

سنتز کامپوزیت نیکل کبالت و اکسید گرافن احیا شده برای استفاده به عنوان ماده الکترودی با عملکرد ابرخازنی زیاد

سید علی حسینی مرادی*

مقاله پژوهشی

۱- دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، عضو هیئت علمی دانشگاه پدافند هوایی خاتم الانبیا (ص) ایران.

* physicphotonic@yahoo.com

چکیده

خازن‌های الکتروشیمیایی به دلیل داشتن دانسیته توان بالا، سیکل‌پذیری زیاد و دانسیته انرژی مطلوب در سال‌های اخیر برای استفاده در سیستم‌های ذخیره و انتقال انرژی مورد توجه قرار گرفته‌اند. اکسیدهای فلزی دوتایی به دلیل داشتن خواص مورفولوژیکی مطلوب و عملکرد ابرخازنی بهتر، مورد توجه محققان قرار برای ساخت الکتروود قرار گرفته‌اند. استفاده از ماده الکتروودی ارزان قیمت و در دسترس کلید توسعه ابرخازن در مقیاس‌های صنعتی و تجاری است. اکسیدهای نیکل، کبالت به همراه اکسید گرافن احیا شده یافته علاوه بر اینکه ارزان و در دسترس هستند، دارای ظرفیت ویژه تئوری بالایی هستند. استفاده از این دو در کنار هم می‌تواند باعث دستیابی به یک مورفولوژی با سایت‌های فعال الکتروشیمیایی زیاد شود ترکیب ابرخازن‌های اکسیدی با نانو ترکیبات کربنی تأثیر زیادی در خواص الکتروشیمیایی آن خواهد داشت. در این پژوهش ماده الکتروودی (NiCo₂O₄/NiO/RGO) با استفاده از روش سونوشیمی سنتز شد سپس با الکتروود RGO از نظر عملکرد ابرخازنی مورد مقایسه قرار گرفتند. سنتز نانوذرات با نسبت ۱ به ۵ از نانوذره و گرافن اکساید مخلوط شدند. گستره اندازه نانوذرات در این نانو کامپوزیت از ۳۰ تا ۶۰ نانومتر است. آزمون‌های مشخصه‌یابی SEM و FT-IR، XRD جهت تعیین خواص کریستالوگرافیکی و مورفولوژیکی مورد استفاده قرار گرفتند. اندازه نانوذرات آزمون‌های مشخصه‌یابی نشان دادند که ماده الکتروودی NiCo₂O₄/NiO/RGO با مورفولوژی یکنواخت به دست آمدند. آزمون‌های الکتروشیمیایی CV، GCD و EIS برای دو الکتروود NiCo₂O₄/NiO/RGO و RGO انجام شد. نتایج نشان داد که افزودن NiCo₂O₄/NiO به RGO باعث عملکرد عالی ابرخازنی با ظرفیت ویژه خازنی ۴۰۰ F/g در دانسیته جریان ۱ A/g است. این عملکرد مربوط به اثر هم‌افزایی اکسیدهای نیکل کبالت با RGO می‌باشد که تخلخل و سایت‌های فعال لازم جهت انجام واکنش انتقال بار را فراهم می‌کنند.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۲/۰۵/۰۱

پذیرش: ۱۴۰۲/۰۹/۱۲

کلید واژگان:

خازن‌های الکتروشیمیایی

صفحات یکنواخت

سونوشیمی

اکسید گرافن احیا شده.

Synthesis of Nickel Cobalt and Reduced Graphene Oxide Composite for Use as an Electrode Material with High Supercapacitor Performance

Seyed Ali Hosseini Moradi *¹

1- Department of Physics, faculty member of Khatam al-Anbia Air Defense University (PBUH) of Iran.

* physicphotonic@yahoo.com

Article Information

Original Research Paper

Doi:

Keywords:

Electrochemical Capacitors

Uniform Plates

Sonochemistry

Reduced Graphene Oxide

Abstract

The use of environmentally friendly energy storage systems is known as the best solution to reduce the bad effect of fossil fuels. 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 industrial and commercial scales. Using these two together can achieve a morphology with many electrochemically active sites, the combination of oxide supercapacitors with carbon nanocompounds will have a great effect on its electrochemical properties. In addition to being cheap and readily available, nickel and cobalt oxides with reduced graphene oxide have a high theoretical specific capacity. In this study electrode material nickel oxide graphene, cobalt oxide (NiCo₂O₄/NiO/RGO) electrode was synthesized using Sonochemistry method. After synthesis, nanoparticles were mixed with 1:5 ratio of nanoparticles and graphene oxide. The size range of nanoparticles in this nanocomposite is from 30 to 60 nanometers. Then, the characterization tests of XRD, FT-IR and SEM were used to determine the crystallographic and morphological properties. Characterization analyses showed that the electrode material of (NiCo₂O₄/NiO/RGO) was obtained with a hollow microbial morphology. Electrochemical tests of CV, GCD and EIS showed that the (NiCo₂O₄/NiO/RGO) electrode had excellent supercapacitive performance with a specific capacitance of 400 F/g at a current density of 1 A/g. This performance is related to the synergistic effect of nickel cobalt oxides with RGO, which provide the porosity and active sites necessary to carry out the charge transfer reaction.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Seyed Ali Hosseini Moradi, Synthesis of Nickel Cobalt and Reduced Graphene Oxide Composite for Use as an Electrode Material with High Supercapacitor Performance, New Process in Material Engineering, 2024, 18(3), 39-47.

۱- مقدمه

به منظور برطرف سازی نیازهای مربوط به تأمین و ذخیره انرژی، سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی مانند باتری، خازن‌های الکتروشیمیایی (ابرخازن‌ها) و سل‌های سوختی در چند دهه اخیر مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند [۳-۱] جهت دستیابی به یک سیستم ذخیره‌سازی انرژی مطلوب، این سیستم باید دارای مشخصه‌هایی مانند بالا بودن دانسیته توان و انرژی، به صرفه بودن از لحاظ اقتصادی و سازگاری با محیط‌زیست باشد [۴]. معایب مربوط به باتری‌ها و سل‌های سوختی مانع از استفاده آن‌ها در شبکه‌های ذخیره‌سازی انرژی بزرگ با کاربرد صنعتی می‌شود [۵]. معایب اصلی این سیستم‌ها عبارت‌اند از دانسیته توان پایین، سیکل‌پذیری کم و پایین بودن نرخ ذخیره‌سازی انرژی. در مقابل، ابرخازن‌ها با توجه به مزایای قابل توجه از جمله دانسیته توان بالا، نرخ بالای ذخیره بار، سیکل‌پذیری بالا و دانسیته انرژی مطلوب، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند [۶]. ابرخازن‌ها بخصوص دارای دانسیته توان بیشتر از باتری‌ها و دانسیته انرژی بیشتر از خازن‌ها هستند، به همین دلیل می‌توان آن‌ها را پلی بین باتری‌ها و خازن‌ها دانست. با توجه به مکانیزم فرآیند ذخیره بار در ابرخازن‌ها، می‌توان آن‌ها را به دو دسته خازن‌های لایه مضاعف الکتریکی^۱ (EDLCs) و شبه خازن‌ها^۲ تقسیم کرد [۷]. در خازن‌های لایه مضاعف الکتریکی ذخیره بار از طریق ایجاد جاذبه الکترواستاتیکی بین یون‌های موجود در الکترولیت و سطح الکترود انجام می‌شود [۸]. در شبه خازن‌ها نیز ذخیره بار از طریق واکنش‌های اکسایش-احیا (ردوکس)^۳ در سطح مشترک الکترولیت و الکترود انجام می‌شود [۹]. مواد کربنی مانند کربن فعال، گرافن، نانولوله کربنی و غیره به دلیل داشتن سطح ویژه زیاد، پایداری حرارتی زیاد و هدایت الکتریکی بالا در خازن‌های لایه مضاعف الکتریکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. مواد اکسید فلزی و پلیمرهای رسانا نیز به دلیل داشتن سرعت بالای واکنش‌های ردوکس سطحی در شبه خازن‌ها استفاده می‌شوند. بنابراین عملکرد ابرخازن‌ها تا حد خیلی زیادی به ماده الکترودی بستگی دارد [۱۰-۱۱]. علاوه بر اهمیت ماده الکترودی در

عملکرد ابرخازن‌ها، خواص مورفولوژیکی این ماده نیز از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. به همین دلیل تاکنون انواع مختلف مواد الکترودی ترکیبی میکرو/نانو ساختار اکسید فلزی، اکسید فلزی دوتایی و هیدروکسید فلزی به شکل‌های مختلف نانوذره، نانو صفحه، نانو کره و غیره سنتز گردیده و به عنوان ماده الکترودی در ابرخازن‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۲]. به منظور دستیابی به بهترین عملکرد ابرخازنی با بیشترین ظرفیت ویژه و نرخ ذخیره بار، ساختارهای ترکیبی سه بعدی با حفرات سلسله‌مراتبی مورد توجه زیاد محققان قرار گرفته‌اند. استفاده از این ماده الکترودی ترکیبی باعث به وجود آمدن ساختاری با سطح ویژه بالا می‌شود که نه تنها تماس بین الکترود و یون‌های الکترولیت را بیشتر می‌کند، بلکه باعث تشدید واکنش‌های ردوکس الکتروشیمیایی می‌شود [۱۳]. با این حال، اکسیدهای فلزی متخلخل دارای توزیع اندازه متخلخل گسترده، حجم متخلخل کوچک و سطح غیر ایده آل هستند. علاوه بر این، فرآیندهای آزمایش به دلیل سانتیفیوژ بیشتر و خالص سازی پودر اکسیدهای فلزی پیچیده هستند [۱۴]. در میان مواد مختلف الکترواکتیو که تاکنون گزارش شده است، اکسید نیکل (NiO) یک ماده PC معمولی است که به دلیل ظرفیت نظری قوی، برگشت‌پذیری عالی، مورفولوژی به خوبی حفظ شده و جذاب، اندازه منافذ مناسب، منطقه ویژه بزرگ و قابلیت اطمینان عالی است [۱۵]. اخیراً، MnO_2 ، Co_3O_4 و NiO به عنوان کاندیدای ابرخازن‌های با کارایی بالا به دلیل ظرفیت توری بالا و هزینه کم به طور گسترده گزارش شده است [۱۶]. NiO به عنوان یک ماده فعال در ابرخازن‌ها به دلیل رفتار نرخ پایین تر، پایداری چرخه‌ای ضعیف و فعالیت الکتروشیمیایی پایین تر محدود شده است [۱۷-۱۸]. علاوه بر این، برخی از اکسیدهای ردوکس دو فلزی، مانند NiCo_2O_4 ، ZnCo_2O_4 ، NiMoO_4 و CoMoO_4 به دلیل حالت‌های اکسیداسیون متعددشان برای واکنش‌های فارادایی برگشت پذیر و همچنین هدایت الکتریکی برجسته مطلوب بوده‌اند. در میان این اکسیدهای دو فلزی، اسپینل NiCo_2O_4 به عنوان امیدوارکننده‌ترین ماده الکترود ردوکس

برای ساخت الکتروود، ابتدا مقدار مشخصی از اتصال دهنده پلیمری PVDF در حلال DMF در دمای 50°C در مدت زمان ۲ ساعت از طریق اختلاط همزن حل شد. سپس مقادیر مشخصی از ذرات $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ و اکسید گرافن احیا شده (RGO) به منظور بهبود هدایت الکتریکی الکتروود، اضافه شدند و به مدت ۱ ساعت تحت اختلاط 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، لایه نشانی ماده الکتروودی روی زیر لایه گرافیت به روش لایه نشانی قطره‌ای^۵ انجام شد. پس از این مرحله، الکتروود به مدت ۸ ساعت در دمای 90°C قرار داده شد تا الکتروود به خوبی خشک شده و حلال تبخیر گردد. پس از خشک شدن، متوسط وزن لایه نشانی برابر با $3\text{mg}/\text{cm}^2$ بود. درصد وزنی اجزای تشکیل دهنده ماده الکتروودی شامل PVDF و RGO، $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ در جدول (۱) آورده شده است.

جدول (۱): درصد وزنی اجزای تشکیل دهنده ماده الکتروودی.

مواد	$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$	PVDF	RGO
درصد وزنی (wt.%)	۸۵	۱۰	۵

۳-۲-آزمون‌ها

مشخصه‌یابی نمونه $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$ از طریق آزمون‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون‌قرمز (FT-IR) و میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) انجام شد. آزمون‌های الکتروشیمیایی این نمونه با استفاده از یک دستگاه پتانسیومتری PGSTAT204 در یک سل سه الکتروودی انجام شد. از الکتروود Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع، الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و الکتروود $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$ به عنوان الکتروود کار استفاده شد. از محلول ۲ مولار پتاسیم هیدروکسید (KOH) به عنوان الکتروولیت استفاده گردید. آنالیز ولتامتری چرخه‌ای (CV) در پتانسیل‌های روبش ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰ و $100\text{mV}/\text{s}$ در بازه پتانسیل ۰ تا 0.5V انجام شد. آنالیز شارژ-دشارژ جریان (GCD) ثابت در دانسیته جریان‌های ۱، ۲، ۵، ۱۰

پیشنهاد می‌شود و به دلیل رسانایی الکترونیکی عالی، هزینه کم، سازگاری با محیط‌زیست و مورفولوژی‌های به راحتی قابل کنترل آن، به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۶]. در این پژوهش ماده الکتروودی ترکیبی منگنز وانادات ($\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$) به عنوان یک ماده اکسید فلزی دوتایی با ساختار تخت به وسیله روش سونوشیمی سنتز شده است. این ماده دارای ساختار صفحه‌ای با منافذ توخالی است که فضای قابل توجهی را برای حضور یون‌های الکتروولیت فراهم کرده و باعث تسریع واکنش‌های انتقال بار می‌شود. اثر هم‌افزایی بین اکسیدهای نیکل و کبالت به همراه گرافن اکساید کاهش یافته در نهایت الکتروودی با ظرفیت ویژه خازنی زیاد (400 F/g) در دانسیته جریان 1 A/g و هدایت الکتریکی بالا (با مقاومت انتقال بار $32/4\ \Omega$) را ایجاد کرد.

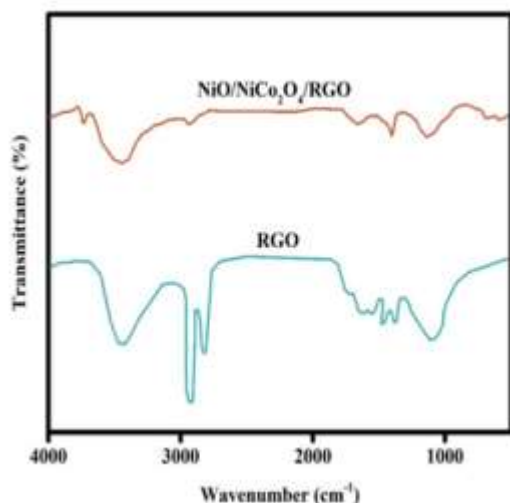
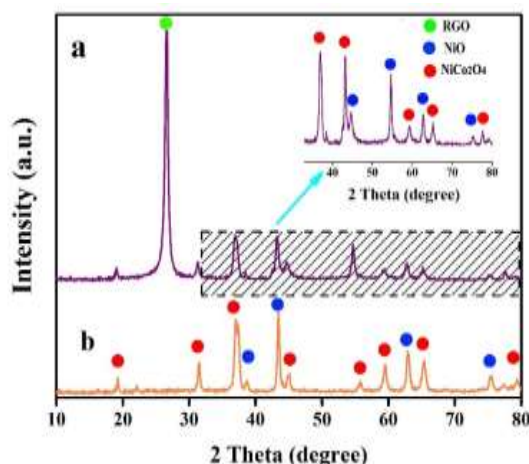
۲- مواد و روش‌ها

۱-۲-مواد

در این پژوهش مقایسه بین الکتروود RGO و $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$ صورت پذیرفت. ابتدا خواص ابرخازنی الکتروود RGO بررسی شد و بعد از ساخت $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ قرار گرفتن روی صفحات RGO تأثیر این نانو مواد در خواص ابرخازنی بررسی شد. برای ساخت نانو کامپوزیت‌های $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ از سنتز سبز با رویکرد سازگار با محیط‌زیست، ابتدا ۴ میلی مول فروکتوز (کربوهیدرات) رقیق شده در محلول آبی و سپس محلولی شامل ۱ میلی مول نترات نیکل و همچنین ۱ میلی مول نترات کبالت (II) استفاده شد. مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه در حدود ۸۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. با حرارت دادن و تبخیر حلال، رسوب پفکی تولید شد. نانو کامپوزیت اکسید دو فلزی از طریق کلسینه کردن رسوب پف کرده در دمای 600°C به مدت ۳ ساعت تهیه شد. تأثیر معرف‌های سبز بر مورفولوژی و اندازه نانوذرات و همچنین نسبت معرف‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۲- ساخت الکتروود $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$

شده در 1000 و 3500cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای $C=C$ و C هستند؛ بنابراین نتایج حاصل از آنالیزهای FT-IR و XRD تا حد زیادی نشان‌دهنده‌ی شکل-گیری $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$ هستند [۱۹].



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

$\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$ (ب) نتایج حاصل از آنالیز FT-IR نمونه $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$

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 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$ گرفته شد. شکل‌های ۲ (الف) و ۲ (ب) به ترتیب نتایج حاصل از تصاویر SEM را در بزرگنمایی‌های

و 20 A/g در بازه پتانسیل 0 تا 0.5 V انجام شدند. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نیز در بازه‌ی فرکانسی 0.01 تا 10000 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 [۱۷]:

$$C = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad \text{معادله ۱}$$

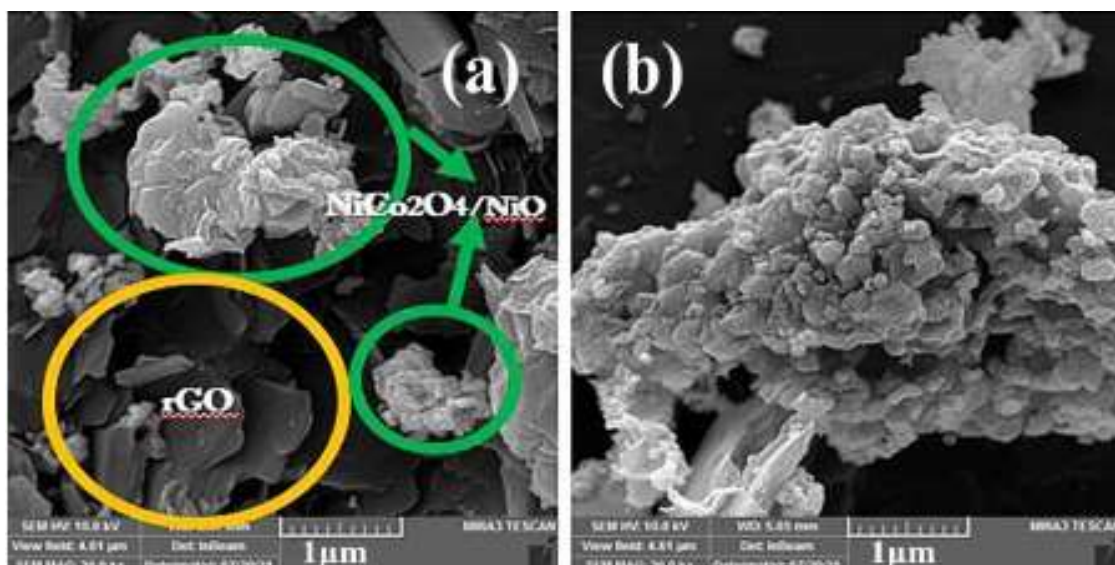
که در این رابطه I نشان‌دهنده جریان الکتریکی برحسب A، m نشان‌دهنده جرم ماده الکترودی برحسب g، Δt نشان‌دهنده‌ی زمان دشارژ و ΔV نشان‌دهنده‌ی اختلاف پتانسیل الکتریکی برحسب V می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

الگوی XRD نانو کامپوزیت $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$ و $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ در شکل ۱ (الف) الگوی XRD $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ قرار داده شده است. نانو کامپوزیت $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$ با نسبت گرمی ۱:۵ از $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ و RGO تهیه شد. این ترکیب پس از در معرض امواج فراصوت قرار گرفتن هر جز به مدت ۲۴ ساعت روی همزن مغناطیسی بدون دما مخلوط شد تا هر سه جز به خوبی با یکدیگر مخلوط شوند. در الگوی موجود در شکل ۱ الف با توجه به کد مرجع سه ترکیب مشاهده می‌شود؛ این سه ترکیب شامل NiCo_2O_4 با کد مرجع JCPDS ۰۰-۰۲۰-۰۷۸۱ و NiO با کد مرجع JCPDS ۰۰-۰۷-۱۰۴۹ و RGO با کد مرجع JCPDS ۰۰-۰۸۸-۰۴۱۵. میانگین اندازه دانه برای این نانو کامپوزیت با استفاده از معادله شرر $26/4$ نانومتر به دست آمد. آنالیز FT-IR نمونه $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$ در بازه‌ی 1000 تا 4000 cm^{-1} گرفته شد و نتایج حاصل از این آنالیز در شکل ۱ (ب) آورده شد. پیک‌های جذبی ایجاد شده در دو قله 1573 و 1047cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند $C=C$ و $C-O$ هستند که ناشی از آب استفاده شده در فرآیند سنتز نمونه هستند. پیک جذبی ایجاد شده در 713cm^{-1} و پیک‌های ایجاد

ساختار صفحه‌ای که نانو کامپوزیت و $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ روی آن نشسته است. این ساختار از آنجایی که فضای مناسبی را برای ورود خروج یون‌های الکترولیت ایجاد می‌کند، می‌تواند باعث بهبود عملکرد الکتروشیمیایی ابرخازن شود.

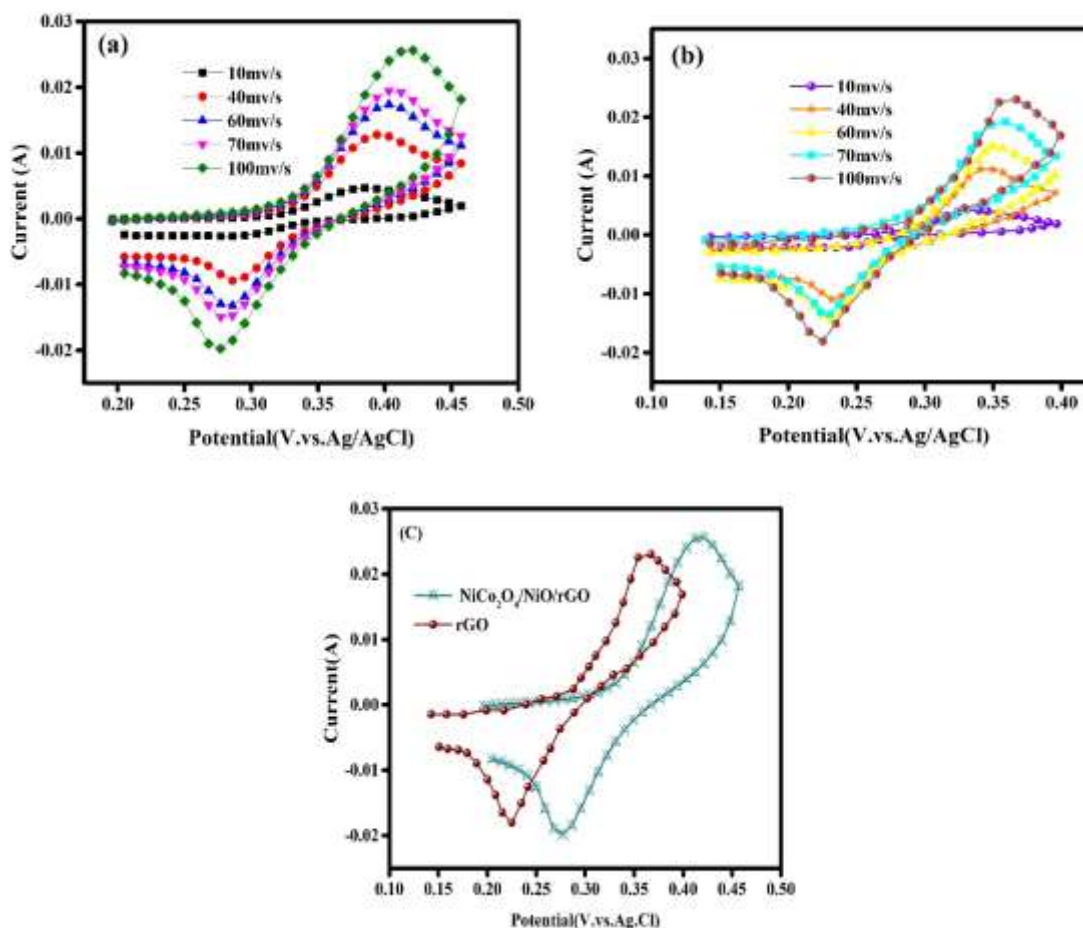
۱۰ و $1\mu\text{m}$ نشان می‌دهند. با دقت در تصویر a به راحتی می‌توان دو فاز $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ و GO را از یکدیگر تشخیص داد. میانگین اندازه ذرات در این نانو کامپوزیت $80/8$ نانومتر است همان‌طور که در تصاویر مشخص است ذرات RGO دارای



شکل (۲): نتایج حاصل از آنالیز SEM نمونه $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$ در بزرگنمایی‌های (الف) $10\mu\text{m}$ و (ب) $1\mu\text{m}$.

این پیک‌ها مربوط به انجام واکنش‌های فارادی گونه‌های مختلف یون‌های فلزی نیکل و کبالت با یون هیدروکسیل (OH) هستند؛ بنابراین نتایج به دست آمده از این آنالیز بیانگر رفتار فارادی الکتروود $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$ است. قابل مشاهده است که هم‌زمان با افزایش پتانسیل رویشی، هم‌زمان با افزایش دانسیته جریان، جایگاه پیک‌های اکسایش-کاهش تغییر چندانی نکرده که نشان‌دهنده برگشت‌پذیری مناسب این الکتروود است [۱۹].

شکل ۳ (الف) نتایج حاصل از آنالیز CV را برای نمونه $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$ و RGO در پتانسیل‌های روبش مختلف برحسب mV/s در محلول 2M KOH نشان می‌دهد. در این نمودار محور عمودی دانسیته جریان و محور افقی پتانسیل اعمالی بر الکتروود کار نسبت به الکتروود مرجع (Ag/AgCl) را نشان می‌دهند. قابل مشاهده است که این نمونه در تمام پتانسیل‌های روبشی رفتار فارادی شامل پیک‌های مربوط به جفت واکنش ردوکس (اکسیداسیون و احیاء) را از خود نشان می‌دهد.

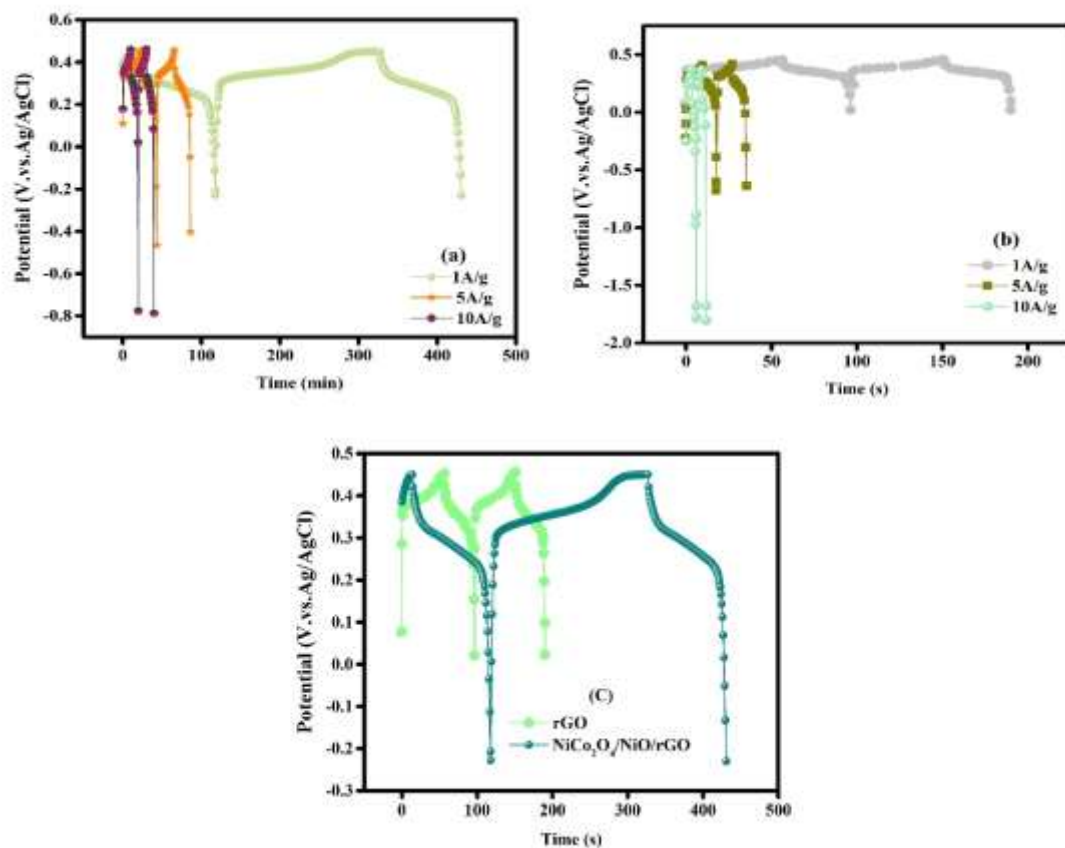


شکل (۳): (a) نمودار ولتامتری الکتروشیمیایی ساخته شده به وسیله نانو کامپوزیت $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{GO}$ ، (b) نمودار ولتامتری الکتروشیمیایی ساخته شده به وسیله GO و (c) مقایسه ولتامتری چرخه‌ای نانو کامپوزیت $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$ و GO .

همان‌طور که در شکل ۴ (ب) مشخص است، تمامی نمودارهای GCD در همی دانسیته‌های جریان دارای تقارن نسبی هستند که بیانگر برگشت‌پذیری و بازدهی کولمبی^۶ خوب این الکتروشیمیایی است. از این آنالیز جهت محاسبه ظرفیت ویژه خازنی استفاده می‌شود [۲۰].

نتایج به دست آمده از آنالیز GCD برای نمونه‌های $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$ و RGO در دانسیته‌های جریان مختلف ۱، ۵ و ۱۰ A/g در شکل ۴ (ب) آورده شده است. این آنالیز زمان شارژ و دشارژ الکتروشیمیایی $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$ و RGO را در جریان ثابت نشان می‌دهد.

این الکتروشیمیایی رفتار غیرخطی را نشان می‌دهد که هم‌راستا با نتایج به دست آمده از آنالیز CV بیانگر رفتار فارادی این الکتروشیمیایی است.



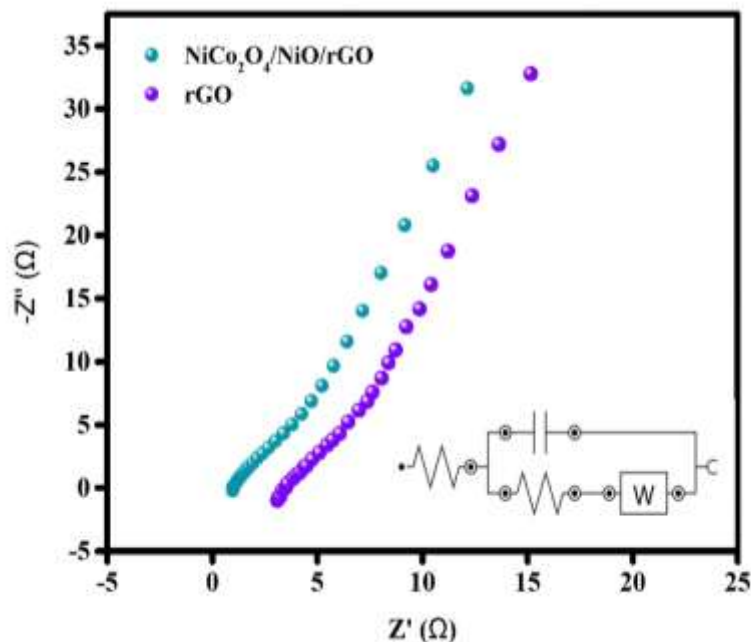
شکل (۴): (a) نمودار شارژ-دشارژ الکتروکود ساخته شده به وسیله نانوکامپوزیت $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{GO}$ ، (b) نمودار شارژ-دشارژ الکتروکود ساخته شده به وسیله GO و (c) مقایسه نمودار شارژ-دشارژ الکتروکود نانوکامپوزیت $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{GO}$ و GO در نرخ سرعت اسکن 1 A/g .

الکتروشیمیایی مطلوب می شود. رأی دستیابی به نتایج حاصل از دیگر خواص الکتروشیمیایی الکتروکود $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$ شامل مقاومت های مختلف در سیستم و رفتار خازنی، آنالیز EIS انجام شد. شکل ۴ (ب) نتیجه حاصل از آزمون EIS را در محلول 2 M KOH با پتانسیل مدار باز $(\text{OCP})^7$ برابر با 50 mV نشان می دهد. برای درک بهتر نتایج حاصل از این آزمون، نمودار حاصل از EIS را می توان به سه قسمت تقسیم کرد. (۱) بخش فرکانس بالا که در واقع محل برخورد نمودار با محور افقی (مقاومت حقیقی Z_{real}) است که نشان دهنده مجموع مقاومت های موجود در الکترولیت، مقاومت ماده الکترودی و مقاومت موجود بین صفحه جمع کننده بار و ماده الکترودی است که آن را با R_s نمایش می دهند. (۲) بخش دایره ای نمودار که قطر آن بیانگر مقاومت انتقال بار $(R_{\text{ct}})^8$ در سطح مشترک الکترولیت و الکتروکود

ظرفیت ویژه خازنی با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد و نتایج حاصل از آن در شکل ۵ (الف) گزارش شد. الکتروکود $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$ ظرفیت های ویژه خازنی زیاد 401 ، 372 ، 343 ، 296 و 255 F/g را به ترتیب در دانسیته های جریان مختلف برحسب A/g نشان می دهد. ظرفیت ویژه خازنی زیاد این الکتروکود می تواند مربوط به این دلایل باشد: (۱) ساختار تخت پوشش الکتروکود $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$ که با ایجاد خلل و فرج سایت های فعال جهت حضور یون های الکترولیت را برای انجام واکنش های انتقال و ذخیره بار را فراهم می کند، این سایت های فعال، همانند کانال هایی هستند که ورود-خروج یون های الکترولیت را تسهیل می بخشند (۲) ظرفیت ویژه تنوری بالای هر دو ماده اکسید کبالت و اکسید نیکل که با ایجاد اثر هم افزایی بین در کنار RGO (با ساختاری جدید) باعث دستیابی به عملکرد

بیانگر این است که الکتروُد $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$ دارای هدایت الکتریکی زیاد و فرآیند انتقال بار با سرعت زیاد است. فرآیند انتقال بار سریع این الکتروُد ناشی از خلل و فرج‌هایی است که با ایجاد کانال‌های انتقال بار، ورود- خروج یون‌های موجود در الکتروولیت و انتقال الکترون را تسریع می‌کنند [۲۱].

است. (۳) بخش فرکانس پایین یا بخش خطی نمودار که نشان- دهنده 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 الکتروُد دارای مقاومت انتقال بار کم $32/4 \Omega$ می‌باشد. این نتیجه



شکل (۵): مقایسه نمودار نایکوئیست نانو کامپوزیت $\text{NiZn}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{GO}$ و گرافن اکساید احیا شده در الکتروولیت KOH ۳ مولار.

($\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$) با ساختار صفحه‌ای پوشش نسبت به دیگر تحقیقات انجام شده دارای بیشترین ظرفیت ویژه خازنی در دانسیته جریان مشابه می‌باشد.

جدول ۲ میزان ظرفیت ویژه خازنی الکتروودی $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$ ساخته شده در این پژوهش را با نتایج حاصل از تحقیقات انجام شده بر روی اکسیدهای نیکل و کبالت را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از تحقیقات مشابه نشان می‌دهد که ماده الکتروودی ساخته شده در این پژوهش

جدول (۲): مقایسه پژوهش حاضر به دیگر پژوهش‌ها.

منبع	ظرفیت ویژه	دانسیته جریان (A/g)	الکتروولیت	الکتروود
[۲۰]	۲۶۲/۸ F/g	۱	۶ مولار KOH	NiMn_2O_4
[۲۲]	۲۶۲/۸ F/g	۱	۱ مولار KOH	CoO_x
[۲۳]	۲۶۲/۸ F/g	۱	۱ مولار KOH	NiCoO_x
[۲۴]	۸۰۰-۱۵۱۷ F/g	۱	۲ مولار KOH	NiMoO_4
پژوهش حاضر	۴۰۰ F/g	۱	۲ مولار KOH	($\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{RGO}$)

جدول (۳): پارامترهای اندازه گیری شده در این پژوهش.

الکتروود	ظرفیت ویژه (F/g)	چگالی انرژی (wh/kg)	چگالی توان (w/kg)
NiCo ₂ O ₄ /NiO/RGO	۴۰۰	۳,۴۷	۱۲۵

asymmetric supercapacitor applications," Journal of Materials Chemistry A, vol. 4, no. 25, pp. 9822-9831, 2016.

[5] M. Isacfranklin, R. Yuvakkumar, G. Ravi, M. Pannipara, A. G. Al-Sehemi & D. Velauthapillai, CuCoO₂ electrodes for supercapacitor applications. Materials Letters, vol. 296, p. 129930, 2021.

[6] M. Jayachandran, S. K. Babu, T. Maiyalagan & N. Rajadurai, "Activated carbon derived from bamboo-leaf with effect of various aqueous electrolytes as electrode material for supercapacitor applications", Materials letters, vol. 301, p. 130335, 2021.

[7] D. P. Dubal & P. Gomez-Romero, "Metal oxides in supercapacitors", 2017, Elsevier.

[8] A. Muzaffar, M. Basheer Ahamed, K. Deshmukh & J. Thirumalai, "A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications", Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 101, pp. 123-145, 2019.

[9] Y. Y. Huang & L. Y. Lin, "Synthesis of ternary metal oxides for battery-supercapacitor hybrid devices: influences of metal species on redox reaction and electrical conductivity", ACS Applied Energy Materials, vol. 1, no. 6, pp. 2979-2990, 2018.

[10] M. AmirZade, "Synthesis of Mn₂V₂O₇ hollow microsphere as a high performance electrode material for supercapacitors," Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering, vol. 11, no. 4, pp. 35-45, 2023.

[11] G. K. Veerasubramani, A. Chandrasekhar, M. S. P. Sudhakaran & Y. S. Muk, "Liquid electrolyte mediated flexible pouch-type hybrid supercapacitor based on binderless core-shell nanostructures assembled with honeycomb-like porous carbon", Journal of Materials Chemistry A, vol. 5, no. 22, pp. 11100-11113, 2017.

[12] G. Nagaraju, S. Ch. Sekhar, G. S. R. Raju, L. K. Bharat & J. S. Yu, "Designed construction of yolk-shell structured trimanganese tetraoxide nanospheres via polar solvent-assisted etching and biomass-derived activated porous carbon materials for high-performance asymmetric supercapacitors", Journal of Materials Chemistry A, vol. 5, no. 30, pp. 15808-15821, 2017.

۴- نتیجه گیری

ماده الکتروودی NiCo₂O₄/NiO/RGO با استفاده از روش سونوشیمی سنتز شدند این نانومپوزیت ها که از دسته کامپوزیت های سه جزئی هستند، از دو جز کلی نانوساختارهای اکسیدی و گرافن اکساید هستند استفاده شده است؛ جهت بررسی عملکرد ابرخازنی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمون های مشخصه یابی XRD، FT-IR و SEM نشان داد که ذرات NiCo₂O₄/NiO روی صفحات قطر RGO/به اندازه 80/8 نانومتر به دست آمدند. با انجام آزمون های الکتروشیمیایی CV، GCD و EIS، مشخص گردید که الکتروود NiCo₂O₄/NiO/RGO دارای عملکرد عالی ابرخازنی با ظرفیت ویژه خازنی ۴۰۰ F/g در دانسیته جریان ۱ A/g و مقاومت انتقال بار ۳۲/۴ Ω است چگالی توان ۱۲۵ (w/kg) و چگالی انرژی ۳,۴۷ (wh/kg) است. این عملکرد مربوط به اثر هم افزایی اکسیدهای منگنز و نیکل کبالت با گرافن اکساید کاهش یافته می باشد که تخلخل و سایت های فعال لازم جهت انجام واکنش انتقال بار را فراهم می کنند.

۵- مراجع

[1] N. Bose, V. Sundararajan, T. Prasankumar & S. P. Jose, "α-MnO₂ coated anion intercalated carbon nanowires: A high rate capability electrode material for supercapacitors", Materials Letters, vol. 278, p. 128457, 2020.

[2] J. Yan, T. Wei, W. Qiao, B. Shao, Q. Zhao, L. Zhang & Zh. Fan, "Rapid microwave-assisted synthesis of graphene nanosheet/Co₃O₄ composite for supercapacitors", Electrochimica Acta, vol. 55, no. 23, pp. 6973-6978, 2010.

[3] W. Tong, Y. Wang, Y. Bian, A. Wang, N. Han & Y. Chen, "Sensitive cross-linked SnO₂: NiO networks for MEMS compatible ethanol gas sensors", Nanoscale Research Letters, vol. 15, no. 1, pp. 1-12, 2020.

[4] R. Kumar, P. Rai & A. Sharma, "3D urchin-shaped Ni₃ (VO₄)₂ hollow nanospheres for high-performance

improvement mechanism of carbon nanotube@NiMn₂O₄ core-shell nanocomposite for high performance asymmetric supercapacitors", *Journal of Power Sources*, vol. 473, p. 228609, 2020.

[21] M. Jing, Ch. Wang, H. Hou, Zh. Wu, Y. Zhu, Y. Yang, X. Jia, Y. Zhang & X. Ji, "Ultrafine nickel oxide quantum dots embedded with few-layer exfoliated graphene for an asymmetric supercapacitor: Enhanced capacitances by alternating voltage", *Journal of Power Sources*, vol. 298, pp. 241-248, 2015.

[22] A. Laforgue, P. Simon, J. F. Fauvarque, J. F. Sarrau & P. Lailier, "Hybrid supercapacitors based on activated carbons and conducting polymers", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, no. 10, p. A1130, 2001.

[23] X. Zhang, B. Shao, A. Guo & Z. Gao, "Improved electrochemical performance of CoOx-NiO/Ti₃C₂Tx MXene nanocomposites by atomic layer deposition towards high capacitance supercapacitors", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 862, p. 158546, 2021.

[24] W. Ren, D. Guo, M. Zhuo, B. Guan, D. Zhang & Q. Li, "NiMoO₄@Co(OH)₂ core/shell structure nanowire arrays supported on Ni foam for high-performance supercapacitors", *RSC Advances*, vol. 5, no. 28, pp. 21881-21887, 2015.

۶- پی نوشت

- [1] Electrical double layer capacitors (EDLCs)
- [2] Pseudocapacitors
- [3] Redox
- [4] Carbon Black
- [5] Drop Casting
- [6] Coulombic Efficiency
- [7] Open Circuit Potential
- [8] Charge Transfer Resistance

[13] Wang, F., Sh. Xiao, Y. Hou, Ch. Hu, L. Liua & Y. Wu, "Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors", *Rsc Advances*, vol. 3, no. 32, pp. 13059-13084, 2013.

[14] X. Zhao, Q. Liu, Q. Li, L. Chen, L. Mao, H. Wang & Sh. Chen, "Two-dimensional electrocatalysts for alcohol oxidation: A critical review", *Chemical Engineering Journal*, vol. 400, p. 125744, 2020.

[15] A. González, E. Goikolea, J. Andoni Barrena, R. Mysyk, "Review on supercapacitors: Technologies and materials", *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 58, pp. 1189-1206, 2016.

[16] S. Sharifi, Sh. Behzadi, S. Laurent, M. L. Forrest, P. Stroeve & M. Mahmoudi, "Toxicity of nanomaterials", *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 6, pp. 2323-2343, 2012.

[17] V. S. Kumbhar, A. D. Jagadale, N. M. Shinde & C.D. Lokhande, "Chemical synthesis of spinel cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nano-flakes for supercapacitor application", *Applied Surface Science*, vol. 259, pp. 39-43, 2012.

[18] G. Rothenberger, J. Moser, M. Graetzel, N. Serpone & D. K. Sharma, "Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 107, no. 26, pp. 8054-8059, 1985.

[۱۹] س.ع. حسینی مرادی، م. امیرزاده و ن. قبادی، "ساخت الکترودهای ابرخازنی نیکل منگنز اکسید (NiMnO₃) نانوصفحه‌ای با استفاده از روش سنتر هیدروترمال"، *فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، دوره ۱۷، شماره ۲، پایب ۶۵، صفحه ۲۵-۳۳، ۱۴۰۲.

[20] Y. Sun, X. Du, J. Zhang, N. Huang, L. Yang & X. Sun "Microwave-assisted preparation and