

سنتز میکروکره‌های کامپوزیتی Cr_2O_3/C حاوی نانوذرات Cr_2O_3 و بررسی اثر متغیرهای واکنش سولوترمال بر مورفولوژی کامپوزیت

امیر حسین اسراری*^۱ و بهروز شایق بروجنی^۲

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

۲- دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۰۹/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۱۰/۲۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۱۱/۰۸

چکیده

نانواکسیدهای عناصر واسطه جایگاه ویژه‌ای را در ساخت الکتروآند باتری‌های یون لیتیومی دارند. در این تحقیق میکروکره‌های Cr_2O_3/C با استفاده از روش سولوترمال به صورت یک مرحله‌ای برای اولین بار تولید شد. آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) جهت آنالیز محصولات استفاده شد. تعیین مقدار کربن در نمونه‌های سنتز شده با استفاده از آنالیز حرارتی (TGA) انجام شد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد کربن در کامپوزیت به صورت آمورف می‌باشد و تنها پیک Cr_2O_3 را در الگوی XRD می‌توان مشاهده نمود. اندازه بلورک‌های Cr_2O_3 با استفاده از روش ویلیامسون-هال برابر ۳۶ nm محاسبه شد. محتوای کربن در کامپوزیت حدوداً برابر ۶۳ درصد وزنی محاسبه شد. تصاویر حاصل از SEM نشان می‌دهد که سطح کره‌های تولید شده نسبتاً صاف و متوسط قطر آنها در حدود ۲ میکرون می‌باشد. اندازه و مورفولوژی میکروکره‌های کربنی می‌تواند با تغییر در شرایط واکنش سولوترمال کنترل شود و در محدوده ۰/۷ تا ۳/۵ میکرون تغییر کند.

واژه‌های کلیدی: میکروکره، سولوترمال، Cr_2O_3 ، کربن، الکترواد.

۱- مقدمه

حاکی از ظرفیت الکتروشیمیایی بالای این نانواکسیدها می‌باشد [۲]. اما استفاده از این مواد مشکلاتی را به همراه داشته است. علت اصلی تجاری نشدن الکترودهای ساخته شده با این نانواکسیدها، تغییر حجمی است که در نتیجه تجمع ذرات نانومتری و به اصطلاح آلیاژی شدن این ذرات با لیتیم، به وجود می‌آید [۳]. تغییرات مکرر حجم در طول فرآیند شارژ و دشارژ، باعث فرسودگی و از هم پاشیدگی

نانواکسیدهای عناصر واسطه، جایگاه ویژه‌ای در بین محققین به عنوان مواد اصلی ساخت الکترواد در باتری‌های لیتیومی به دست آورده‌اند [۱]. الکترودهای ساخته شده از این اکسیدها، نشان می‌دهد که این مواد دارای ظرفیت الکتروشیمیایی بیش از ۷۰۰ میلی‌آمپر بر گرم می‌باشند، که

* **عهده‌دار مکاتبات:** امیر حسین اسراری

نشانی: نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، دانشکده مهندسی مواد

تلفن: ۴۲۲۹۲۳۱۸-۰۳۱، **دورنگار:** ۴۲۲۹۲۳۱۸-۰۳۱، **پست الکترونیکی:** asrari_amir@yahoo.com

است [۸]. در صورت تحقق این دو موضوع یعنی کامپوزیت شدن نانوذرات اکسیدی با کربن و تشکیل مورفولوژی کروی، کامپوزیت مذکور می‌تواند جایگزین امیدوارکننده‌ای به جای الکترودهای کنونی (کربن و نیکل هیدرید) در باتری‌های لیتیومی باشد [۴]. فرآیند سولوترمال به عنوان یکی از روش‌های پیش‌تاز به منظور تهیه میکرو و نانوذرات اکسیدی با مورفولوژی‌های مختلف استفاده می‌شود [۹-۱۲]. در فرآیند سولوترمال با کنترل متغیرهایی چون دما و pH می‌توان مورفولوژی ماده را تغییر داد [۹]. تا به امروز کامپوزیت‌های Fe_2O_3-C [۳]، $NiO-C$ [۱۳]، $MnO-C$ [۶]، $CoO-C$ [۱۴]، $TiO-C$ [۱۵] و SnO_2/C [۱۶] با موفقیت توسط روش سولوترمال تهیه شده است. Cr_2O_3 نیز یکی دیگر از اکسیدهای عناصر واسطه می‌باشد که اخیراً توجه محققین را به خود جلب کرده است. تاکنون کامپوزیت Cr_2O_3-C توسط روش‌هایی همچون آلیاژسازی مکانیکی [۱۷]، قالب کربن [۱۸] و سنتز دو مرحله‌ای نانوذرات Cr_2O_3 و کلسینه شدن در فورفوریل الکل [۱۹] تهیه شده است. در روش‌های مذکور به جز قالب کربن که تا حدودی مورفولوژی آن به کروی شباهت داشت، در مابقی روش‌ها، مورفولوژی کلوخه‌ای (آگلومراسیون) مشاهده شد. تحقیق حاضر در نظر دارد، با استفاده از روش سولوترمال میکروکره‌های Cr_2O_3/C را به صورت یک مرحله‌ای تهیه نماید.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد

در این تحقیق کلرید کروم شش‌آبه ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$)، گلوکز ($C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$)، اتانول (C_2H_5OH) و سدیم هیدرواکسید ($NaOH$) همگی ساخت شرکت مرک آلمان، مهمترین مواد مصرفی می‌باشد.

۲-۲- سنتز میکروکره Cr_2O_3/C

جهت سنتز میکروکره‌های Cr_2O_3/C از نمک کلرید کروم

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 $LiOH$ و K_2S به الکتروود است که باعث جذب بیشتر یون لیتیم 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 [۴، ۶]. در میکرو کامپوزیت تهیه شده نانوذرات اکسیدی توسط کربن احاطه و در جای خود ثابت می‌شوند. حضور کربن در کامپوزیت علاوه بر افزایش رسانایی الکتروود، به عنوان یک عامل بازدارنده برای تجمع نانوذرات و آلیاژی شدن می‌باشد. نتایج نشان داده است که 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 الکترولیت می‌باشد. فصل مشترک SEI (Solid Electrolyte Interphase) در اولین دشارژ به وجود می‌آید و همانند یک ژل پلیمری می‌باشد. SEI هدایت الکتریکی نسبتاً کمی دارد و به مرور باعث برگشت‌ناپذیری واکنش‌ها می‌شود. علت تهیه کامپوزیت در ابعاد میکرون افزایش ظرفیت الکتروشیمیایی به دلیل تشکیل شده کمتر در این مقیاس است. ظرفیت الکترودهای ساخته شده از نانو کامپوزیت‌های Fe_2O_3/C بعد از ۲۰ سیکل کاری ظرفیت ۸۲۶ میلی آمپر بر گرم اندازه‌گیری شده است [۷]. در حالی الکتروود ساخته شده از میکرو کامپوزیت مذکور بعد از ۳۰ سیکل کاری، ظرفیتی معادل ۸۸۹ میلی آمپر 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

جدول ۱: شرایط محلول‌های آماده‌سازی شده برای بررسی اثر متغیرهای واکنش سولوترمال.

غلظت نمک (g/l)	pH محلول	زمان (h)	دما (°C)	نوع متغیر	کد محلول
۱۳	۱/۹	۲۵	۱۹۰	---	اصلی
۱۳	۱/۹	۲۵	۲۱۰	دما	A
۱۳	۲/۵	۲۵	۱۹۰	pH	B
۱۶	۱/۹	۲۵	۱۹۰	غلظت	C

کاری ۴۰ kV و ۳۰ mA با اشعه‌ای دارای طول موج $\lambda = 1/5406 \text{ \AA}$ در محدوده 2θ (۹۰-۱۰) انجام شد. پس از حصول الگوی پراش پرتو ایکس هر یک از فازها و اجزای سازنده آن از طریق مقایسه زاویه شدت پیک‌های پراش با اطلاعات موجود در کارت‌های استاندارد مشخص انجام شد. این کار به کمک نرم‌افزار High Score X'Pert صورت گرفت. اندازه بلورک‌های Cr_2O_3 با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد.

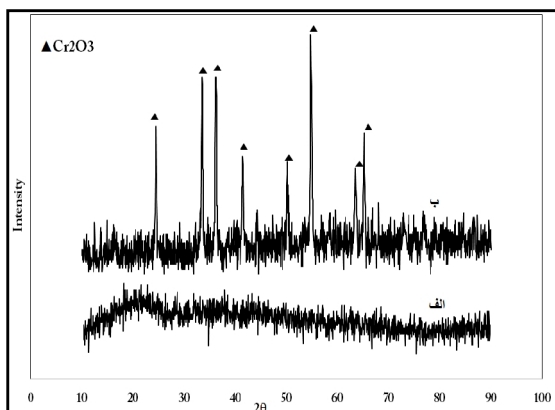
$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 2A\varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

در این رابطه λ طول موج اشعه ایکس (معمولا لامپ مسی است که در این لامپ $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ می‌باشد)، D اندازه بلورک، A ثابت (معمولا $A=1$)، ε کرنش، β پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن و θ زاویه براگ می‌باشد. همان‌طور 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 (Williamson-Hall) موسوم است. همچنین به منظور مطالعه و ارزیابی تغییرات وزن در طی حرارت‌دهی، از دستگاه TGA401 (Thermo Gravimetric Analysis) استفاده شد. از اینرو محصولات به دست آمده از فرایند سولوترمال در نرخ گرمادهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه، در اتمسفر هوا و تا دمای ۸۰۰ درجه حرارت‌دهی شدند. مورفولوژی محصولات نیز لوژی

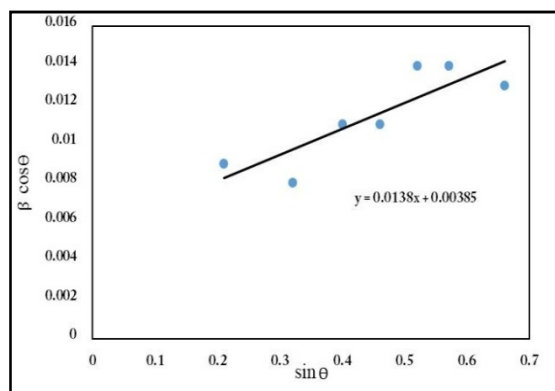
به عنوان پیش‌ماده اکسید کروم، گلوکز به عنوان پیش‌ماده کربن و از اتانول به عنوان حلال استفاده شد. ابتدا مقدار ۰/۰۰۷۵ مول (۱/۲ گرم) کلرید کروم به ۱۶۰ میلی‌لیتر اتانول اضافه شد و دمای محلول به ۴۰ °C رسید. دما باعث انحلال تمامی کلرید کروم در اتانول می‌شود. در مرحله بعد ۰/۰۰۸۸ مول گلوکز (۱/۶ گرم) در ۲ سی‌سی آب یونیزه حل و به محلول بالا اضافه شد. pH محلول در این مرحله برابر ۱/۹ اندازه‌گیری شد. سپس محلول به ظرف تفلون اتوکلاوی از جنس فولاد زنگ‌نزن منتقل و درب اتوکلاو به طور کامل بسته و سیستم با محیط ایزوله شد. محلول در اتوکلاو به مدت ۲۵ ساعت در دمای ۱۹۰ °C 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 ۵۰ °C به مدت ۱۰ ساعت در خشک‌کن نگهداری شدند. به منظور بررسی تغییرات کریستالی در اثر حرارت، محصولات در دمای ۸۰۰ °C در نرخ گرمادهی ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه به مدت ۲ ساعت در اتمسفر غنی آرگون، در کوره تیوبی عملیات حرارتی شدند. همچنین به منظور مطالعه اثر متغیرهایی همچون دما، pH و غلظت کلرید کروم بر مورفولوژی کامپوزیت، آزمایش‌هایی مطابق جدول ۱ طراحی شد.

۲-۳- مشخصه‌یابی

تعیین کریستاله یا آمورف بودن کامپوزیت، تشخیص فازی و درجه کریستالی آن توسط دستگاه آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) Philips (CuK α) ساخت کشور هلند، دارای شرایط



شکل ۱: الگوی XRD محصولات سنتز شده تحت شرایط سولوترمال، (الف) قبل از عملیات حرارتی و (ب) بعد از عملیات حرارتی.



شکل ۲: نمودار ویلیامسون-هال مربوط به محصولات عملیات حرارتی شده در دمای ۸۰۰ °C در اتمسفر آرگون.

با توجه به محاسبات انجام شده اندازه بلورک‌های اکسید کروم برابر 36 ± 1 محاسبه شد. شکل ۳ منحنی تغییرات وزنی محصولات به دست آمده از فرآیند سولوترمال را در اثر حرارت‌دهی تا دمای ۸۰۰ °C نشان می‌دهد. از منحنی TGA مشاهده می‌شود که کاهش وزن در سه مرحله اتفاق افتاده است. مرحله اول در محدوده دمایی ۵۰ تا ۳۰۰ °C است. وزن از دست رفته در این مرحله حدود ۹٪ می‌باشد، که می‌تواند به دلیل بخار و خارج شدن آب جذب شده و حلال باقیمانده باشد [۳،۶].

در مرحله دوم کاهش وزن شدیدی در محدوده ۳۰۰ تا ۳۹۰ °C اتفاق می‌افتد. مقدار وزن از دست رفته در این مرحله برابر ۱۰/۵٪ می‌باشد. دلیل آن مطابق رابطه‌های ۲ و ۳ تبدیل هیدرواکسید کروم به اکسید کروم همراه آب و آب

نیز توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (Scanning Electron Microscopy) مدل LEO-VP435 بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

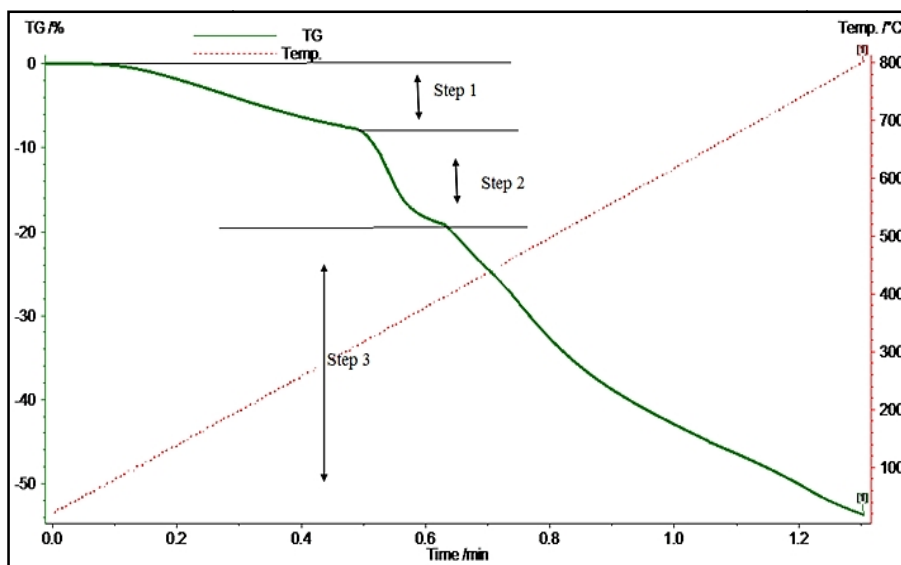
شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس محصولات سنتز شده (محلول اصلی)، در دو حالت قبل و بعد از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. در شکل ۱-الف ماهیت آمورف محصولات فرآیند سولوترمال مشخص می‌شود که مشابه نتایج پژوهش‌های گذشته در ارتباط با میکروکامپوزیت ذرات اکسیدی با کربن است [۳،۲۰]. با توجه به شکل ۱-ب حرارت دادن در اتمسفر آرگون در دمای ۸۰۰ °C باعث تبلور قابل توجهی در محصولات شده است. پیک‌های مشخصی در زوایای ۲۴، ۳۶، ۳۳، ۴۱، ۵۰، ۵۴، ۶۳ و ۶۵ درجه، در شکل مشخص می‌باشد که به ترتیب مربوط به صفحات (۰۱۲)، (۱۱۰)، (۱۰۴)، (۱۱۳)، (۰۲۴)، (۱۱۶)، (۲۱۴) و (۳۰۰) شبکه رومبهدرال Cr_2O_3 است. کربن در هر دو حالت قبل و بعد از عملیات حرارتی آمورف می‌باشد که مشابه نتایج کیاو و هانگ است [۳،۲۱]. لی [۲۲] نشان داد کربن آمورف مانع از رشد ذرات کریستاله می‌شود. همچنین کربن کلونیدی که از تجزیه گلوکز به وجود می‌آید، همواره در حین آنیل آمورف باقی می‌ماند زیرا دمای متبلور کردن آن بسیار بالاتر از ۸۰۰ °C و در حدود ۳۰۰۰ °C می‌باشد. با محاسبه β و همچنین θ ، $\sin\theta$ و $\cos\theta$ داشتن λ و ثابت A که معمولاً فرض می‌شود، نمودار ویلیامسون-هال به صورت شکل ۲ به دست می‌آید. جهت تعیین اندازه بلورک و مقدار کرنش با استفاده از منحنی ویلیامسون-هال شکل ۲ و رابطه ۱، طبق روش زیر عمل می‌شود:

$$y = 0.0138x + 0.0038 \quad (1)$$

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

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

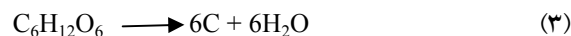
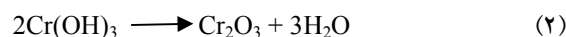
$$Eq(1): 0.0138 = 2\varepsilon \rightarrow \varepsilon = 0.0069$$



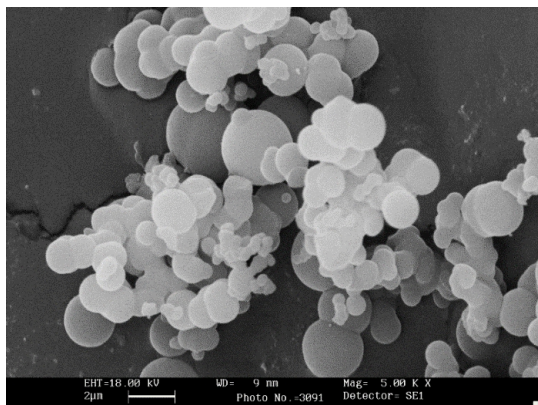
شکل ۳: منحنی آنالیز حرارتی محصولات سنتز شده تحت شرایط سولوترمال، از دمای محیط تا دمای ۸۰۰°C.

در تحقیق حاضر نسبت به روش قالب کربن [۱۸] (۵/۰ میکرون) و آلیاژسازی مکانیکی [۱۷] (زیر ۱ میکرون) بزرگ‌تر است. همچنین سطح میکروکره‌ها نسبت به پژوهش‌های قبلی صاف و یکنواخت‌تر می‌باشد. شکل ۴-ب تصویر میکروکره‌های Cr₂O₃/C بعد از عملیات حرارتی در اتمسفر آرگون، نشان می‌دهد. شکل و اندازه میکروکره‌ها بعد از عملیات حرارتی کمی کاهش پیدا کرده است. کاهش اندازه کره‌ها می‌تواند به دلیل اکسیداسیون جزئی کربن در اتمسفر کوره باشد. ثابت شده است، نانوذرات اکسیدی به روش سولوترمال به صورت کاملاً همگن در زمینه کربن قرار می‌گیرد. کیاا نشان داد، در واکنش سولوترمال در حضور اتانول و گلوکز، نانوذرات اکسیدی به صورت همگن در زمینه کربن گنجانده می‌شوند. دلیل این اتفاق سرعت برابر پلیمریزاسیون گلوکز و تشکیل نانوذرات اکسیدی در حلال اتانول می‌باشد [۳،۶]. بررسی‌ها نشان داد میکروکره‌های Cr₂O₃/C در زیر دمای ۱۸۰°C تولید نمی‌شود که با نتایج به دست آمده از پژوهش قبلی، در ارتباط با سایر میکروکامپوزیت‌های اکسید عناصر واسطه با کربن مطابقت دارد [۲۴]. با افزایش دمای واکنش سولوترمال از ۱۹۰ به ۲۱۰°C هم‌زمان دو اتفاق مطابق شکل ۵، در مورفولوژی محصولات مشاهده می‌شود.

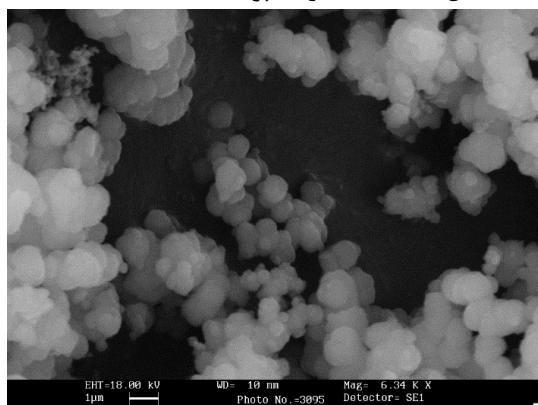
مولکولی باقی‌مانده در حین فرایند آب‌دهی گلوکز می‌باشد [۳،۶].



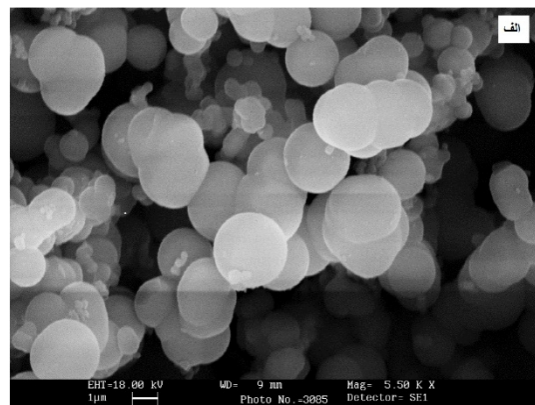
مرحله سوم از محدوده ۳۹۰ تا ۸۰۰°C است، که مربوط به اکسیداسیون کربن آمورف می‌باشد [۳،۶،۲۳]. کاهش وزن در این مرحله برابر ۳۷٪ می‌باشد. محاسبه محتوای کربن در کامپوزیت به کمک نمودار TGA و اکسیداسیون کامل کربن انجام شد. روش محاسبه به این صورت بود، که ۱ گرم از محصولات سنتز شده از واکنش سولوترمال در کوره با اتمسفر هوا در دمای ۸۰۰°C 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 شکل ۴ تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از محصولات تهیه شده تحت شرایط سولوترمال، در دو حالت قبل و بعد از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. اندازه این کره‌ها نسبتاً یکنواخت و میانگین قطر آنها ۲ میکرون محاسبه شد. اندازه میکروکره‌ها



شکل ۵: SEM از میکروکامپوزیت در دمای ۲۱۰ °C.



شکل ۶: SEM از میکروکامپوزیت در pH برابر ۲/۵.

شکل ۴: SEM از میکروکره‌های کامپوزیتی Cr₂O₃/C، الف) قبل از عملیات حرارتی و ب) عملیات حرارتی شده در دمای ۸۰۰ °C.

در تشریح شکل ۶ می‌توان گفت pH محلول، وابسته به غلظت گروه‌های OH⁻ می‌باشد. هنگامی که محلول واکنش در pH=۱/۹ قرار دارد، تعداد گروه‌های OH⁻ متصل به کمپلکس، با مرکزیت Cr³⁺، کم است. با اضافه شدن هیدرواکسید سدیم، تعداد گروه‌های OH⁻ متصل به کمپلکس بیشتر می‌شود، لذا تعداد اتصالات بین شبکه‌های Cr-OH بیشتر 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. هیدرواکسیدهای به وجود آمده همانند چسبی، کامپوزیت تشکیل شده را به یکدیگر اتصال می‌دهند [۲۴].

نتایج نشان داد که مقدار نمک کلرید کروم (پیش ماده اکسید کروم) نیز در مورفولوژی کامپوزیت اثرگذار بوده است. شکل ۷، تصویر میکروکامپوزیت تهیه شده در غلظت ۱۶ گرم بر لیتر کلرید کروم است. با توجه به شکل ۷،

اول 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 [۲۵] 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 [۲۴] نشان داد، برای داشتن مورفولوژی کروی شرایط واکنش باید به نحوی باشد که pH کم و زیر ۲ باشد. شکل ۶ تصویر میکروکامپوزیت تهیه شده در pH برابر ۲/۵ را نشان می‌دهد. افزایش pH توسط اضافه کردن محلول هیدرواکسید سدیم به محلول فرآیند سولوترمال حاصل شد. همان‌طور که از تصویر مشخص است مورفولوژی کامپوزیت از حالت کروی خارج و ذرات به یکدیگر چسبیده‌اند.

۴- نتیجه گیری

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

- از آنالیز XRD می‌توان پیک‌های ذرات Cr_2O_3 را به خوبی مشاهده کرد. همچنین کربن در میکروکامپوزیت قبل و بعد از عملیات حرارتی، آمورف است.

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

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

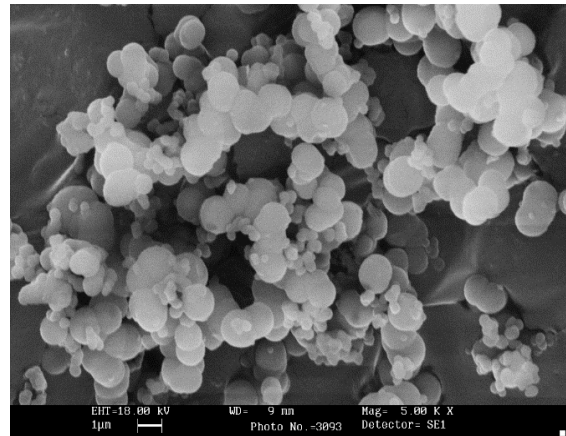
- با افزایش دما از 190°C به بالا، شرایط برای تشکیل هسته و رشد میکروکره‌های جدید فراهم می‌شود، اما ذرات با اندازه‌های متفاوت ایجاد می‌گردد.

- افزایش pH محلول، باعث افزایش غلظت یون‌های OH^- شده و به تبع آن موجب افزایش غلظت $\text{Cr}(\text{OH})_3$ می‌شود و ذرات $\text{Cr}(\text{OH})_3$ همانند چسبی میکروکره‌های در حال رشد را به یکدیگر اتصال می‌دهند و مورفولوژی به سمت آگلومره شدن پیش می‌رود.

مراجع

- [1] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon, *Nature*, **407**, 2000, 496.
- [2] K. Anandan, V. Rajendran, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **14**, 2011, 43.
- [3] H. Qiao, Q. Luo, J. Fu, J. Li, D. Kumar, *Alloys and Compounds*, **513**, 2012, 220.
- [4] X.H. Huang, C.B. Wang, S.Y. Zhang, F. Zhou, *Electrochimica Acta*, **56**, 2011, 6752.
- [5] B.T. Hang, D.H. Thang, *Electroanalytical Chemistry*, **762**, 2016, 59.
- [6] H. Qiao, D. Yao, Y. Cai, F. Huang, Q. Wei, *Ionics*, **19**, 2012, 595.
- [7] X. Chai, C. Shi, E. Liu, J. Li, N. Zhao, C. He, *Applied Surface Science*, **347**, 2015, 178.
- [8] H. Li, M. Yu, F. Wang, P. Liu, Y. Liang, J. Xiao, C. Wang, Y. Tong, G. Yang, *Chemistry*, **47**, 2008, 6537.
- [9] L. He, J. Li, Z. Feng, D. Sun, *Applied Surface Science*, **322**, 2014, 147.
- [10] J. Yu, L. Zhu, C. Fan, C. Zan, *Particuology*, **22**, 2015, 89.
- [11] P. Peng, Z. Wen, Y. Liu, Y. Lu, M. Wu, *Solid State Ionics*, **262**, 2014, 61.
- [12] J. Zhang, Y. Yao, T. Huang, A. Yu, *Electrochimica Acta*, **78**, 2012, 502.
- [13] H. Qiao, N. Wu, F. Huang, Y. Cai, Q. Wei, *Materials Letters*, **64**, 2010, 1022.

افزایش غلظت یون‌های Cr^{3+} باعث تشکیل کره‌های کوچک روی کره‌های بزرگ‌تر شده است. لی [۲۶] نشان داد، افزایش غلظت نمک کلریدی منجر به ته‌نشینی می‌شود. لذا، کره‌هایی با اندازه‌های متفاوت مشاهده می‌شود.



شکل ۷: تصویر SEM تهیه شده از محصولات سنتز شده در غلظت ۱۶ گرم در لیتر کلرید کروم.

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 (ΔG) شوند [۲۷-۲۹]. تشکیل میکروکره‌ها باید تحت سلطه ΔG 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 مکانیزم غالب می‌باشد و با تشکیل مورفولوژی کروی، به دلیل کمترین نسبت سطح به حجم انرژی خود را به حداقل می‌رساند [۳۰]. 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، pH و غیره سهم هر کدام از این دو عامل یعنی ΔG و F را می‌توان تغییر داد.

- [22] H. Li, L. Ma, W. Chen, *Materials Letters*, **63**, 2009, 1363.
- [23] J. Zheng, Z.Q. Liu, X.S. Zhao, M. Lio, *Nanotechnology*, **23**, 2012, 165601.
- [24] H. Qiao, L. Xiao, Z. Zheng, H. Liuc, F. Jia, L. Zhang, *Power Sources*, **185**, 2008, 486.
- [25] H. Du, L. Jiao, Q. Wang, L. Guo, Y. Wang, H. Yuan, *Nano Research*, **6**, 2013, 87.
- [26] M. Li, Y. Wang, *Electrochimica Acta*, **67**, 2007, 187.
- [27] L. Wang, Y. Zhao, Q. Lai, Y. Hao, *Alloys and Compounds*, **495**, 2010, 82.
- [28] Q. Wang, H. Li, *Solid State Ionics*, **153**, 2002, 43.
- [29] H. Du, L. Jiao, Q. Wang, L. Guo, Y. Wang, *Nano Research*, **6**, 2012, 87.
- [30] Y. Chen, X. Shi, B. Han, H. Qin, *Nanoscience and Nanotechnology*, **12**, 2012, 1.
- [14] K. Wang, M. Zheng, X. Shi, Z. Lin, H. Wang, Y. Lu, *Chemical Engineering*, **266**, 2015, 141.
- [15] S. Jiang, R. Wang, M. Pang, H. Wang, *Electrochimica Acta*, **182**, 2015, 406.
- [16] Y. Deng, C. Fang, *Power Sources*, **304**, 2016, 81.
- [17] X. Zhao, Q. Zhuang, S. Xu, Y. Xu, Y. Shi, X. Zhang, *Electrochemical Society*, **162**, 2015, 1156.
- [18] L. Jiang, S. Xin, X. Wu, H. Li, Y. Guo, L. Wan, *Royal Society of Chemistry*, **20**, 2010, 7565.
- [19] S. Ullah, I. Ali-Khan, M. Choucair, *Electrochimica Acta*, **171**, 2015, 142.
- [20] Q. Zhang, Z. Shi, Y. Deng, J. Zheng, G. Liua, G. Chen, *Power Sources*, **197**, 2013, 305.
- [21] X.H. Huang, J.P. Tu, C.Q. Zhang, J.Y. Xiang, *Electrochemistry Communications*, **9**, 2007, 1180.