

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

ساخت الکترودهای ابرخازنی نیکل منگنز اکسید (NiMnO₃) نانوصفحه‌ای با استفاده از روش سنتز هیدروترمال

مقاله پژوهشی

سید علی حسینی مرادی^۱، نادر قبادی^{۲*}، مجید امیرزاده^۳

۱- دانشجوی دکتری فیزیک، گروه فیزیک دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران.

۱- دانشیار گروه فیزیک دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران.

۲- گروه فیزیک دانشکده علوم پایه، دانشگاه افسری امام علی (ع)، ملایر، ایران.

n.ghobadi@malayer.ac.ir*

چکیده

استفاده از سیستم‌های ذخیره انرژی دوستدار محیط زیست به عنوان بهترین راه‌حل برای کاهش اثرات مضر سوخت‌های فسیلی شناخته شده است. ابرخازن‌ها به دلیل داشتن دانسیته توان بالا، پایداری چرخه‌ای زیاد و دانسیته انرژی مطلوب بیش از دیگر سیستم‌ها (باتری و پیل‌های سوختی) در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته‌اند. استفاده از مواد الکترودی ارزان قیمت و در دسترس، کلید توسعه ابرخازن‌ها در مقیاس‌های صنعتی و تجاری است. اکسیدهای نیکل و منگنز علاوه بر اینکه ارزان و در دسترس هستند، دارای ظرفیت ویژه تئوری بالایی هستند. با استفاده از این دو فلز در کنار هم می‌توان به یک نوع مورفولوژی با سایت‌های فعال الکتروشیمیایی زیاد دست یافت. در این پژوهش، ماده الکترودی نیکل منگنز اکسید (NiMnO₃) با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شد. سپس آزمون‌های مشخصه‌یابی XRD، FT-IR و SEM جهت تعیین خواص کریستالوگرافیکی و مورفولوژیکی مورد استفاده قرار گرفتند. آزمون‌های مشخصه‌یابی نشان دادند که ذرات رومبوهدرال NiMnO₃ با ساختار مزو حفره‌ای به دست آمدند. این ساختار مزو حفره‌ای ناشی از اتصال غیریکنواخت نانوصفحات NiMnO₃ به یکدیگر است. با انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی CV، GCD و EIS مشخص شد که الکترود NiMnO₃ دارای عملکرد عالی ابرخازنی با ظرفیت ویژه خازنی ۴۴۴ F/g در دانسیته جریان ۱ A/g است. این عملکرد مربوط به زیاد بودن و در دسترس بودن سایت‌های فعال الکتروشیمیایی الکترود NiMnO₃ با مورفولوژی مناسب مزو حفره‌ای است که امکان انجام واکنش‌های ذخیره بار را فراهم می‌کند.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۱/۰۵/۱۵

پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۰۴

کلید واژگان:

نانوصفحه

نیکل منگنز اکسید

هیدروترمال

خازن‌های الکتروشیمیایی

Fabrication of Nanoplate Nickel Manganese Oxide (NiMnO₃) Supercapacitor Electrodes Using Hydrothermal Synthesis Method

Seyed Ali Hosseini Moradi¹, Nader Ghobadi^{2*}, Majid Amirzade³

۱- Department of Physics, Malayer University, Malayer, Iran.

۲- Associate Professor, Department of Physics, Malayer University, Malayer, Iran.

۳- Department of Physics, Imam Ali University University, Tehran, Iran.

* n.ghobadi@malayer.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Dor:

۲۰.۱۰۰۱.۱.۲۴۲۳۳۲۲۶.۱۴۰۲.۱۷.۲۳.۹

Abstract

The use of environmentally friendly energy storage systems is known as the best solution to reduce the fossil fuels consumption. Supercapacitors have received more attention than other energy storage devices (batteries and fuel cells) due to their high power density, high cycling stability and optimal energy density. The use of inexpensive and available electrode material is the key to the development of supercapacitors in the industrial and commercial scales. Nickel

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Seyed Ali Hosseini Moradi, Majid Amirzade, Nader Ghobadi, Fabrication of Nanoplate Nickel Manganese Oxide (NiMnO₃) Supercapacitor Electrodes Using Hydrothermal Synthesis Method, New Process in Material Engineering, ۲۰۲۳, ۱۷(۲), ۲۵-۳۳.

Keywords:

Nanoplate

Nickel-Manganese Oxide

Hydrothermal

Electrochemical Capacitors

۱- مقدمه

برای از بین بردن اثرات مخرب زیست‌محیطی ناشی از استفاده‌ی سوخت‌های فسیلی جهت تولید انرژی، توسعه منابع جدید جهت تأمین و ذخیره انرژی پایدار امری ضروری می‌باشد. در این میان استفاده از تکنولوژی‌های ذخیره انرژی الکتروشیمیایی مانند ابرخازن‌ها جهت جایگزینی روش‌های مرسوم را می‌توان به عنوان یک راه‌حل برای جلوگیری از آسیب بیشتر به محیط زیست دانست [۱-۳]. جهت ذخیره انرژی تکنولوژی‌های مختلفی از جمله باتری‌ها، پیل‌های سوختی، خازن‌های مرسوم و ابرخازن‌ها وجود دارند. باتری‌ها و پیل‌های سوختی توانایی ذخیره مقدار زیادی از انرژی را دارند، اما عیب اصلی آنها سرعت ذخیره انرژی پایین یا دانسیته توان پایین آنها است. از سوی دیگر، خازن‌های مرسوم دارای دانسیته توان بسیار بالا هستند، اما این خازن‌ها نیز مقدار خیلی کمی از انرژی را ذخیره می‌کنند [۴-۵]. ابرخازن‌ها یا خازن‌های الکتروشیمیایی دارای وزن کم، ایمنی کارکرد بالا، سیکل‌پذیری زیاد و سرعت ورود-خروج بسیار زیاد یون هستند. این ابرخازن‌ها دانسیته انرژی بسیار بیشتری نسبت به خازن‌های مرسوم و دانسیته توان بسیار بالاتری نسبت به باتری‌ها و پیل‌های سوختی دارند [۶-۸]. ابرخازن‌ها از مواد الکترودی مختلفی مانند مواد بر پایه کربن، پلیمری و انواع اکسیدهای فلزی واسطه^۱ (TMOs) تشکیل شده‌اند [۹-۱۰]. ابرخازن‌های بر پایه کامپوزیت مواد کربنی و اتصال‌دهنده‌های پلیمری دارای ظرفیت ویژه خازنی محدود هستند [۱۱]. همچنین میزان هدایت الکتریکی TMOs تعیین‌کننده‌ی امکان‌پذیری استفاده از آنها در کاربردهای ابرخازنی است. روتنیوم اکسید (RuO_2) یک ماده الکترودی با عملکرد ابرخازنی عالی است، اما قیمت بالای آن و کمپاب بودن عنصر روتنیوم (Ru) مانع از استفاده‌ی آن در کاربردهای تجاری و صنعتی می‌شود؛ بنابراین توجه بیشتر محققان بر روی مواد الکترودی ساخته شده از اکسیدهای فلزی واسطه در دسترس، با قیمت مناسب و با حالت‌های اکسیداسیون^۲ چندگانه است [۱۲-۱۳].

در این میان بیشتر توجهات بر روی عناصر نیکل (Ni) و منگنز (Mn) به دلیل ظرفیت ویژه تئوری بالا، هدایت الکتریکی قابل قبول و فعالیت زیاد در واکنش‌های اکسایش-کاهش^۳ است. تاکنون انواع مختلفی از اکسیدهای فلزی بر پایه نیکل و منگنز از جمله NiO ، MnO_2 ، NiCo_2O_4 ، MnFe_2O_4 ، NiMnO_2 و NiMn_2O_4 استفاده شده است. در این بین، ماده الکترودی NiMnO_2 (NMO) به عنوان یک گزینه مناسب برای استفاده در ابرخازن‌ها است. این ماده دارای مزایایی از قبیل قیمت پایین، هدایت الکتریکی زیاد، پایداری شیمیایی زیاد، پنجره پتانسیل زیاد و در دسترس بودن در طبیعت است [۱۴-۱۹]. محققان مطالعات زیادی را برای بهبود عملکرد ابرخازنی ماده NMO از طریق بهبود هدایت الکتریکی، ظرفیت ویژه خازنی و رفتار الکتروشیمیایی به وسیله کامپوزیت کردن آن با دیگر مواد انجام داده‌اند. کاکوند و همکاران^۴ NMO/C را از طریق روش هم‌رسوبی سنتز کردند و پس از بررسی عملکرد ابرخازنی آن به ظرفیت ویژه خازنی ۲۸۵ F/g در دانسیته جریان ۱ A/g رسیدند [۲۰]. همچنین گیری و همکاران^۵ [۲۱] کامپوزیت اکسید گرافن دوپ شده با نیتروژن را به عنوان الکتروود ابرخازن استفاده کردند و به ظرفیت ویژه خازنی ۵۲۳/۵ F/g در دانسیته جریان ۱ A/g دست یافتند. گه و همکاران^۶ نانوکامپوزیت گلی-شکل $\text{NMO}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ را سنتز کرده و به ظرفیت جذب بالای ۳۸۰۰ F/g دست یافتند [۲۲]. همچنین سانچز و همکاران^۷ نانوکامپوزیت‌های NMO-RGO را برای استفاده در سیستم‌های ذخیره انرژی ساخته و به ظرفیت ویژه ۳۸۰۰ mAh/g دست یافتند [۲۳]. در این تحقیقات از روش‌های مختلف گران‌قیمت برای تولید NMO استفاده شده است که کاربرد آن را در مقیاس‌های بزرگ صنعتی محدود می‌کند. همچنین پارامتر پایداری چرخه‌ای نیز از اهمیت زیادی برخوردار است که این تحقیقات دستاورد قابل توجهی را نداشته‌اند.

در میان روش‌های مختلف برای سنتز این نانوساختار، روش هیدروترمال دارای مزایایی مانند دمای عملیاتی پایین، کارکرد آسان و ابزار دقیق آسان‌تر است که کاربرد آن را در

شد. پس از خشک شدن، فرآیند کلسیناسیون در دمای ۵۰۰°C برای مدت زمان ۵ ساعت انجام شد. پودر سیاه به دست آمده برای بررسی ساختار، مورفولوژی، ترکیبات و خواص الکتروشیمیایی مورد آزمایش قرار گرفت.

۲-۳- ساخت الکترودهای NMO

برای ساخت الکترودهای ابرخازنی، ابتدا ۰/۶ میلی گرم از اتصال‌دهنده پلیمری PVDF در ۵ سی سی حلال DMF در دمای ۵۰°C در مدت زمان ۲ ساعت حل شد. سپس ۵/۱ میلی گرم از ذرات NMO و ۰/۳ گرم کربن سیاه (CB) اضافه شدند و به مدت ۱ ساعت تحت اختلاط با همزن قرار گرفتند. در مرحله بعد، محلول به مدت ۴۰ دقیقه در یک حمام اولتراسونیک قرار گرفت تا ذرات به خوبی در حلال DMF توزیع شوند. پس از دستیابی به یک دوغاب همگن، لایه‌نشانی ماده الکترودی روی زیرلایه گرافیت (۱ cm² *) به روش لایه‌نشانی قطره‌ای^۱ انجام شد. متوسط وزن لایه‌نشانی برابر با ۳ mg/cm² بود. درصد وزنی اجزای تشکیل‌دهنده ماده الکترودی شامل NMO، CB و PVDF در جدول ۱ آورده شده است.

جدول (۱): درصد وزنی اجزای تشکیل‌دهنده ماده الکترودی

مواد	NMO	PVDF	CB
درصد وزنی (wt.%)	۸۵	۱۰	۵

۲-۴- آزمون‌ها

مشخصه‌یابی نمونه NMO از طریق آزمون‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) و میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) انجام شد. آزمون‌های الکتروشیمیایی این نمونه با استفاده از یک دستگاه پتانسیومتر Nova در یک پیل سه الکترودی انجام شد. از الکترودهای Ag/AgCl به عنوان الکتروده مرجع، الکتروده پلاتین به عنوان الکتروده کمکی و الکتروده NMO به عنوان الکتروده کار استفاده شد. از محلول ۲ مولار پتاسیم هیدروکسید (KOH) به عنوان الکترولیت استفاده گردید. آنالیز ولتامتری چرخه‌ای (CV) در پتانسیل‌های روبش ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰ و

مقیاس صنعتی امکان‌پذیرتر می‌کند. در این تحقیق، ذرات NMO از طریق روش هیدروترمال سنتز و کاربرد آن به عنوان ماده الکترودی در ابرخازن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. ساخت ماده الکترودی NMO با ساختار نانوصفحه‌ای نوآوری اصلی این پژوهش می‌باشد. نانو صفحه‌های NMO با فضای متخلخل زیاد برای اولین بار با کاربرد ابرخازن در تحقیق حاضر شناخته شده‌اند. نتایج به دست آمده از آزمون‌های الکتروشیمیایی نشان داد که این الکتروده دارای عملکرد ابرخازنی عالی با ظرفیت ویژه خازنی ۴۴۴ F/g در دانسیته جریان ۱ A/g است.

۲- مواد و روش‌ها

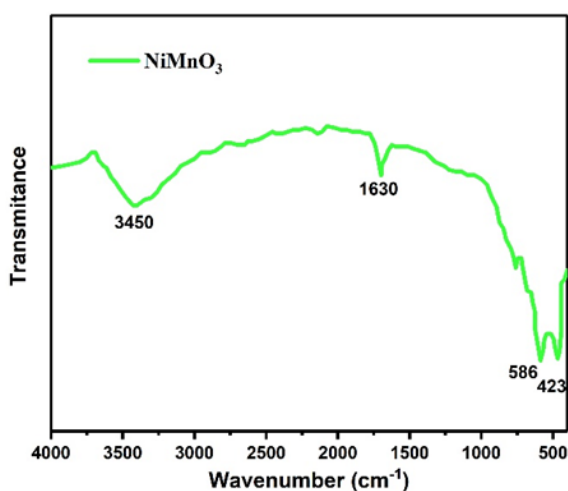
۲-۱- مواد

مواد نیکل استات ۴ آبه (Ni(CH₃COO)₂·۴H₂O)، منگنز استات ۴ آبه (Mn(CH₃COO)₂·۴H₂O)، سدیم سولفات (Na₂SO₄)، پتاسیم هیدروکسید (KOH)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، پلی وینیلیدن فلوراید (Poly vinylidene fluoride: PVDF) و دی متیل فرم آمید (Dimethyl formamide: DMF) که از شرکت مرک آلمان خریداری و برای سنتز ماده و ساخت الکتروده مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین برای شستشو در پایان فرآیند سنتز نانوذره از اتانول استفاده شد که از شرکت دکتر مجلی تأمین گردید.

۲-۲- سنتز نانوساختارهای مزوحفره‌ای NMO با روش هیدروترمال

در ابتدا مقدار ۱/۲۴ گرم نیکل استات ۴ آبه و ۱/۰۷ گرم منگنز استات ۴ آبه به صورت جداگانه در ۵۰ سی سی محلول متانول-آب دو بار تقطیر با نسبت مولی ۱ به ۱ حل شدند. پس از تهیه هر یک از این محلول‌ها، محلول حاوی منگنز به محلول نیکل اضافه می‌شود و اختلاط به مدت ۳۰ دقیقه انجام می‌شود. سپس pH محلول به وسیله اضافه کردن سدیم هیدروکسید (۰/۵ مولار) به ۸ رسید. این محلول به یک اتوکلاو پوشش داده شده با استیل منتقل شد و به مدت ۶ ساعت در دمای ۱۶۰°C در یک آون قرار داده شد. پودر به دست آمده چندین بار با آب دو بار تقطیر و اتانول شسته

آنالیز FT-IR نمونه NMO در بازه‌ی ۴۰۰۰ تا ۴۰۰ cm⁻¹ (با استفاده از دستگاه NICOLET ۱۰-Thermo Fisher Scientific) گرفته شد و نتایج حاصل از این آنالیز در شکل ۲ آورده شد. پیک‌های جذبی ایجاد شده در ۱۶۳۰ و ۳۴۵ cm⁻¹ می‌توانند مربوط به ارتعاشات کششی پیوند -OH باشند که ناشی از آب استفاده شده در فرآیند سنتز نمونه است [۲۴]. همچنین پیک‌های ایجاد شده در ۴۲۳ و ۵۸۶ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای Ni-O و Mn-O می‌باشند [۲۵].



شکل (۲): نتایج حاصل از آنالیز FT-IR نمونه NMO

جهت به نمایش درآوردن ساختار ماده و همچنین با توجه به اینکه خواص مورفولوژیکی ماده سنتز شده اهمیت بسیار زیادی بر عملکرد الکتروشیمیایی ابرخازن دارد، آنالیز SEM از نمونه NMO (از طریق دستگاه VEGA۳-TESCAN) گرفته شد. شکل‌های ۳ (الف) و ۳ (ب) به ترتیب نتایج حاصل از تصاویر SEM را در بزرگنمایی‌های ۱۰ و ۵۰۰ nm نشان می‌دهند. همان‌طور که در تصاویر مشخص است ذرات NMO دارای تجمعی از ذرات نانو صفحه‌ای متصل به یکدیگر می‌باشند.

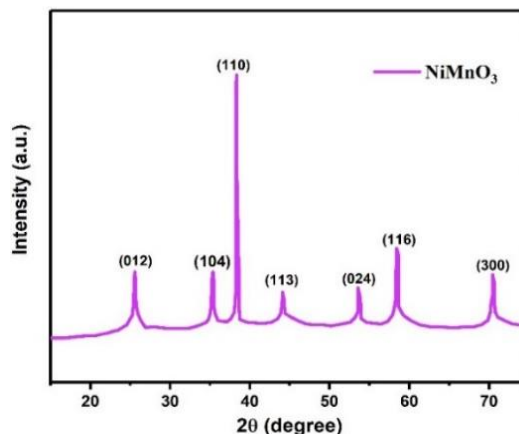
۱۰۰ mV/s در بازه پتانسیل ۰ تا ۰/۵ V انجام شد. آنالیز شارژ-دشارژ جریان (GCD) ثابت در دانسیته جریان‌های ۱، ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ A/g در بازه پتانسیل ۰ تا ۰/۵ V انجام شدند. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نیز در بازه‌ی فرکانسی ۰/۰۱ تا ۱۰۰۰۰۰ Hz گرفته شد. برای اندازه‌گیری ظرفیت ویژه خازنی (C) از نتایج آزمون GCD در دانسیته‌های جریان مختلف استفاده شد و این مقادیر از طریق معادله ۱ به دست آمدند [۲].

$$C = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (1)$$

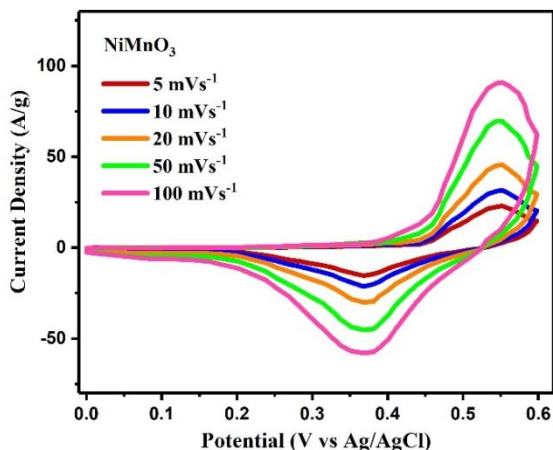
که در این رابطه I نشان‌دهنده جریان الکتریکی برحسب A، m نشان‌دهنده جرم ماده الکترودی برحسب g، Δt نشان‌دهنده‌ی زمان دشارژ و ΔV نشان‌دهنده‌ی اختلاف پتانسیل الکتریکی برحسب V می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

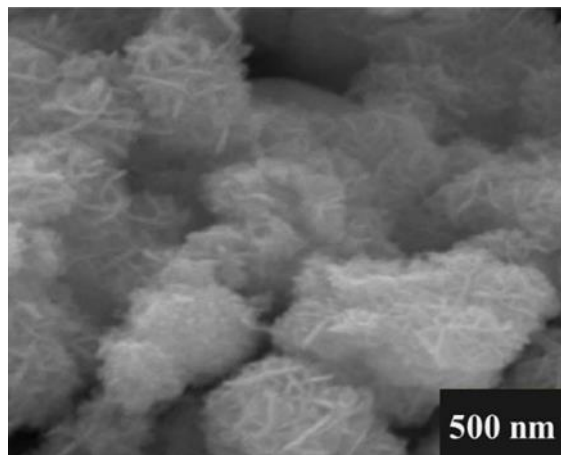
شکل (۱) نتایج حاصل از آنالیز XRD را (با استفاده از دستگاه Intel Equinox ۳۰۰۰ x-ray diffractometer) برای نمونه NMO نشان می‌دهد. با توجه به نتیجه این آزمون، پیک‌های ایجاد شده در زوایای ۷۲/۲۰، ۵۸/۳، ۵۴/۳، ۱۰۴، ۱۰۶، ۱۱۳، ۱۱۶، ۱۲۴، ۱۱۶ و ۳۰۰ (مربوط به تشکیل NiMnO₃ با ساختار رومبوهدرال^۷ (لوزی شکل) با شماره کارت (ICDD No. ۰۰-۰۱۲-۰۲۶۹) می‌باشند [۲۴].



شکل (۱): نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه NMO



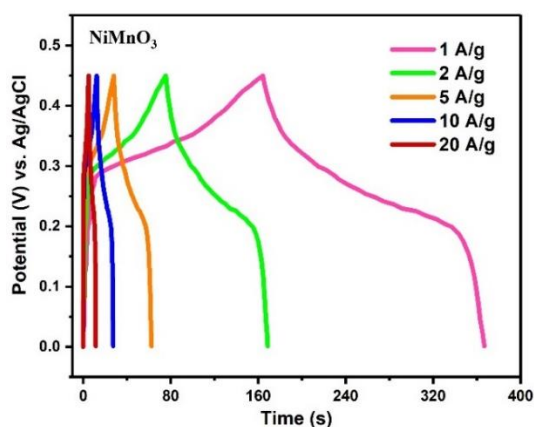
شکل (۴): نتایج حاصل از آنالیز CV برای الکتروده NMO.



شکل (۳): نتایج حاصل از آنالیز SEM نمونه NMO در

بزرگمایی‌های ۵۰۰ nm.

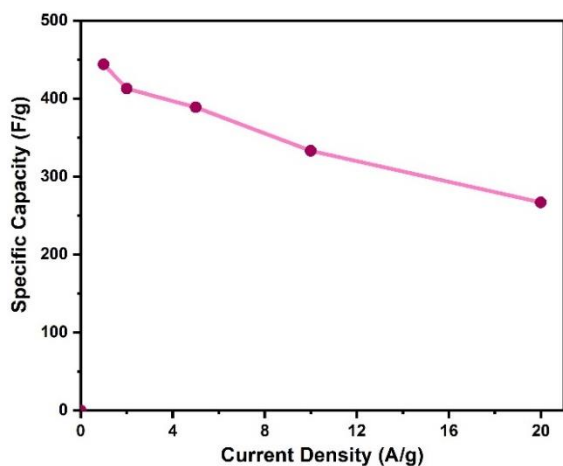
نتایج به دست آمده از آنالیز GCD برای نمونه NMO در دانسیته‌های جریان مختلف ۱، ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ A/g در شکل ۵ آورده شده است. این آنالیز، زمان شارژ و دشارژ الکتروده NMO را در جریان ثابت نشان می‌دهد. قابل مشاهده هست که با افزایش دانسیته جریان، زمان دشارژ الکتروده NMO کاهش می‌یابد که این به معنی کم بودن زمان جهت ورود و خروج یون‌های الکترولیت است. این الکتروده رفتار غیرخطی را نشان می‌دهد که هم‌راستا با نتایج به دست آمده از آنالیز CV و بیانگر رفتار فارادی این الکتروده است. از این آنالیز جهت محاسبه ظرفیت ویژه خازنی استفاده می‌شود. همچنین نتایج به دست آمده از آنالیز GCD نشان می‌دهد الکتروده NMO دارای زمان دشارژ طولانی است که خود نمایانگر بالا بودن ظرفیت ویژه این الکتروده است.



شکل (۵): نتایج حاصل از آنالیز GCD برای الکتروده NMO.

همچنین، ذرات دارای یک ساختار مزوحفره‌ای هستند که ناشی از مورفولوژی غیریکنواخت ذرات می‌باشد. این ساختار مزوحفره‌ای از آنجایی که فضای مناسبی را برای ورود خروج یون‌های الکترولیت ایجاد می‌کند، می‌تواند با ایجاد سایت‌های فعال فضای مناسب برای انجام واکنش‌های انتقال بار را فراهم کند و باعث بهبود عملکرد الکتروشیمیایی ابرخازن شود.

شکل ۴، نتایج حاصل از آنالیز CV را برای نمونه NMO در پتانسیل‌های روبش ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ mV/s در محلول ۲M KOH نشان می‌دهد. در این نمودار، محور عمودی دانسیته جریان و محور افقی پتانسیل اعمالی بر الکتروده کار نسبت به الکتروده مرجع (Ag/AgCl) را نشان می‌دهند. قابل مشاهده است که این نمونه در تمام پتانسیل‌های روبشی رفتار فارادی شامل پیک‌های مربوط به جفت واکنش اکسیداسیون و احیاء را از خود نشان می‌دهد. به عنوان مثال در پتانسیل روبش ۵ mV/s، واکنش‌های احیاء و اکسیداسیون به ترتیب در پتانسیل‌های ۰/۳۷ و ۰/۵۵ V (نسبت به الکتروده مرجع Ag/AgCl) انجام می‌شوند. این پیک‌ها مربوط به انجام واکنش‌های فارادی گونه‌های مختلف یون‌های فلزی نیکل و منگنز با یون هیدروکسید (OH) هستند؛ بنابراین نتایج به دست آمده از این آنالیز بیانگر رفتار فارادی الکتروده NMO است.



شکل (۶): ظرفیت ویژه خازنی الکتروده.

آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، بهترین روش برای تعیین انواع مقاومت‌های داخلی موجود در سیستم و همچنین دستیابی به پاسخ فرکانسی الکتروده ابرخازن است. شکل ۷ نتیجه حاصل از آزمون EIS را در محلول ۲ M KOH با پتانسیل مدار باز^{۱۱} برابر با ۵۰ mV نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده از این آزمون به وسیله نمودار نایکیویست^{۱۱} (مقاومت موهومی برحسب مقاومت حقیقی) نمایش داده می‌شود. برای درک بهتر نتایج حاصل از این آزمون، نمودار حاصل از EIS را می‌توان به سه قسمت تقسیم کرد. (۱) بخش فرکانس بالا که در واقع محل برخورد نمودار با محور افقی (مقاومت حقیقی Z_{real}) است که نشان‌دهنده مجموع مقاومت‌های موجود در الکترولیت، مقاومت ماده الکترودی و مقاومت موجود بین صفحه جمع‌کننده بار و ماده الکترودی است که آن را با R_s نمایش می‌دهند. (۲) بخش دایره‌ای نمودار که قطر آن بیانگر مقاومت انتقال بار^{۱۲} (R_{ct}) در سطح مشترک الکترولیت و الکتروده است. (۳) بخش فرکانس پایین یا بخش خطی نمودار که نشان‌دهنده فرآیند انتقال جرم و مقاومت ناشی از نفوذ یون است. هر چه قطر قسمت دایره‌ای نمودار کوچک‌تر باشد، مقاومت انتقال بار کمتر و فرآیند انتقال بار با سهولت بیشتری انجام می‌شود. این الکتروده دارای مقاومت انتقال بار کم $31/6 \Omega$ می‌باشد. ساختار مزوحفره‌ای الکتروده NMO با سایت‌های فعال زیاد و در دسترس مسیر کوتاهی را برای نفوذ یون و انجام واکنش

ظرفیت ویژه خازنی با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد و نتایج حاصل از آن در شکل ۶ گزارش شد. الکتروده NMO ظرفیت‌های ویژه خازنی زیاد ۴۴۴، ۴۱۳، ۳۸۹، ۳۳۳ و ۲۶۷ F/g را به ترتیب در دانسیته‌های جریان مختلف ۱، ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ A/g نشان می‌دهد. واضح است که با افزایش دانسیته جریان، ظرفیت ویژه خازنی کاهش می‌یابد. کاهش ظرفیت ویژه به این دلیل است که با افزایش دانسیته جریان زمان لازم برای نفوذ و رسیدن یون‌های الکترولیت به سایت‌های فعال کمتر می‌شود، در نتیجه واکنش‌های انتقال و ذخیره بار کاهش و در نهایت ظرفیت ویژه خازنی کاهش می‌یابد. در مقابل، زمانی که دانسیته جریان کم است، یون‌ها زمان لازم جهت نفوذ و رسیدن به سایت‌های فعال الکتروشیمیایی را دارند و با انجام واکنش‌های ذخیره بار به مقدار زیاد، باعث ایجاد ظرفیت خازنی بیشتر می‌شوند. همان‌طور که در تحقیقات و گزارشات دیگر نیز آورده شده است، محتمل‌ترین واکنش الکتروده NMO در محیط‌های قلیایی (مثل KOH) با یون هیدروکسید به صورت زیر است [۲۶].



این الکتروده در همه‌ی دانسیته‌های جریان، ظرفیت ویژه خازنی زیادی را نشان می‌دهد. عملکرد ابرخازنی خوب این الکتروده می‌تواند مربوط به این دلایل باشد: (۱) اتصال غیریکنواخت نانوصفحات NMO به یکدیگر باعث ایجاد یک ساختار مزوحفره‌ای با سایت‌های فعال زیاد می‌شود که امکان حضور یون‌های الکترولیت برای انجام واکنش‌های انتقال و ذخیره بار را فراهم می‌کند و (۲) ظرفیت ویژه تئوری بالای هر دو ماده اکسید منگنز و اکسید نیکل.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق از اکسیدهای نیکل و منگنز به دلیل داشتن ظرفیت تئوری خازنی زیاد استفاده شد. سپس، ماده الکترودی NMO با استفاده از روش سنتز هیدروترمال سنتز و جهت بررسی عملکرد ابرخازنی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمون‌های مشخصه‌یابی XRD، FT-IR و SEM نشان داد که ذرات NMO (رومبوهدرال) با ساختار مزو حفره‌ای به دست آمدند. این ساختار مزو حفره‌ای ناشی از اتصال غیریکنواخت نانوصفحات NMO به یکدیگر بود. با انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی CV، GCD و EIS، مشخص گردید که الکتروود NMO دارای عملکرد عالی ابرخازنی با ظرفیت ویژه خازنی ۴۴۴ F/g در دانسیته جریان ۱ A/g و مقاومت انتقال بار ۳۱/۶ Ω است. ظرفیت ویژه خازنی عالی این الکتروود به دلیل انجام واکنش‌های انتقال و ذخیره بار در سایت‌های فعالی است که به دلیل ساختار مزو حفره‌ای این الکتروود به وجود آمده‌اند.

۵- مراجع

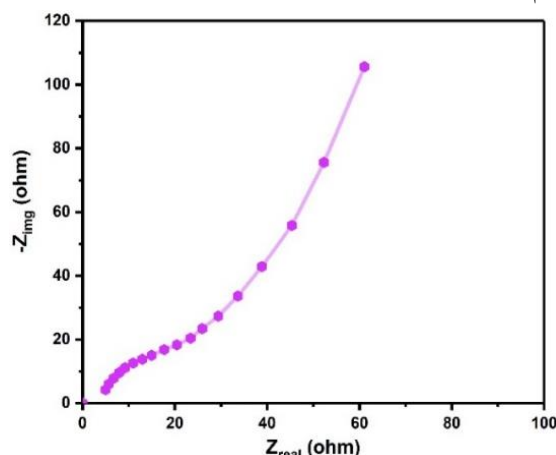
[۱] S. Najib & E. Erdem, "Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: minireview", *Nanoscale Adv*, vol. ۱, pp. ۲۸۱۷, ۲۰۱۹. <https://doi.org/10.1039/C9NA00345B>.

[۲] T. Prasankumar, J. Vigneshwaran, M. Bagavathi & S. Jose, "Expedient and ecofriendly synthesis of spinel LiMn₂O₄ and its potential for fabrication of supercapacitors", *J. Alloys Compd*, vol. ۸۳۸۸, pp. ۳۱۴۲۳, ۲۰۲۰. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155060>.

[۳] F. Wang, X. Wu, X. Yuan, Z. Liu, Y. Zhang, L. Fu, Y. Zhu, Q. Zhou, Y. Wu & W. Huang, "Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs", *Chem. Soc. Rev*, vol. ۴۶, pp. ۶۸۱۶, ۲۰۱۷. <https://doi.org/10.1039/C7CV500205J>.

[۴] K. Sharma, A. Arora & S. Tripathi, "Review of supercapacitors: materials and Devices", *J. Energy Storage*, vol. ۲۱, pp. ۸۰۱-۸۲۵, ۲۰۱۹. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.01.010>.

انتقال بار فراهم می‌کند و باعث دستیابی به مقاومت انتقال بار کم می‌شود.



شکل (۷): نتایج حاصل از آنالیز EIS.

جدول ۲ میزان ظرفیت ویژه خازنی ماده الکترودی NMO ساخته شده در این پژوهش را با نتایج حاصل از تحقیقات انجام شده بر روی اکسیدهای نیکل-منگنز و کامپوزیت‌های آنها را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از تحقیقات مشابه نشان می‌دهد که ماده الکترودی ساخته شده در این پژوهش (NiMnO₂) با ساختار نانوصفحه‌ای نسبت به دیگر تحقیقات انجام شده دارای بیشترین ظرفیت ویژه خازنی در دانسیته جریان مشابه می‌باشد.

جدول (۲): مقایسه ظرفیت ویژه خازنی مواد الکترودی اکسید نیکل-منگنز.

الکتروود	الکتروولیت	دانسیته جریان (A/g)	ظرفیت ویژه (F/g)	منبع
Carbon@NiMn ₂ O ₄	۲ مولار KOH	۱	۲۱۱/۷	[۲۶]
NiMn ₂ O ₄	۱ مولار KCl	۱	۴۰۶/۸	[۲۷]
NiMn ₂ O ₄ /RGO nanosheets	۳ مولار KOH	۱	۲۲۳/۲	[۲۸]
NiMn ₂ O ₄	۶ مولار KOH	۱	۲۶۲/۸	[۲۹]
NiMnO ₂	۲ مولار KOH	۱	۴۴۴	پژوهش حاضر

- [۱۳] Y. Zhang, L. Li, H. Su, W. Huang & X. Dong, "Binary metal oxide: advanced energy storage materials in supercapacitors", *J. Mater. Chem. A*, vol. ۳, pp. ۴۳-۵۹, ۲۰۱۵. <https://doi.org/10.1039/C4TA04996A>.
- [۱۴] L. Zhao, W. Wang, H. Zhao, M. Wang, B. Ge, X. Shao & W. Li, "Controlling oxygen vacancies through gas assisted hydrothermal method and improving the capacitive properties of MnO₂ nanowires", *Appl. Surf. Sci.*, vol. ۴۹۱, pp. ۲۴-۳۱, ۲۰۱۹. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.074>.
- [۱۵] T. Huang, B. Liu, P. Yang, Z. Qiu & Z. Hu, "Facilely synthesized NiCo₂O₄ nanoparticles as electrode material for supercapacitors", *Electrochim. Acta*. Vol. ۱۳, pp. ۶۱۴۴-۶۱۵۴, ۲۰۱۸. <https://doi.org/10.20964/2018.06.60>.
- [۱۶] J. Kwon, J. Kim, S. Kang, C. Choi, J. Anthuvan & K. Ahn, "Facile hydrothermal synthesis of cubic spinel AB₂O₄ type MnFe₂O₄ nanocrystallites and their electrochemical performance", *Appl. Surf. Sci.*, vol. ۴۱۳, pp. ۸۳-۹۱, ۲۰۱۷. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.022>.
- [۱۷] S. Qiao, N. Huang, Y. Sun, J. Zhang, Y. Zhang & Z. Gao, "Microwave assisted synthesis of novel 3D flower-like NiMnO₃ nanoballs as electrode material for high performance supercapacitors", *J. Alloys Compd.*, vol. ۷۷۵, pp. ۱۱۰۹-۱۱۱۶, ۲۰۱۹. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.216>.
- [۱۸] S. Lee, S. Vijayakumar & K. Ryu, "Hierarchical CuCo₂O₄ nanobelts as a supercapacitor electrode with high areal and specific capacitance", *Electrochim. Acta*, vol. ۱۸۲, pp. ۹۷۹-۹۸۶, ۲۰۱۵. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.021>.
- [۱۹] R. Oxide, O. Nimn, S. Sahoo, S. Zhang & J. Shim, "Porous ternary high performance supercapacitor electrode based on reduced graphene oxide, NiMn₂O₄, and polyaniline", *Electrochim. Acta*, vol. ۲۱۶, pp. ۳۸۶-۳۹۶, ۲۰۱۶. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.030>.
- [۲۰] H. Nan, X. Hu & H. Tian, "Recent advances in perovskite oxides for anion intercalation supercapacitor: a review", *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. ۹۴, pp. ۳۵-۵۰, ۲۰۱۹. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.01.033>.
- [۲۱] م. میرزایی و ج. دهقانان، "سنتز فوم نیکل-اکسیدنیکل به روش الکتروشیمیایی و کاربرد آن در ابرخازن"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۳، شماره ۲، شماره پیاپی ۳۶، صفحه ۱۷-۲۵، تابستان ۱۳۹۸.
- [۲۲] D. Jain, J. Kanungo & S. K. Tripathi, "Enhancement in performance of supercapacitor using eucalyptus leaves derived activated carbon electrode with CH₃COONa and HQ electrolytes: a step towards environment benign supercapacitor", *J. Alloys Compd.*, vol. ۸۳۲, pp. ۱۵۴۹۵۶, ۲۰۲۰. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154956>.
- [۲۳] Y. Liu, Y. Wang, Y. Chen, C. Wang & L. Guo, "iCo-MOF nanosheets wrapping polypyrrole nanotubes for high performance supercapacitors", *Appl. Surf. Sci.*, vol. ۵۰۷, pp. ۱۴۵۰۸۹, ۲۰۲۰. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145089>.
- [۲۴] S. Bose, T. Kuila, A. Mishra, R. Rajasekar, N. Kim & J. Lee, "Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes", *J. Mater. Chem.*, vol. ۲۲, no. ۳, pp. ۷۶۷-۷۸۴, ۲۰۱۲. <https://doi.org/10.1039/C1JM14468E>.
- [۲۵] G. A. Snook, P. Kao & A. S. Best, "Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes", *J. Power Sources*, vol. ۱۹۶, no. ۱, pp. ۱-۱۲, ۲۰۱۱. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.084>.
- [۲۶] C. Yuan, L. Yang, L. Hou, L. Shen, X. Zhang & X. Lou, "Growth of ultrathin mesoporous Co₃O₄ nanosheet arrays on Ni foam for high-performance electrochemical capacitors", *Energy Environ. Sci.*, no. ۷, pp. ۷۸۸۳-۷۸۸۷, ۲۰۱۲. <https://doi.org/10.1039/C2EE21745G>.
- [۲۷] C. Wu, J. Ma & C. Lu, "Synthesis and characterization of nickel manganese oxide via the hydrothermal route for electrochemical capacitors", *Curr Appl Phys*, vol. ۱۲, pp. ۱۱۹۰-۱۱۹۴, ۲۰۱۲. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.02.056>.

- [۲۷] K. Song & et al, "3D hierarchical CoFe₂O₄/CoOOH nanowire arrays on Ni-Sponge for high-performance flexible supercapacitors", *Electrochimica Acta*, vol. ۳۴۰, pp. ۱۳۵۸۹۲, ۲۰۲۰.
- [۲۸] L. Geng & et al, "Design and Regulation of Novel MnFe₂O₄@ C Nanowires as High Performance Electrode for Supercapacitor", *Nanomaterials*, vol. ۹, pp. ۷۷, ۲۰۱۹.
- [۲۹] J. Song & et al, "The continuous porous PEDOT: PSS film improves wettability and flexibility of the rGO/CoFe₂O₄ paper electrodes for symmetric supercapacitors", *Applied Surface Science*, vol. ۵۶۸, pp. ۱۵۰۹۱۵, ۲۰۲۱.
- [۲۰] P. Kakvand, M. Sa & M. El-kady, "Synthesis of NiMnO₃/C nanocomposite electrode materials for electrochemical capacitors", *Nanotechnology*, vol. ۲۷, pp. ۳۱۵۴۰۱, ۲۰۱۶. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/31/315401>.
- [۲۱] S. Giri, D. Ghosh & C. Das, "One pot synthesis of ilmenite-type NiMnO₃-nitrogen doped graphene nanocomposite as next generation supercapacitors", *Dalton Transactions*, vol. ۴۲, pp. ۱۴۳۶۱-۱۴۳۶۴, ۲۰۱۳. <https://doi.org/10.1039/c3dt5180vh>.
- [۲۲] N. Aguilera-Alcala & et al, "Role of scavengers in providing non-material contributions to people", *Ecological Indicators*, vol. ۱۱۷, pp. ۱۱, ۲۰۲۰.
- [۲۳] A. Toghan & et al, "Effect of particle size and morphological structure on the physical properties of NiFe₂O₄ for supercapacitor application", *Journal of Materials Research and Technology*, vol. ۱۹, pp. ۳۵۲۱-۳۵۳۵, ۲۰۲۲.
- [۲۴] S. D. Dhas, P. S. Maldar, M. D. Patil, A. B. Nagare, M. R. Waikar, R. G. Sonkawade & A. V. Moholkar, "Synthesis of NiO nanoparticles for supercapacitor application as an efficient electrode material", *Vacuum*, vol. ۱۸۱, pp. ۱۰۹۶۴۶, ۲۰۲۰. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109646>.
- [۲۵] D. Qu, M. Zheng, P. Du, Y. Zhou, L. Zhang, D. Li, H. Tan, Z. Zhao, Z. Xie & Z. Sun, "Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad Visible absorption bands for visible light photocatalyst", *Nanoscale*, vol. ۵, pp. ۱۲۲۷۲-۱۲۲۷۷, ۲۰۱۳.
- [۲۶] W. Liu, Q. Shi, Q. Qu, T. Gao, G. Zhu, J. Shaoa & H. Zheng, "Improved Li-ion diffusion and stability of a LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode through in situ co-doping with dual-metal cations and incorporation of a superionic conductor", *J. Mater. Chem. A*, vol. ۵, pp. ۱۴۵-۱۵۴, ۲۰۱۷.

۶- پی‌نوشت

- [۱] Transition Metal Oxides (TMOs)
- [۲] Oxidation States
- [۳] Redox
- [۴] Kakvand
- [۵] Giri
- [۶] Ge
- [۷] Sanchez
- [۸] Drop Casting
- [۹] Rhombohedral
- [۱۰] Open Circuit Potential
- [۱۱] Nyquist
- [۱۲] Charge Transfer Resistance

