لازم برای انجام فرآیندهای انتقال الکترون و ردوکس یون‌های سازنده به ماده داده می‌شود. پس نمونه‌ای که مقدار بیشتری ماده فعال میزبان یون لیتیوم دارد ظرفیت ویژه بالاتری به دست خواهد داد و این کاملاً مورد انتظار است. از سوی دیگر با افزایش نرخ شارژ و دشارژ اختلاف بین نمونه متخلخل و نمونه متخلخل دکور شده



شکل (۶): نتایج آزمون ظرفیت سنجی گالوانواستاتیک نیم پیل سکه‌ای در دمای اتاق در الف) نرخ‌های مختلف برای سه نمونه تیتانیوم نیوبات شاهد، تیتانیوم نیوبات متخلخل و تیتانیوم نیوبات متخلخل دکور شده با نقره و ب) در طی ۱۰۰ سیکل شارژ و دشارژ در نرخ 1C برای نمونه تیتانیوم نیوبات نانومتخلخل دکور شده با نانوذرات نقره، ج) منحنی‌های شارژ و دشارژ برای نمونه تیتانیوم نیوبات متخلخل در نرخ‌های مختلف C و د) منحنی‌های شارژ و دشارژ برای نمونه تیتانیوم نیوبات متخلخل دکور شده با نقره در نرخ‌های مختلف C.

پلاریزاسیون الکتروود در صورت دکور شدن با نقره مشاهده می شود (شکل (۷)).



شکل (۷): میزان پلاریزاسیون در نرخ های مختلف C

در جدول (۲) خلاصه ای از نتیجه به دست آمده در این تحقیق در مقایسه با برخی گزارش های انتخابی در ادبیات موضوع را ارائه می کند. مشاهده می شود که مهندسی مورفولوژی و ایجاد تخلخل به نوبه خود باعث بهبود ظرفیت نرخی تیتانیوم نیوبات شده است. همچنین دوپینگ و دکوراسیون با نقره اثر مثبت در افزایش ظرفیت خصوصاً در نرخ های بالا دارند. لازم به توجه است که میزان نقره استفاده شده در گزارش های قبلی و نحوه دکوراسیون آن ها با گزارش حاضر متفاوت بوده و تفاوت مشاهده شده در عدد مطلق ظرفیت بدین ترتیب قابل توجیه است.

مطالعات الکتروشیمیایی نشان داده اند که هنگام شارژ و دشارژ در محدوده ۰/۳ تا ۰/۸ ولت نسبت به زوج ردوکس لیتیوم، انجام واکنش های ردوکس در ولتاژهای ۱/۶۸ ولت و ۱/۴۵ ولت مشاهده می شوند که به هر دو زوج ردوکس Ti^{4+}/Ti^{3+} و Nb^{5+}/Nb^{4+} مربوط می شود. احیاء در ولتاژ ۱/۷۵ ولت می تواند به تغییر والانس جزئی Ti^{4+}/Ti^{3+} در تیتانیوم نیوبات ربط داده شود [۵۷-۵۸]. جابجایی اندکی در پیک های احیاء پس از سیکل اول به سمت ولتاژ بالاتر مشاهده شده که احتمالاً به علت تغییر در ساختار الکترونی الکتروود کاری تیتانیوم نیوبات مربوط است چرا که یون های لیتیوم به صورت برگشت ناپذیر وارد شبکه آن می شوند (توجه به این نکته ضروری است که بازده کولومی در سیکل اول ۱۰۰ درصد نیست). ولتاژ میانگین ذخیره سازی لیتیوم در حدود ۱/۶۴ ولت و پلاریزاسیون سیکل های بعدی کمتر از سیکل نخست مشاهده شده است؛ بدان معنا که کینتیک واکنش پس از سیکل نخست بهبود پیدا می کند [۵۹].

منحنی های شارژ و دشارژ تیتانیوم نیوبات (بخش های "ج" و "د" شکل (۶)) به سه بخش تقسیم می شوند؛ ولتاژ مدار باز ۳/۰ ولت به سرعت با شروع دشارژ تا حدود ۲ ولت کاهش می یابد. سپس منحنی دشارژ طی یک شیب از ۱/۲ ولت تا ۱/۶ ولت و سپس یک بخش صاف ۱' کوتاه در ۱/۶ ولت و در ادامه یک شیب از ۱/۶ ولت تا ۱/۰ ولت کاهش می یابد. مورد جالب توجه دیگر قابل مشاهده در مورد نمودارهای شارژ و دشارژ گالوانوستاتیک، تفاوت بین بخش صاف شاخه های شارژ و دشارژ در نرخ های مختلف است که برای هر دو نمونه مورد مطالعه با افزایش نرخ زیاد می شود. این کمیت در واقع پلاریزاسیون الکتروود است و افزایش آن باعث کاهش ظرفیت و جلوگیری از انجام واکنش های دخول و خروج لیتیوم توسط الکتروود می شود. در نرخ های پایین (تا ۲C) تفاوت چندانی بین نمونه متخلخل و نمونه متخلخل دکور شده با نقره مشاهده نمی شود اما با افزایش نرخ شارژ و دشارژ این تفاوت معنی دار و به صورت کاهش

جدول (۲): مقایسه نتایج ظرفیت نرخ تیتانیوم نیوبات‌های ساخته شده در ادبیات موضوع و مطالعه حاضر.

مرجع	روش	رفتار نرخ		ترکیب
		C	ظرفیت*	
[۳۷]	سولوترمال	۰/۲ ۱	۲۵۰ ۱۹۷	خالص TiNb ₂ O ₇
[۶۰]	مکانوشیمیایی	۰/۵ ۱	۲۵۵ ۲۴۰	خالص TiNb ₂ O ₇
[۶۱]	مکانوشیمیایی	۰/۲ ۱	۲۵۰ ۲۳۰	دوپ شده Tb:TiNb ₂ O ₇
[۳۱]	سولوترمال	۰/۵ ۱	۳۲۰ ۲۹۵	دوپ شده V: TiNb ₂ O ₇
[۳۵]	سولوترمال	۱ ۱۰	۲۹۰ ۲۰۰	دکور شده Ag/TiNb ₂ O ₇
[۳۴]	سولوترمال	۰/۱ ۱	۳۰۰ ۲۴۰	دکور شده Ag/TiNb ₂ O ₇
[۴۶]	سل-ژل	۰/۱ ۱	۲۶۰ ۹۰	خالص TiNb ₂ O ₇
مطالعه حاضر	سل-ژل	۰/۱ ۱	۲۸۰ ۱۵۰	خالص TiNb ₂ O ₇
	دکوراسیون نوری	۰/۱ ۱	۲۷۰ ۱۸۰	دکور شده Ag/TiNb ₂ O ₇

* با واحد میلی آمپر ساعت بر گرم ماده فعال

سینک‌های الکترونی جهت بهبود هدایت الکتریکی بین ذرات و همچنین بین ذرات فعال و جمع کننده جریان در مناسب ترین موقعیت قرار بگیرند که لزوماً روی کل سطح ذرات به صورت یکنواخت پراکنده نیست. مطالعات الکتروشیمیایی نیم پیل در برابر فلز لیتیوم به عنوان آند نشان دادند که دکوراسیون با نانوذرات نقره باعث کاهش پلاریزاسیون خصوصاً در نرخ‌های کاری بالا می‌شود و با توجه به میزان اندک نقره استفاده شده برای کاربرد عملی بسیار مناسب است. مطالعات بهینه‌سازی آند‌های باتری لیتیوم یون بر پایه تیتانیوم نیوبات در گروه تحقیقاتی ما جهت گسترش دانش فنی و همچنین تعمیق دانش در این زمینه ادامه دارد. امید است بخشی از پروژه که در اینجا ارائه شد مقبول جامعه علمی ایران قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

نویندگان از کمک‌های مالی، علمی و عملی ستاد نانو، کمیته ملی باتری نانو (بالأخص جناب آقای مهندس باقریان) و دانشگاه صنعتی خواجه‌نصیرالدین طوسی (بالأخص جناب آقای مهندس علیزاده) تشکر می‌نمایند. همچنین از کمک‌های بی‌دریغ جناب آقای مهندس محمد رحمانی (دانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه تهران) و جناب آقای دکتر حامد آقامحمدی (دانشگاه صنعتی خواجه‌نصیرالدین طوسی) کمال تشکر به عمل می‌آید.

۵- مراجع

[1] Y. He, K. Xiang, W. Zhou, Y. Zhu, X. Chen & H. Chen, "Folded-hand silicon/carbon three-dimensional networks as a binder-free advanced anode for high-performance lithium-ion batteries", Chemical Engineering Journal, vol. 353, pp. 666-678, 2018.

[2] K. Jeong, J. M. Kim, S. Kim & G. Y. Jung, "Carbon-Nanotube-Cored Cobalt Porphyrin as a 1D Nanohybrid Strategy for High-Performance Lithium-Ion Battery Anodes", Advanced Functional Materials, vol. 29, no. 24, p. 1806937, 2019.

۴- نتیجه گیری

استوکیومتری TiNb₂O₇ به عنوان غنی ترین ترکیب خالص از تیتانیوم در دیاگرام فازی اکسید تیتانیوم-اکسید نیوبیوم است و به عنوان یک آند جایگزین برای نسل اول گرافیت و نسل دوم لیتیوم تیتانات مدنظر قرار گرفته است. افزایش هدایت الکتریکی و یونی این ماده برای گسترش کاربرد عملی آن ضرورت دارد. در پژوهش حاضر، ایجاد تخلخل به ابعاد مناسب با استفاده از الگوی نرم F127 و همچنین دکوراسیون نوری نانوذرات نقره بر روی مراکز سطحی تجمع الکترون بر خواص و همچنین رفتار نرخ و سیکلی تیتانیوم نیوبات نشان داده شد. خلوص فازی بالا به همراه رشد ترجیحی در راستای کانال نفوذ سریع یون لیتیوم و اندازه کریستالیت حدود ۱۵ نانومتر بدون وجود باقی مانده‌های آلی پس از کلسیناسیون، نوار ممنوعه نوری حدود ۳ الکترون ولت و مورفولوژی متخلخل برای نمونه‌های سنتز شده به دست آمد. روش دکوراسیون نوری با استفاده از الکترون‌های تهیج شده روی سطح نیمه‌هادی برای احیاء گونه‌های محلول نقره باعث می‌شود این

- [14] C. J. Orendorff & D. H. Doughty, "Lithium ion battery safety", *The Electrochemical Society Interface*, vol. 21, no. 2, pp. 35-35, 2012.
- [15] S. Scharner, W. Weppner & P. Schmid-Beurmann, "Evidence of Two-Phase Formation upon Lithium Insertion into the $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ Spinel", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, no. 3, pp. 857-861, 1999.
- [16] M. Wagemaker, D. R. Simon, E. Kelder & J. Schoonman, "A kinetic two-phase and equilibrium solid solution in spinel $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ", *Advanced Materials*, vol. 18, no. 23, pp. 3169-3173, 2006.
- [17] J. F. Colin, V. Godbole & P. Novák, "In situ neutron diffraction study of Li insertion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ", *Electrochemistry communications*, vol. 12, no. 6, pp. 804-807, 2010.
- [18] N. Kumagai, Y. Koishikawa, S. Komaba & N. Koshiba, "Thermodynamics and Kinetics of Lithium Intercalation into Nb_2O_5 Electrodes for a 2 V Rechargeable Lithium Battery", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, no. 9, p. 3203, 1999.
- [19] A. L. Viet, M. Reddy, R. Jose, B. Chowdari & S. Ramakrishna, "Nanostructured Nb_2O_5 polymorphs by electrospinning for rechargeable lithium batteries", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 1, pp. 664-671, 2010.
- [20] H. Zhang, Y. Wang, P. Liu, S. L. Chou & et al., "Highly ordered single crystalline nanowire array assembled three-dimensional $\text{Nb}_3\text{O}_7(\text{OH})$ and Nb_2O_5 superstructures for energy storage and conversion applications", *ACS nano*, vol. 10, no. 1, pp. 507-514, 2016.
- [21] V. Pralong, A. R. Munnangi, V. Caignaert & S. Malo, "A new form of LiNbO_3 with a lamellar structure showing reversible lithium intercalation", *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 7, pp. 1915-1922, 2011.
- [22] Q. Fan, L. Lei & Y. Sun, "Facile synthesis of a 3D-porous LiNbO_3 nanocomposite as a novel electrode material for lithium ion batteries", *Nanoscale*, vol. 6, no. 13, pp. 7188-7192, 2014.
- [23] J. T. Han, D. Q. Liu, S. H. Song, Y. Kim & J. B. Goodenough, "Lithium ion intercalation performance of niobium oxides: $\text{KNb}_5\text{O}_{13}$ and $\text{K}_6\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ", *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 20, pp. 4753-4755, 2009.
- [24] Y. Lu, J. B. Goodenough, G. K. P. Dathar, G. Henkelman, J. Wu & K. Stevenson, "Behavior of
- [3] J. R. Miller, "Valuing reversible energy storage", *Science*, vol. 335, no. 6074, pp. 1312-1313, 2012.
- [4] M. Li, J. Lu, Z. Chen & K. Amine, "30 years of lithium-ion batteries", *Advanced Materials*, vol. 30, no. 33, p. 1800561, 2018.
- [5] Y. G. Guo, J. S. Hu & L. J. Wan, "Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices", *Advanced Materials*, vol. 20, no. 15, pp. 2878-2887, 2008.
- [6] L. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi & X. Zhang, "Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries", *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 8, pp. 2682-2699, 2011.
- [7] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu & J. Xue, "Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials", *Science*, vol. 270, no. 5236, pp. 590-593, 1995.
- [8] K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki & M. Endo, "A mechanism of lithium storage in disordered carbons", *Science*, vol. 264, no. 5158, pp. 556-558, 1994.
- [9] K. Persson, V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, Y. Hinuma, Y. S. Meng, A. Van Der Ven & V. Srinivasan, "Lithium diffusion in graphitic carbon," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 1, no. 8, pp. 1176-1180, 2010.
- [۱۰] س.ع. حسینی مرادی، ن. قبادی و م. امیرزاده، "ساخت الکترودهای ابرخازنی نیکل منگنز اکسید (NiMnO_3) نانوصفحه‌ای با استفاده از روش سنتز هیدروترمال،" *فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، دوره ۲، شماره ۱۷، ص ۲۵-۳۳، ۱۴۰۲.
- [11] M. Azadfalsh, A. Sedghi, A. Mehdikhani & H. Hosseini, "Enhancing Electrochemical Performance of Super capacitors Electrode Using Nickel-Based Metal-Organic", *Advanced Processes in Materials Engineering*, vol. 3, no. 16, pp. 55-70, 1401. [Online]. Available: <http://sanad.iaui.ir/fa/Article/1089929>.
- [12] X. Wu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhangad & J. G. Zhang, "Lithium metal anodes for rechargeable batteries", *Energy & Environmental Science*, vol. 7, no. 2, pp. 513-537, 2014.
- [13] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee & G. Yushin, "Lithium battery materials: present and future", *Materials today*, vol. 18, no. 5, pp. 252-264, 2015.

- [35] G. Liu, X. Liu, Y. Zhao, X. Ji & J. Guo, "Synthesis of Ag-coated TiNb₂O₇ composites with excellent electrochemical properties for lithium-ion battery", *Materials Letters*, vol. 197, pp. 38-40, 2017.
- [36] H. Aghamohammadi, N. Hassanzadeh & R. Eslami-Farsani, "A review study on titanium niobium oxide-based composite anodes for Li-ion batteries: Synthesis, structure, and performance", *Ceramics International*, vol. 47, no. 19, pp. 26598-26619, 2021.
- [37] H. Aghamohammadi, R. Eslami-Farsani & H. I. Oskouei, "Electrochemical performance of TiNb₂O₇/graphene/CNTs hybrid nanocomposites as anode materials for Li-ion batteries", *Diamond and Related Materials*, vol. 141, p. 110654, 2024.
- [38] H. Aghamohammadi & R. Eslami-Farsani, "Effects of calcination parameters on the purity, morphology, and electrochemical properties of the synthesized TiNb₂O₇ by the solvothermal method as anode materials for Li-ion batteries", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 917, p. 116394, 2022.
- [39] H. I. Oskouei, H. Aghamohammadi & R. Eslami-Farsani, "Electrochemical performance of TiNb₂O₇ nanoparticles anchored with different contents of MWCNTs as anode materials for Li-ion batteries", *Ceramics International*, vol. 48, no. 10, pp. 14717-14725, 2022.
- [40] H. Aghamohammadi & R. Eslami-Farsani, "Synthesis and electrochemical performance of TiNb₂O₇ nanoparticles grown on electrochemically prepared graphene as anode materials for Li-ion batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 535, p. 231418, 2022.
- [41] Y. Wu, D. Liu, D. Qu & J. Li, "Porous oxygen-deficient TiNb₂O₇ spheres wrapped by MXene as high-rate and durable anodes for liquid and all-solid-state lithium-ion batteries," *Chemical Engineering Journal*, vol. 438, p. 135328, 2022.
- [42] H. Aghamohammadi, N. Hassanzadeh & R. Eslami-Farsani, "A comprehensive review study on pure titanium niobium oxide as the anode material for Li-ion batteries", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 911, p. 165117, 2022.
- [43] S. R. Kia & M. Khodaei, "Synthesis of TiNb₂O₇ by mechanical alloying and subsequent heat treatment as an anode material for Li-ion batteries", in *2023 5th Iranian International Conference on Microelectronics (IICM), 2023: IEEE*, pp. 195-198.
- [25] G. Li, X. Wang & X. Ma, "Tetragonal VNb₉O_{24.9}-based nanorods: a novel form of lithium battery anode with superior cyclability", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 40, pp. 12409-12412, 2013.
- [26] J. T. Han & J. B. Goodenough, "3-V full cell performance of anode framework TiNb₂O₇/spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄", *Chemistry of materials*, vol. 23, no. 15, pp. 3404-3407, 2011.
- [27] J. T. Han, Y. H. Huang & J. B. Goodenough, "New anode framework for rechargeable lithium batteries", *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 8, pp. 2027-2029, 2011.
- [28] C. Yang, D. Ma, J. Yang & M. Manawan, "Crystallographic Insight of Reduced Lattice Volume Expansion in Mesoporous Cu²⁺-Doped TiNb₂O₇ Microspheres during Li⁺ Insertion", *Advanced Functional Materials*, vol. 33, no. 15, p. 2212854, 2023.
- [29] H. Choi, T. Kim & H. Park, "Defect engineering of TiNb₂O₇ compound for enhanced Li-ion battery anode performances", *Electrochimica Acta*, vol. 404, p. 139603, 2022.
- [30] C. Lei, X. Qin, S. Huang, T. Wei & Y. Zhang, "Mo-Doped TiNb₂O₇ Microspheres as Improved Anode Materials for Lithium-Ion Batteries", *ChemElectroChem*, vol. 8, no. 17, pp. 3379-3383, 2021.
- [31] K. Liu, J. A. Wang, J. Yang, D. Zhao & et al., "Interstitial and substitutional V⁵⁺-doped TiNb₂O₇ microspheres: a novel doping way to achieve high-performance electrodes", *Chemical Engineering Journal*, vol. 407, p. 127190, 2021.
- [32] A. Shi, Y. Zhang, Sh. Geng, X. Song & et al., "Highly oxidized state dopant induced Nb-O bond distortion of TiNb₂O₇ for extremely fast-charging batteries", *Nano Energy*, vol. 123, p. 109349, 2024.
- [33] Y. Zhang, M. Zhang, Y. Liu, H. Zhu & et al., "Oxygen vacancy regulated TiNb₂O₇ compound with enhanced electrochemical performance used as anode material in Li-ion batteries", *Electrochimica Acta*, vol. 330, p. 135299, 2020.
- [34] X. Zhang, Z. Zhang, J. Zhang, W. Mao, K. Bao & Y. Qian, "Nano silver modified TiNb₂O₇ as high-rate lithium-ion storage materials", *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 151, p. 110422, 2023.

- electrolyte battery and battery pack", USA Patent Appl. 13/281,968, 2016.
- [54] J. Tauc, "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si", Materials research bulletin, vol. 3, no. 1, pp. 37-46, 1968.
- [55] J. Tauc, R. Grigorovici & A. Vancu, "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium", physica status solidi (b), vol. 15, no. 2, pp. 627-637, 1966.
- [56] P. Yu, "Fundamentals of semiconductors", Springer, 2005.
- [57] L. Kavan, M. Zukulová, M. Kalbáč & M. Graetzel, "Lithium insertion into anatase inverse opal", Journal of the Electrochemical Society, vol. 151, no. 8, p. A1301, 2004.
- [58] P. Roy, S. Berger & P. Schmuki, "TiO₂ nanotubes: synthesis and applications", Angewandte Chemie International Edition, vol. 50, no. 13, pp. 2904-2939, 2011.
- [59] X. Lu, Z. Jian, Zh. Fang, L. Gu & et al., "Atomic-scale investigation on lithium storage mechanism in TiNb₂O₇", Energy & Environmental Science, vol. 4, no. 8, pp. 2638-2644, 2011.
- [60] J. Fan, Zh. Chen, Ch. Liang, K. Tao & et al., "10 μm-Level TiNb₂O₇ Secondary Particles for Fast-Charging Lithium-Ion Batteries", Chemistry–A European Journal, vol. 30, no. 6, p. e202302857, 2024.
- [61] Y. Zhang, C. Kang, W. Zhao, B. Sun & et al., "Crystallographic engineering to reduce diffusion barrier for enhanced intercalation pseudocapacitance of TiNb₂O₇ in fast-charging batteries," Energy Storage Materials, vol. 47, pp. 178-186, 2022.
- [44] G. B. Thiyagarajan, V. Shanmugam, M. Wilhelm, S. Mathur, S. B. Moodakare & R. Kumar, "TiNb₂O₇-Keratin derived carbon nanocomposites as novel anode materials for high-capacity lithium-ion batteries", Open Ceramics, vol. 6, p. 100131, 2021.
- [45] B. Guo, X. Yu, X. G. Sun, M. Chi & et al., "A long-life lithium-ion battery with a highly porous TiNb₂O₇ anode for large-scale electrical energy storage", Energy & Environmental Science, vol. 7, no. 7, pp. 2220-2226, 2014.
- [46] A. Rahmani & M. Khodaei, "Hard and soft templating approaches in evaporative sol-gel synthesis of TiNb₂O₇ nanostructures as active materials for Li-ion batteries", Journal of Sol-Gel Science and Technology, pp. 1-11, 2024.
- [47] L. Hu, C. Lin, C. Wang & Y. Chao, "TiNb₂O₇ nanorods as a novel anode material for secondary lithium-ion batteries", Functional Materials Letters, vol. 9, no. 06, p. 1642004, 2016.
- [48] S. Lou, X. Cheng, Y. Zhao, A. Lushington & et al., "Superior performance of ordered macroporous TiNb₂O₇ anodes for lithium ion batteries: understanding from the structural and pseudocapacitive insights on achieving high rate capability", Nano Energy, vol. 34, pp. 15-25, 2017.
- [49] H. Li, Y. Zhang, Y. Tang, F. Zhao & et al., "TiNb₂O₇ nanowires with high electrochemical performances as anodes for lithium ion batteries", Applied Surface Science, vol. 475, pp. 942-946, 2019.
- [50] L. Fei, Y. Xu, X. Wu, Y. Li & et al., "SBA-15 confined synthesis of TiNb₂O₇ nanoparticles for lithium-ion batteries", Nanoscale, vol. 5, no. 22, pp. 11102-11107, 2013.
- [51] H. Li, L. Shen, J. Wang, Sh. Fang & et al., "Three-dimensionally ordered porous TiNb₂O₇ nanotubes: A superior anode material for next generation hybrid supercapacitors", Journal of Materials Chemistry A, vol. 3, no. 32, pp. 16785-16790, 2015.
- [52] K. J. Griffith, I. D. Seymour, M. A. Hope, M. M. Butala, L. K. Lamontagne & et al., "Ionic and electronic conduction in TiNb₂O₇", Journal of the American Chemical Society, vol. 141, no. 42, pp. 16706-16725, 2019.
- [53] Y. Harada, N. Takami, H. Inagaki & Y. Yoshida, "Battery active material, nonaqueous

۶- پی نوشت

- [1] Zero Strain
 [2] John B. Goodenough
 [3] Evaporation-Induced Self-Assembly
 [4] Xerogel
 [5] Wadsley–Roth Crystallographic Shear Structure
 [6] Overlithiation
 [7] Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS)
 [8] Jan Tauc
 [9] Open Circuit Voltage
 [10] Plateau