

# بررسی اثر فرایند آنیل بر ریزساختار و رفتار الکتروشیمیایی شبه خازن نانو اکسید دوتایی منگنز - نیکل تولید شده به روش لایه نشانی آندی

محمد حسین طهماسبی<sup>۱\*</sup>، کیوان رئیسی<sup>۱</sup>، محمد علی گل‌عذار<sup>۱</sup> و آنتونیو ویچنزو<sup>۲</sup> و ماسیمیلیانو بستی<sup>۲</sup>

۱- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- دانشکده مهندسی شیمی و مواد (جولیوناتا)، دانشگاه پلی تکنیک میلان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۷/۱۶ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۴/۰۹/۱۸)

**چکیده** - در پژوهش کنونی، نانو اکسید دوتایی منگنز - نیکل به روش پتانسیودینامیک در دمای اتاق بر روی فولاد زنگ نزن رسوب داده شد و اثر فرایند آنیل (در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۶ ساعت) بر ریز ساختار و عمل‌کرد الکتروشیمیایی شبه خازن تولیدی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان از اثر قابل توجه فرایند آنیل در افزایش ظرفیت خازنی و هم‌چنین کاهش مقاومت انتقال بار الکتروود داشت. تصاویر FESEM، وجود نانو ورقه‌های پیوسته و تصادفی را در میکروساختار فیلم اکسیدی نشان داد. به علاوه، در فیلم اکسیدی لایه‌نشانی شده با میزان حدود ۱۰ درصد اتمی نیکل در ترکیب آن، پس از فرایند آنیل، ساختار بلوری جزیی شامل فاز birnessite شش وجهی نامنظم شکل گرفت. براساس منحنی‌های شارژ - دشارژ در جریان ثابت، بالاترین ظرفیت خازنی ( $384 \text{ F g}^{-1}$ ) و انرژی ویژه (۵۳ وات ساعت بر کیلوگرم) در جریان ویژه دشارژ ۱۰ آمپر بر گرم برای الکتروود اکسیدی آنیل شده به دست آمد. در نهایت، نتایج آزمون عمر سیکلی در جریان ویژه ۱۰ آمپر بر گرم، حاکی از پایداری سیکلی عالی و افزایش حدود ۲۳ درصدی ظرفیت خازنی ویژه شبه خازن تولیدی پس از اعمال ۵۰۰۰ سیکل شارژ - دشارژ در الکتروولیت یک مولار سولفات سدیم بود.

**واژگان کلیدی:** نانو اکسید دوتایی منگنز - نیکل، شبه خازن، پتانسیودینامیک، فرایند آنیل، نانو ورقه، عمر سیکلی

## Study on the Effect of Annealing Process on Microstructure and Electrochemical Behavior of the Binary Mn-Ni Nano-Oxide Pseudocapacitor Synthesized by Anodic Deposition

M. H. Tahmasebi<sup>1</sup>, K. Raeissi<sup>1</sup>, M. A. Golozar<sup>1</sup>,  
A. Vicenzo<sup>2</sup> and M. Bestetti<sup>2</sup>

1- Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

2- Department of Chemistry, Materials and Chemical Engineering "G. Natta", Polytechnic University of Milan, Milan, Italy

\* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: drmht@ma.iut.ac.ir

**Abstract:** In the present investigation, Mn-Ni binary nano-oxide was deposited by potentiodynamic method on stainless steel at room temperature and the effect of annealing process (at 200 °C for 6 h) on microstructure and electrochemical performance of the synthesized pseudocapacitor was studied. The results showed the significant effect of annealing process on increasing the capacitance and decreasing the charge transfer resistance of the electrode. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) images depicted interconnected and random nano-flakes in the oxide film microstructure. Moreover, a partially crystallized structure consisting disorder hexagonal birnessite type phase was formed upon annealing in the deposited oxide film with about 10 % at Ni in composition. Based on the galvanostatic charge-discharge plots, the highest specific capacitance (384 F g<sup>-1</sup>) and specific energy (53 Wh kg<sup>-1</sup>) were found at specific current of 0.1 A g<sup>-1</sup> for the annealed oxide electrode. Finally, cycle life test results at specific current of 10 A g<sup>-1</sup> showed an excellent cyclability and an increase of about 23% in specific capacitance of synthesized pseudocapacitor after 5000 charge-discharge cycles in 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Keywords:** Mn-Ni binary nano-oxide, Pseudocapacitor, Potentiodynamic, Annealing process, Nano-flake, Cycle life

## فهرست علائم

علامت	علامت	علامت	علامت
A	آمپر	I	جریان
C <sub>sp</sub>	ظرفیت خازنی ویژه	kg	کیلوگرم
°C	درجه سانتی‌گراد	M	مولاریته
E <sub>s</sub>	انرژی ویژه	m	جرم
F	فاراد	Mn	منگنز
g	گرم	mV	میلی ولت
h	ساعت	Ni	نیکل
Hz	هرتز	P <sub>max</sub>	حداکثر توان
		P <sub>s</sub>	توان ویژه
		R	مقاومت
		s	ثانیه
		t	زمان
		V	ولت
		V <sub>disch</sub>	پتانسیل مؤثر دشارژ
		W	وات

## ۱- مقدمه

ناشی از واکنش‌های برگشت‌پذیر فاراده‌ای است که در سطح الکتروود رخ می‌دهند [۴-۲]. این نوع خازن، شبه خازن<sup>۲</sup> نامیده می‌شود، زیرا بیش‌تر، رفتار خازنی از خود نشان می‌دهد تا نمایانگر یک رفتار اکسیداسیونی/احیایی باشد. مطالعات اولیه در رابطه با اکسید روتنیوم (RuO<sub>2</sub>) به‌عنوان مهم‌ترین ماده کاربردی به‌عنوان شبه خازن منجر به انبوهی از پژوهش‌ها در زمینه خواص و مکانیزم‌های ذخیره بار در شبه خازن‌ها شد. براساس گزارش ژنگ و همکارانش [۵]، اکسید روتنیوم ظرفیت خازنی ویژه بیش از ۷۰۰ فاراد بر گرم را در الکتروولیت اسید سولفوریک نشان داده است.

در ادامه، اکسید روتنیوم برای خازن‌های نظامی مورد توسعه قرار گرفت، اما به دلیل قیمت بالا و سمی بودن، نتوانست در

خازن‌های الکتروشیمیایی به‌عنوان ابزارهای ذخیره بار الکتریکی بسیار مورد توجه‌اند و علت این امر در توان و پایداری سیکلی بالای آن‌ها در مقایسه با باتری‌هاست. گستره کاربردهای آن‌ها از گوشی‌های همراه و دیگر انواع لوازم الکترونیکی شخصی تا وسایل نقلیه هیبریدی است [۳-۱]. خازن‌های الکتروشیمیایی به دو گروه تقسیم بندی می‌شوند که گروه اول بر مبنای تشکیل دو لایه الکتریکی<sup>۱</sup> (EDL) در موادی با سطح ویژه بالا هم‌چون کربن‌های فعال شده است که دارای سطح ویژه‌ای بیش از ۱۰۰۰ مترمربع بر گرم هستند. خازن‌های بر مبنای کربن فعال شده به‌طور موفقیت‌آمیزی با به کارگیری الکتروولیت‌های غیرآبی به‌صورت تجاری روانه بازار شده‌اند. گروه دوم از خازن‌های الکتروشیمیایی بر مبنای مکانیزم تبادل بار فاراده‌ای هستند که

بازارهای تجاری جایی پیدا کند. محدودیت‌های استفاده از اکسید روتنیوم، باعث شد تا پژوهشگران در پی یافتن مواد جایگزین دیگری باشند. اکسید منگنز در میان اکسیدهای فلزات واسطه از جایگاه برجسته‌تری برخوردار است و به دلیل ویژگی‌هایی هم‌چون: قیمت پایین، فراوانی در طبیعت، سازگاری با محیط زیست و امکان استفاده در گستره وسیع‌تری از پتانسیل به‌عنوان جای‌گزینی مناسب برای اکسید روتنیوم مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته است [۶ و ۷]. اکسید منگنز در انواع مختلف باتری‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد و نسبت به برخی ترکیبات دیگر مورد استفاده در باتری‌ها هم‌چون کادمیم، خطرات کم‌تری دارد. اکسید منگنز دارای ظرفیت‌های پایدار و ساختارهای بلوری مختلفی است که این امر، مطالعه خواص آن را از طریق تغییر روش‌های تولید، بسیار ارزشمند می‌سازد [۶، ۸ و ۹]. در سال ۲۰۰۰ میلادی، پَنگ و همکارانش [۱۰] برای فیلم بسیار نازک اکسید منگنز که توسط روش سل-ژل تهیه شده بود، ظرفیت ویژه‌ای معادل ۷۰۰ فاراد بر گرم گزارش دادند و لذا چنین پژوهشی منجر به علاقه بسیار فراوانی به اکسید منگنز به‌عنوان یک ماده شبه خازنی شد.

به تازگی با هدف بهبود رفتار خازنی اکسید منگنز در مقایسه با اکسید روتنیوم، افزودن دیگر اکسیدهای فلزات واسطه هم‌چون اکسید نیکل [۱۴-۱۱]، اکسید کبالت [۷ و ۱۵] و اکسید وانادیوم [۱۶] بررسی شده‌اند. در میان این اکسیدها، افزودن اکسیدهای نیکل و کبالت اثر بیش‌تری در افزایش ظرفیت خازنی اکسید منگنز داشته است [۱۵-۱۱]. تاکنون روش‌های مختلفی در زمینه تولید اکسیدهای دوتایی فلزات واسطه به‌خصوص منگنز - نیکل نظیر: سل ژل، هم رسوبی و هیدروترمال بررسی شده‌اند [۱۹-۱۷]. در سال‌های اخیر، از میان فرایندهای تولید این الکترودها، روش لایه‌نشانی الکتروشیمیایی به‌دلیل سهولت در کنترل مورفولوژی سطحی فیلم‌های رسوب‌گذاری شده توسط تغییر متغیرهای رسوب‌گذاری هم‌چون نوع الکترولیت، پتانسیل لایه‌نشانی و دمای حمام برای تولید مواد الکترو فعال مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند

[۲۸-۲۰]. تولید اکسید منگنز-نیکل از طریق لایه‌نشانی الکتروشیمیایی با استفاده از فرایندهای آندی یا کاتدی در تعداد کمی از مقالات اشاره شده است [۱۳، ۱۴، ۲۹ و ۳۰]. به‌طور مثال، روسی و همکارانش [۱۴]، تاثیر ترکیب حمام لایه‌نشانی را بر رفتار شبه خازنی اکسید مخلوط منگنز - نیکل تولید شده به روش جریان ثابت<sup>۳</sup> مطالعه کردند.

در میان فرایندهای الکتروشیمیایی کاتدی و آندی، روش پتانسیودینامیک<sup>۴</sup> به دلیل دارا بودن مزایایی چون کنترل آسان‌تر وزن رسوب، افزایش سطح مؤثر فیلم اکسیدی و ایجاد مورفولوژی مناسب‌تر (به دلیل ماهیت فرایند) در جهت حصول ظرفیت خازنی بالاتر، فرایند اثرگذاری در تولید اکسید منگنز گزارش شده است [۳۱ و ۳۲]. در واقع، روبش پتانسیل در هر محدوده پتانسیل و یا هر سرعتی، فضای فرایندی گسترده‌تری را برای رشد فیلم اکسیدی نسبت به روش‌های دیگر الکتروشیمیایی ایجاد می‌کند.

با عنایت به پژوهش‌های انجام شده در این زمینه، عدم وجود اطلاعات کافی و دقیق در ارتباط با شبه خازن اکسیدی منگنز-نیکل به خصوص در مواردی چون تولید آن به روش لایه‌نشانی آندی و اثر فرایند آنیل بر مورفولوژی و رفتار خازنی الکترودها، به‌طور قابل توجهی محسوس است. بنابراین، هدف اصلی پژوهش حاضر، تولید شبه خازن اکسیدی منگنز-نیکل از طریق فرایند لایه‌نشانی آندی و ارزیابی اثر فرایند آنیل (دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۶ ساعت) بر ریزساختار و رفتار الکتروشیمیایی الکترودها نسبت به پس از لایه‌نشانی است.

## ۲- مواد و روش انجام آزمایش

### ۲-۱- لایه‌نشانی آندی نانو اکسید دوتایی منگنز - نیکل

برای تولید اکسید دوتایی منگنز-نیکل به روش لایه‌نشانی آندی (پتانسیودینامیک) از محلولی حاوی ۰/۰۵ مولار استات منگنز چهار آبه، ۰/۱ مولار استات نیکل چهار آبه و ۰/۲ مولار استات سدیم و با  $\text{pH} = 6$  استفاده شد. برای آماده‌سازی محلول از مواد شیمیایی با خلوص آزمایشگاهی (خریداری شده از شرکت

(Sigma-Aldrich) و آب مقطر استفاده شد و هم‌چنین pH حمام لایه‌نشانی با اسید سولفوریک رقیق تنظیم شد. فرایند لایه‌نشانی الکتروشیمیایی در یک سیستم سه الکترودی شامل ورق فولاد زنگ نزن ۳۰۴ با ضخامت ۱ میلی‌متر و سطح فعال ۰/۶۴ سانتی‌متر مربع به‌عنوان زیرلایه، صفحه تیتانیومی با روکش پلاتین به‌عنوان الکتروکد کمکی و الکتروکد مرجع نقره/کلرید نقره (Ag/AgCl) انجام شد. پیش از فرایند لایه‌نشانی، سطح زیرلایه فولاد زنگ نزن در محلولی حاوی ۵۰ درصد حجمی اسید کلریدریک به مدت سه دقیقه اچ شیمیایی شد و سپس با آب شست و شو و با گاز نیتروژن خشک شد. در مرحله بعدی و به منظور تمیز کردن سطح و شست و شوی نهایی، نمونه‌ها به مدت ده دقیقه در استون و ۶ دقیقه در آب مقطر تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفتند و در پایان توسط گاز نیتروژن خشک شدند. فرایند لایه‌نشانی آندی برای تولید اکسید دوتایی منگنز-نیکل به روش پتانسیودینامیک در محدوده پتانسیل ۱/۲-۰ ولت نسبت به الکتروکد مرجع، سرعت روبش ۵ ۶۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه، تعداد ۴۸ سیکل و در دمای اتاق انجام گرفت. وزن اکسید از طریق اختلاف وزن زیرلایه قبل و پس از فرایند لایه‌نشانی با استفاده از یک ترازوی دقیق مدل Sartorius BP211D با دقت ۵ میکروگرم اندازه‌گیری شد که با توجه به میزان سطح زیر لایه (۰/۶۴ سانتی‌متر مربع)، نسبت وزن رسوب به مساحت حدود ۰/۱۱ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع پس از ۴۸ سیکل لایه‌نشانی به‌دست آمد. انتخاب نسبت وزن رسوب به مساحت حدود ۰/۱۱ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع براساس نتایج حاصل از آزمایشات دیگر انجام گرفت. در پایان، نمونه‌ها با آب مقطر شست و شو و توسط گاز نیتروژن خشک شدند. در نهایت، به‌منظور بررسی اثر فرایند آنیل بر ریز ساختار و رفتار الکتروشیمیایی شبه خازن، فیلم اکسیدی در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۶ ساعت در هوا تحت فرایند آنیل قرار گرفت.

## ۲-۲- ارزیابی ریزساختار

برای ارزیابی فازی نمونه‌ها قبل و پس از آنیل از دستگاه پراش

پرتو ایکس<sup>۶</sup> (1830 PW Philips X-ray generator) مجهز شده به گونیومتر PW 3020 Philips استفاده شد. مورفولوژی سطحی لایه اکسیدی، قبل و پس از آنیل به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۷</sup> (FESEM) Nova NanoSEM 230 بررسی شد. ترکیب شیمیایی فیلم اکسیدی پس از جدا کردن آن از سطح فولاد توسط چسب کربنی مخصوص، با استفاده از تحلیل عنصری<sup>۸</sup> (EDX) تعیین شد. هم‌چنین، برای ارزیابی دقیق‌تر ریزساختار از میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۹</sup> Philips CM200 FEG-TEM استفاده شد. به‌همین منظور، مقداری از فیلم اکسیدی پس از لایه‌نشانی و بعد از آنیل توسط یک همگن‌ساز اولتراسونیک دستی (UP200Ht-Hielscher) در اتانول از سطح زیرلایه فولادی جدا شد و چند قطره از سوسپانسیون مورد نظر بر روی شبکه<sup>۱۰</sup> مسی میکروسکوپ قرار گرفت.

## ۲-۳- ارزیابی الکتروشیمیایی

رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای اکسیدی تولیدی از طریق روش‌های ولتامتری چرخه‌ای<sup>۱۱</sup>، شارژ - دشارژ در جریان ثابت<sup>۱۲</sup> و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۱۳</sup> در الکترولیت یک مولار سولفات سدیم و دمای اتاق با استفاده از دستگاه Solartron Analytical ارزیابی شد. برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی یک سیستم سه الکترودی شامل فیلم اکسیدی منگنز - نیکل بر روی زیر لایه فولادی به‌عنوان الکتروکد کار، صفحه پلاتینی به‌عنوان الکتروکد کمکی و الکتروکد مرجع نقره/کلرید نقره (Ag/AgCl) مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا آزمون ولتامتری چرخه‌ای در محدوده پتانسیل ۰-۱ ولت نسبت به الکتروکد مرجع و در سرعت روبش ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه بر روی نمونه قبل و پس از آنیل انجام گرفت و سپس در سرعت روبش‌های دیگر (۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه) بر روی نمونه آنیل شده و در همان محدوده پتانسیل اشاره شده انجام شد. ظرفیت خازنی ویژه<sup>۱۴</sup> (بر حسب  $F g^{-1}$ ) الکتروکد تولیدی براساس نمودارهای ولتامتری چرخه‌ای به دست آمده در هر

مرحله و با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شدند [۳]:

$$C_{SP} = \frac{\int IdV}{2mv\Delta V} \quad (1)$$

به طوری که،  $I$  جریان اندازه گیری شده (آمپر)،  $m$  وزن اکسید دوتایی منگنز - نیکل بر روی سطح زیرلایه (گرم)،  $v$  سرعت روبش پتانسیل (ولت بر ثانیه) و  $\Delta V$  محدوده پتانسیل روبش شده (یک ولت) است.

نمودارهای شارژ-دشارژ در جریان های ویژه مختلف (۱/۰- ۱۰ آمپر بر گرم) و در محدوده پتانسیل ۰-۱ ولت نسبت به الکتروود مرجع برای نمونه آنیل شده به دست آمد که با استفاده از نمودارهای اشاره شده و معادله ۲ ظرفیت خازنی ویژه برای شبه خازن تولیدی (بر حسب فاراد بر گرم) محاسبه شد [۳]:

$$C_{SP} = \frac{I}{m \frac{dV}{dt}} \quad (2)$$

به طوری که،  $I$  جریان دشارژ اعمالی (آمپر)،  $m$  وزن اکسید دوتایی منگنز-نیکل بر روی سطح زیرلایه (گرم) و  $dV/dt$  شیب منحنی دشارژ (ولت بر ثانیه) است.

آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز در پتانسیل مدار باز<sup>۱۵</sup> (OCP) تحت یک سیگنال تحریک با دامنه پتانسیل ۱۰ میلی ولت و محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰ میلی هرتز (با تعداد ۱۰ اندازه گیری به ازای هر دهه کاهش در فرکانس) پس از انجام آزمون ولتامتری چرخه ای (در سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه و تعداد ۲۰ سیکل)، بر روی الکتروود اکسیدی مورد نظر قبل و پس از فرایند آنیل انجام شد.

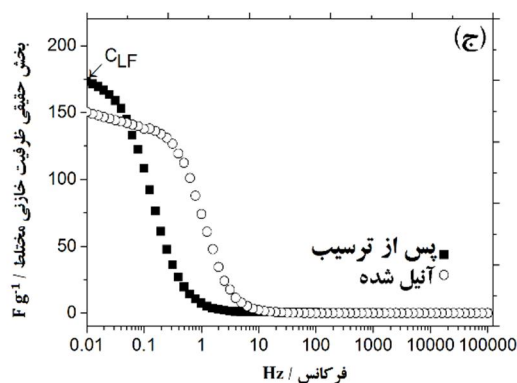
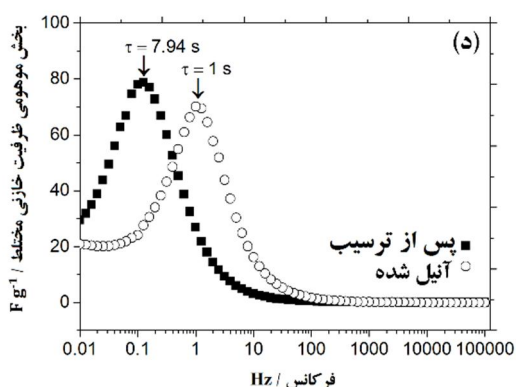
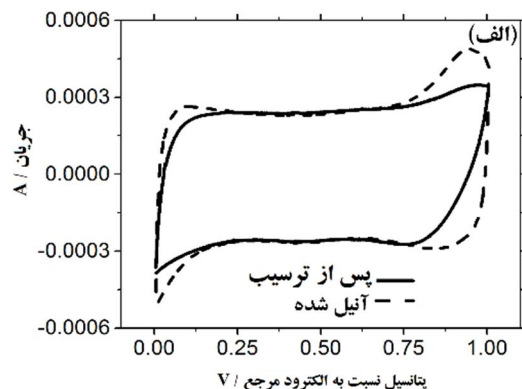
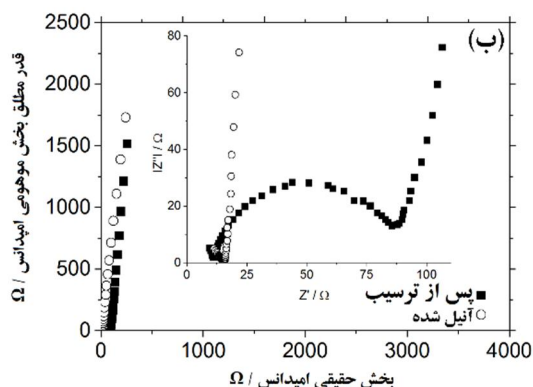
### ۳- نتایج و بحث

رفتار الکتروشیمیایی الکتروود اکسیدی در دو حالت پس از لایه نشانی و آنیل شده در شکل ۱ ارائه شده است. در شکل ۱- الف، منحنی های ولتامتری چرخه ای دو نمونه پس از ۲۰ سیکل در سرعت روبش پتانسیل ۲۰ میلی ولت بر ثانیه نشان

داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، در هر دو حالت قبل و پس از آنیل، منحنی ها مستطیل شکل به نظر می رسند که نشان از یک رفتار خازنی نزدیک به ایده آل برای این الکتروود است. در واقع در الکتروود آنیل شده رفتار خازنی ایده آل تر شده است که معکوس شدن جریان در هنگام دشارژ در ولتاژی در حدود یک ولت حاکی از این موضوع است [۳]. تبدیل منحنی به سمت مستطیلی شکل تر و رفتار شبه خازنی ایده آل تر پس از آنیل کردن الکتروود می تواند به کاهش مقاومت معادل سری<sup>۱۶</sup> (ESR) الکتروود مرتبط باشد. از طرف دیگر افزایش مساحت داخلی منحنی نمایانگر افزایش ظرفیت خازنی ویژه الکتروود پس از آنیل کردن است به طوری که ظرفیت خازنی از ۲۰۲ پس از لایه نشانی به مقدار  $229 \text{ F g}^{-1}$  پس از آنیل شدن رسیده است.

به منظور بررسی بیش تر رفتار الکتروشیمیایی الکتروود قبل و پس از آنیل، آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز بر روی نمونه ها انجام شد که نتایج حاصل از آن در شکل های ۱- (ب، ج و د) نشان داده شده است.

با توجه به منحنی های نایکویست<sup>۱۷</sup> ارائه شده در شکل ۱- ب، همان طور که انتظار می رفت، شاهد کاهش مقاومت الکتروود پس از فرایند آنیل هستیم و به طور قابل توجهی میزان مقاومت انتقال بار در مقایسه با الکتروود پس از لایه نشانی کاهش یافته است. در ناحیه با فرکانس پایین منحنی های نایکویست، خطوط تا حدودی صاف با تفاوت شیب کم برای دو الکتروود اکسیدی قبل و پس از آنیل مرتبط با فرایند نفوذ الکتروولیت در الکتروود و نمایانگر رفتار خازنی به نسبت ایده آل برای هر دو الکتروود است. در مورد نمونه آنیل شده شیب منحنی در ناحیه با فرکانس پایین نسبت به قبل از آنیل کمی بیش تر است که نشان از ایده آل تر بودن رفتار الکتروود پس از آنیل است و این موضوع با مستطیلی شکل تر شدن منحنی ولتامتری چرخه ای (شکل ۱- الف) پس از فرایند آنیل نیز مطابقت دارد. به عبارت دیگر، مستطیلی شکل تر شدن منحنی ولتامتری چرخه ای و افزایش شیب منحنی نایکویست در ناحیه با فرکانس پایین پس از انجام آنیل، نشان از



شکل ۱- الف) منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای الکتروود اکسیدی منگنز - نیکل، در سرعت رویش پتانسیل ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه پس از ۲۰ سیکل در الکتروولت ۱ مولار سولفات سدیم؛ ب) نمودارهای نایکوویست (ناحیه با فرکانس بالا در قسمت بزرگ‌نمایی شده)؛ ج) منحنی بخش حقیقی و د) موهومی ظرفیت خازنی مختلط به صورت تابعی از فرکانس، مربوط به الکتروود منگنز - نیکل پس از لایه‌نشانی و آئیل شده، پس از ۲۰ سیکل در سرعت رویش پتانسیل ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه در الکتروولت ۱ مولار سولفات سدیم

خازنی الکتروود در طول دشارژ در جریان ثابت باشد.

$C''(\omega)$  - بخش موهومی ظرفیت خازنی مختلط  $C(\omega)$  است که مرتبط با اتلاف انرژی در اثر انجام فرایندهای غیربرگشت‌پذیر است.

بر اساس تغییرات بخش حقیقی ظرفیت خازنی مختلط با فرکانس (شکل ۱-ج)، همان‌طور که نشان داده شده است، در ناحیه فرکانس پایین، ظرفیت خازنی الکتروود به مقدار  $C_{LF}$  (مقدار بخش حقیقی ظرفیت خازنی مختلط در فرکانس ۰/۰۱ هرتز) رسیده است که به‌عنوان ظرفیت خازنی در فرکانس پایین<sup>۱۸</sup> تعریف می‌گردد و می‌تواند متغیری مرتبط با ظرفیت خازنی الکتروود در سیکل دشارژ باشد. در واقع در ظرفیت خازنی بالاتر از  $C_{LF}/2$  رفتار خازنی و در مقادیر کم‌تر از آن رفتار مقاومتی الکتروود قابل

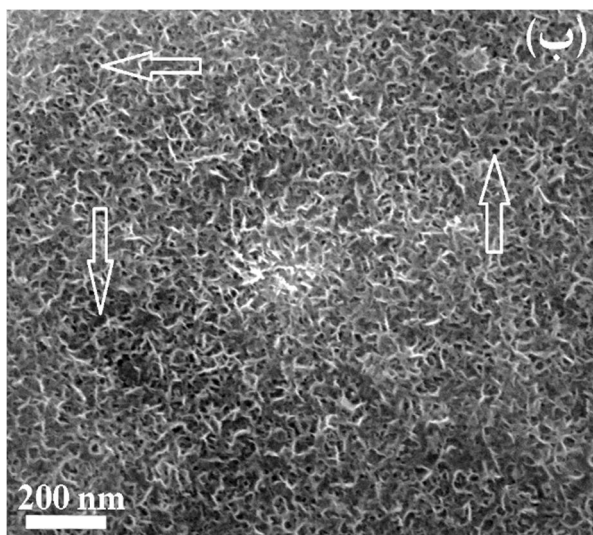
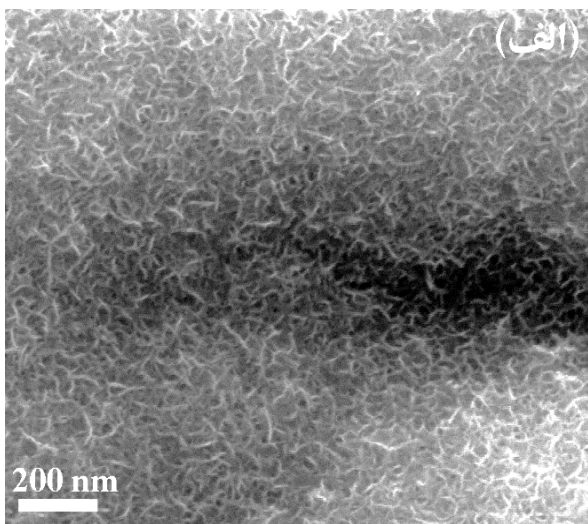
ایده‌آل‌تر شدن رفتار خازنی الکتروود اکسیدی است [۳]. به‌منظور بررسی دقیق‌تر قابلیت الکتروود اکسیدی تولیدی، با استفاده از روابط موجود برای فرم مختلط امپدانس می‌توان بخش حقیقی و موهومی ظرفیت مختلط را از طریق روابط ۳ و ۴ به دست آورد [۳۳-۳۵]:

$$C'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2} \quad (3)$$

$$C''(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2} \quad (4)$$

به‌طوری‌که:

$C'(\omega)$  - بخش حقیقی ظرفیت خازنی مختلط  $C(\omega)$  است که مقادیر  $C'(\omega)$  در فرکانس پایین می‌تواند مرتبط با ظرفیت



شکل ۲- تصاویر FESEM از میکروساختار فیلم اکسیدی منگنز-نیکل، الف) پس از لایه‌نشانی و ب) در حالت آنیل شده

الکتروود پس از لایه‌نشانی، مورفولوژی نمونه آنیل شده نیز شامل نانو ورقه‌های پیوسته است که نسبت به حالت پس از لایه‌نشانی، ضخیم‌تر و یکنواخت‌تر به نظر می‌رسند. به علاوه، حضور تعداد زیادی نقاط کوچک سیاه (در محدوده ۱۰ تا ۲۰ نانومتر) بر روی سطح فیلم اکسیدی پس از آنیل (که در شکل مشخص شده است)، به نظر می‌رسد حاکی از تشکیل یک تخلخل نانومتری در لایه اکسیدی است که در نتیجه حذف آب موجود در فیلم در طول فرایند آنیل به وجود آمده است. در حقیقت، بهبود فرایند انتقال یونی مهم‌ترین اثری است که

تعریف است. همچنین، با تغییرات فرکانس از بالا به پایین، شاهد افزایش ناگهانی مقدار ظرفیت خازنی و وابستگی کم‌تر آن به فرکانس در ادامه هستیم. براساس پژوهش پوریت و همکارانش، این تغییرات مربوط به ویژگی ساختار الکتروود و فصل مشترک الکتروود/الکترولیت است که وابسته به عواملی چون طبیعت الکترولیت، ضخامت و تخلخل ساختار الکتروود است [۳۴]. از طرفی، کاهش وابستگی میزان ظرفیت الکتروود به فرکانس اعمالی در حالت آنیل شده نسبت به قبل از آنیل، تا مقادیر بالاتری از فرکانس ادامه یافته است که در این حالت فرکانس ۰/۲ هرتز برای الکتروود آنیل شده و ۰/۲ هرتز برای الکتروود پس از لایه‌نشانی به دست آمده است. در ارتباط با تابعیت بخش موهومی ظرفیت خازنی مختلط با فرکانس، با توجه به شکل ۱-د، بخش موهومی ظرفیت از مقدار بیشینه‌ای در فرکانس مشخصی عبور می‌کند که فرکانس مورد نظر مرز بین رفتار مقاومتی و خازنی الکتروود است [۳۶]. فرکانس اشاره شده به نوعی بیان کننده یک ثابت زمانی ( $\tau_0$ ) است که از آن به زمان آسایش<sup>۱۹</sup> نیز تعبیر می‌شود و در واقع کمترین زمان ممکن برای تخلیه انرژی ذخیره شده در الکتروود با بازدهی بالای ۵۰٪ است [۳۶]. با توجه به این که ثابت زمانی برای الکتروود آنیل شده ( $\tau_0 = 1 \text{ s}$ ) کم‌تر از الکتروود قبل از آنیل ( $\tau_0 = 7.94 \text{ s}$ ) به دست آمده است، لذا می‌توان گفت که الکتروود آنیل شده قابلیت نمایش توان بالایی را در زمان کوتاهی دارد و به عبارت دیگر فرایند انتقال یون‌ها و پاسخ الکتروود بسیار سریع‌تر از قبل از آنیل است [۳۶].

تصویر FESEM ارائه شده از مورفولوژی الکتروود منگنز-نیکل پس از لایه‌نشانی (شکل ۲-الف)، ساختاری تا حدودی یکنواخت، خیلی ریز و باز که از نانو ورقه‌های<sup>۲۰</sup> پیوسته و تصادفی بدون هیچ گونه ترکی شکل گرفته‌اند را نشان می‌دهد که براساس پژوهش‌های قبلی، وجود چنین ساختاری در حصول ظرفیت خازنی بالا بسیار اثرگذار است [۱۴ و ۳۷]. با توجه به تصویر FESEM ارائه شده در شکل ۲-ب، پس از آنیل کردن، تغییرات کمی در مورفولوژی سطحی الکتروود اکسیدی در مقایسه با قبل از آنیل، مشاهده می‌شود. مشابه با

به عنوان نتیجه‌ای از اصلاح مورفولوژی در طول آنیل کردن الکتروود اتفاق می‌افتد و تا حدودی این موضوع می‌تواند تایید کننده رفتار خازنی ایده‌آل تر الکتروود آنیل شده در مقایسه با الکتروود پس از لایه‌نشانی باشد.

الگوی پراش پرتو ایکس زیرلایه فولادی، الکتروود با فیلم اکسیدی پس از لایه‌نشانی و در حالت آنیل شده در شکل ۳-الف آورده شده است. در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پس از لایه‌نشانی هیچ گونه پیک اضافی نسبت به زیرلایه فولادی (پیک‌های مربوط به زیرلایه فولادی با "S" مشخص شده‌اند) در آن دیده نمی‌شود که به ظاهر بیان کننده آمورف بودن ساختار فیلم اکسیدی رسوب داده شده است. مقایسه الگوی پراش نمونه آنیل شده با زیرلایه فولادی و الکتروود پس از لایه‌نشانی حاکی از وجود یک پیک پهن و با شدت کم در حوالی زاویه  $2\theta$  معادل  $37^\circ$  درجه دارد که مربوط به صفحه  $(100)$  ساختار نوع birnessite شش وجهی با فاصله بین صفحه‌ای حدود  $2/4$  آنگستروم است که مطابق با ساختار مشابهی است که در پژوهش‌های قبلی برای اکسید منگنز خالص گزارش شده است [۱۹ و ۳۸-۴۰]. وجود این پیک نشان‌دهنده بلوری شدن جزئی ساختار و یا به عبارتی دیگر بیانگر تبدیل ساختار آمورف به ساختار نانوبلور پس از انجام فرایند آنیل است.

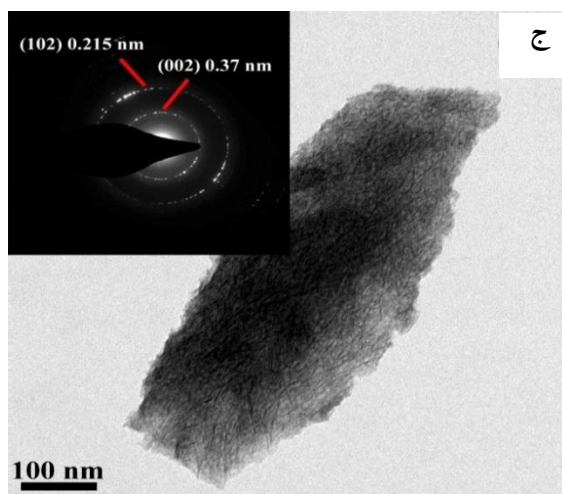
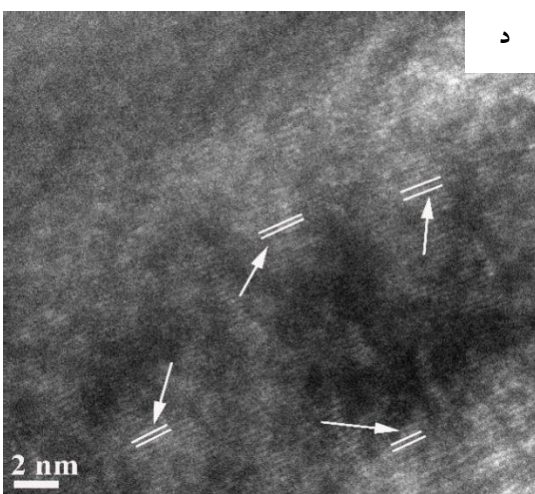
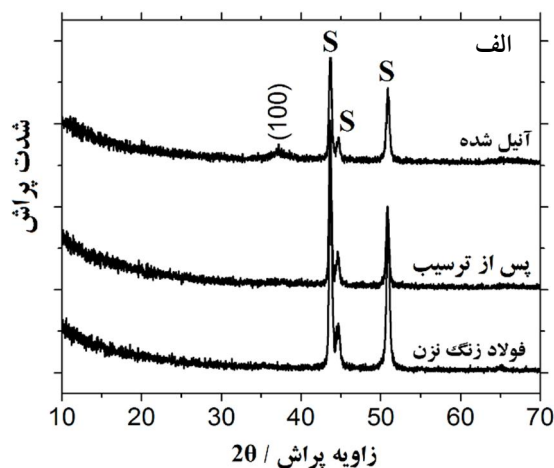
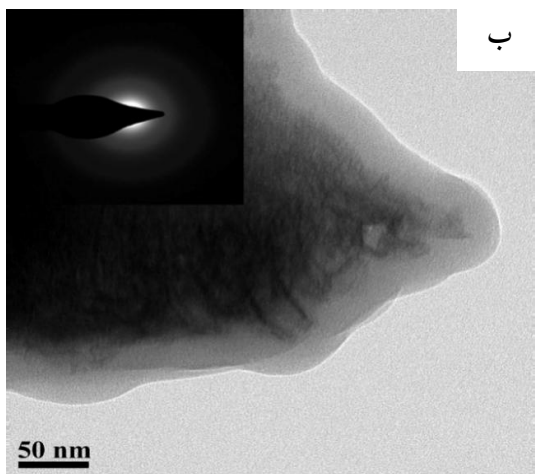
به منظور بررسی دقیق‌تر ویژگی‌های مورفولوژی و ساختار بلوری فیلم اکسیدی، مطالعه ریزساختار توسط TEM انجام شد. تصاویر زمینه روشن TEM فیلم اکسیدی پس از لایه‌نشانی و در حالت آنیل شده (شکل ۳-ب و ج) تایید کننده مورفولوژی متشکل از نانو ورقه‌های پیوسته است. به علاوه با توجه به مورفولوژی نمونه آنیل شده، وجود نانورقه‌های اشاره شده ساختار متخلخل پیوسته‌ای ایجاد کرده است که براساس پژوهش‌های قبلی می‌تواند نقش مهمی را در افزایش دسترسی الکترولیت به داخل زمینه ماده اکسیدی فعال و در نتیجه سرعت نفوذ سریع یون‌ها در طول فرایند شارژ-دشارژ ایفا کند [۲۶ و ۴۱]. الگوی پراش الکترونی ناحیه گزینشی<sup>۲۱</sup> (SAED) فیلم اکسیدی (شکل ۳-ب) پس از لایه‌نشانی هم راستا با نتایج الگوی

پراش پرتو ایکس ارائه شده در قسمت قبلی بیانگر آمورف بودن ساختار پس از فرایند لایه‌نشانی است. الگوی پراش الکترونی فیلم اکسیدی آنیل شده با استفاده از نرم افزار Diffraction Ring Profiler تجزیه و فواصل بین صفحه‌ای اندازه‌گیری شد. الگوی پراش حلقه<sup>۲۲</sup> حاکی از یک ساختار شبه منظم فاز birnessite شش وجهی است و نشان‌دهنده دو پیک مربوط به صفحات  $(002)$  و  $(102)$  به ترتیب با فواصل بین صفحه‌ای  $3/7$  و  $2/15$  آنگستروم است [۲۱ و ۴۲]. مادلین و همکارانش گزارش کرده‌اند که فاز birnessite به دست آمده به دلیل وجود انحراف تصادفی در لایه‌های اکسید منگنز، اغلب دارای شبه نظم turbostratic است [۲۱]. تصویر با وضوح بالا<sup>۲۳</sup> (HRTEM) از ریزساختار الکتروود اکسیدی آنیل شده در شکل ۳-د، نشان‌دهنده ساختار نانوبلوری (برخی فواصل بین صفحه‌ای در شکل مشخص شده است) جزئی به دست آمده پس از فرایند آنیل است.

بر اساس تحلیل عنصری انجام گرفته بر روی فیلم اکسیدی تولیدی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مجهز به EDX، ترکیب شیمیایی فیلم اکسید لایه‌نشانی شده نزدیک به  $Ni_{0.10}Mn_{0.9}O_x$  به دست آمد. با توجه به نتایج حاصل از بررسی ساختار و تحلیل شیمیایی می‌توان گفت بعد از فرایند آنیل، یک ساختار اصلی birnessite شش وجهی که به صورت جزئی بلوری شده است، برای اکسید دوتایی منگنز - نیکل به دست آمده است و نیکل در این حالت می‌تواند به صورت اکسی هیدروکسید نیکل ( $NiOOH$ ) آمورف در ریزساختار پراکنده باشد. این فاز در دماهای بالاتر آنیل می‌تواند به فاز هیدروکسید نیکل بتا ( $\beta-Ni(OH)_2$ ) تبدیل شود [۴۳].

با توجه به این که الکتروود اکسیدی منگنز-نیکل در حالت آنیل شده، رفتار الکتروشیمیایی ایده‌آل‌تری نسبت به قبل از فرایند آنیل نشان داد، لذا مشخصه‌یابی‌های الکتروشیمیایی بر روی الکتروود اشاره شده انجام شد که در ادامه بررسی می‌شود. شکل ۴-الف، نمودارهای ولتامتری چرخه‌ای به دست آمده در سرعت روبش‌های مختلف (۵، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه)



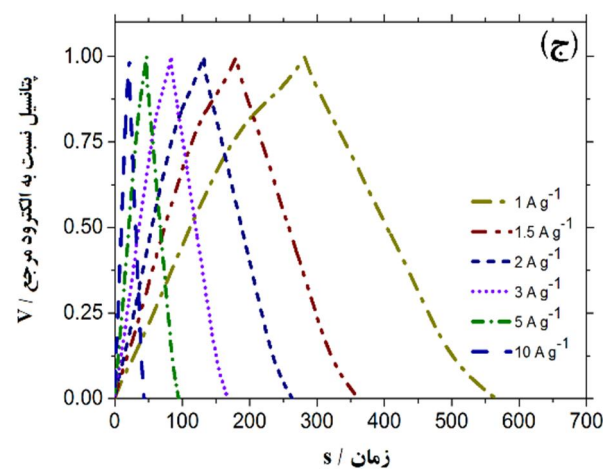
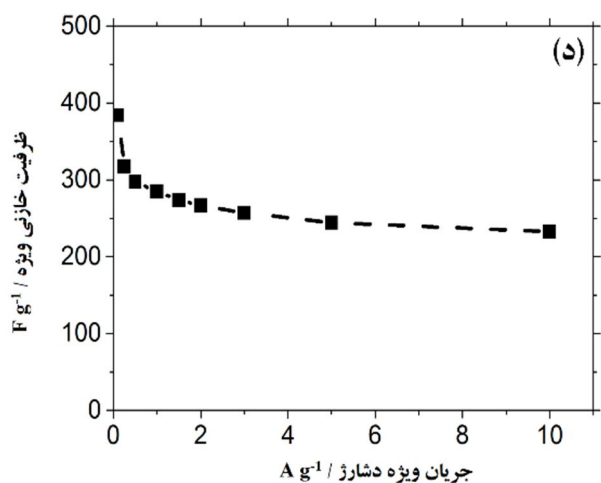
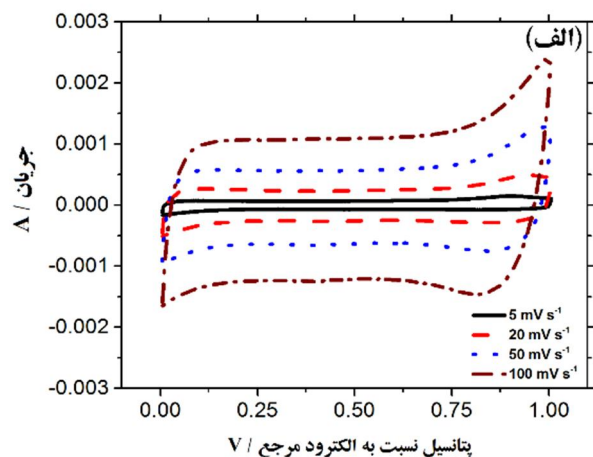
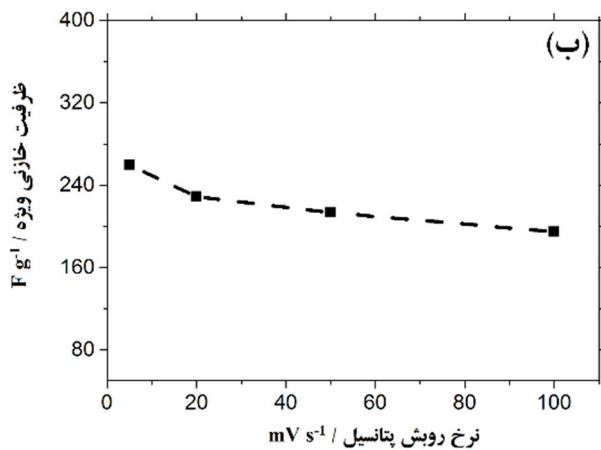


شکل ۳- الف) الگوی پراش پرتو ایکس زیرلایه فولاد زنگ زن، فیلم اکسیدی پس از لایه‌نشانی و در حالت آئیل شده، "S" مخفف زیرلایه است؛ تصاویر زمینه روشن TEM به همراه الگوی پراش الکترونی ناحیه گزینشی از فیلم اکسیدی، (ب) پس از لایه‌نشانی، (ج) در حالت آئیل شده و (د) تصویر TEM با وضوح بالا از میکروساختار نمونه آئیل شده

وابستگی پایین ظرفیت خازنی ویژه الکتروود به سرعت شارژ - دشارژ و یا به عبارت دیگر تحمل پذیری سرعت<sup>۲۴</sup> بالای الکتروود است. یک دلیل مهم کاهش ظرفیت خازنی با افزایش سرعت روبش پتانسیل، کافی نبودن زمان برای انتقال و نفوذ یون‌ها به داخل زمینه الکتروود و به دنبال آن انجام واکنش‌های فراداده‌ای در سرعت‌های بالای شارژ - دشارژ گزارش شده است [۴۴ و ۴۵]. در حقیقت، مقاومت‌های الکتریکی و اهمی شامل مقاومت الکتروولیت و مقاومت در فصل مشترک الکتروود / الکتروولیت، وابستگی چندانی به سرعت شارژ - دشارژ ندارد و سهم آن در سرعت‌های شارژ - دشارژ پایین و بالا تفاوت

را در الکتروولیت یک مولار سولفات سدیم برای الکتروود اکسیدی آئیل شده نشان می‌دهد. منحنی‌های به دست آمده در کلیه سرعت‌های روبش، شکلی شبیه به مستطیل دارند که بیانگر رفتار خازنی نزدیک به ایده‌آل الکتروود مورد نظر است. ظرفیت خازنی ویژه براساس منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای و رابطه ۱ محاسبه و در شکل ۴- ب گزارش شده است.

همان گونه که دیده می‌شود، با افزایش سرعت روبش پتانسیل، کاهش ظرفیت خازنی ویژه الکتروود مشاهده می‌شود و از طرفی با افزایش سرعت روبش پتانسیل، سرعت کاهش ظرفیت خازنی نیز کاهش می‌یابد که این موضوع حاکی از

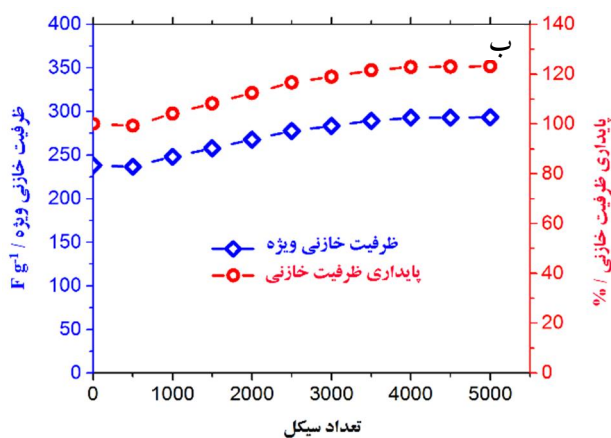
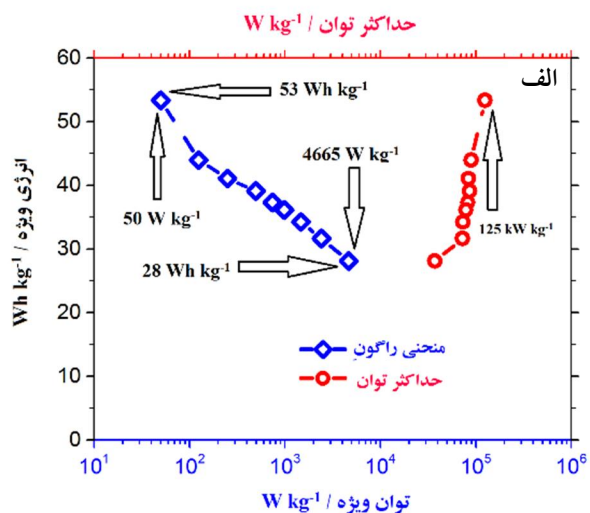


شکل ۴- منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای در سرعت‌های مختلف، (ب) وابستگی ظرفیت خازنی ویژه به سرعت روبش پتانسیل، (ج) منحنی‌های شارژ - دشارژ در جریان‌های ویژه مختلف و (د) وابستگی ظرفیت خازنی ویژه به جریان ویژه دشارژ مربوط به الکتروکسیداسیون پس از فرایند آنیل

دشارژ و در محدوده پتانسیل صفر تا یک ولت نسبت به الکتروکود مرجع نشان می‌دهد. منحنی‌های ارائه شده دارای طبیعت مقارنی هستند که حتی در جریان ویژه ۰/۱ آمپر بر گرم نیز این حالت حفظ شده است و نشان‌دهنده رفتار ایده‌آل شبه خازن تولیدی است. افت اهمی<sup>۲۵</sup> کمی در منحنی‌های شارژ - دشارژ دیده می‌شود که تا حدی نشان از ویژگی رسانایی فیلم اکسیدی مورد نظر است. وابستگی میزان ظرفیت خازنی به جریان ویژه دشارژ اعمالی در شکل ۴- د در قالب منحنی پشوکرت<sup>۲۶</sup> بیان می‌کند که با افزایش جریان ویژه دشارژ، ظرفیت خازنی الکتروکود شروع به کاهش می‌کند و در عین حال میزان وابستگی ظرفیت

چندانی نمی‌کند، به طوری که عامل مؤثر در این جا مقاومت یونی و یا به عبارتی سرعت نفوذ و انتقال یون‌ها به داخل الکتروکود است که حساسیت زیادی به سرعت شارژ - دشارژ دارد و ظرفیت خازنی را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۴۶].

بر اساس نتایج ارائه شده، بالاترین ظرفیت خازنی ویژه  $260 \text{ F g}^{-1}$  در سرعت روبش پتانسیل ۵ میلی ولت بر ثانیه برای الکتروکود تولیدی به دست آمد. با هدف بررسی دقیق‌تر قابلیت الکتروشیمیایی الکتروکود تولیدی، آزمون شارژ - دشارژ در جریان‌های ویژه متفاوت (۰/۱ تا ۱۰ آمپر بر گرم) انجام شد. شکل ۴- ج منحنی‌های شارژ - دشارژ را در جریان‌های مختلف



شکل ۵. الف) منحنی راگون و ب) پایداری ظرفیت خازنی ویژه الکتروکسیدی آنیل شده برحسب تعداد سیکل شارژ - دشارژ در جریان ویژه ۱۰ آمپر بر گرم

ویژه بالاتر و توان ویژه پایین تر و در جریان های شارژ - دشارژ بالا که به نوعی فرایندهای سریع الکتروکسیدی اتفاق می افتد و افت اهمی زیادتری وجود دارد، میزان انرژی ویژه کم تر و توان ویژه زیادتری به دست آمده است. به عنوان یک متغیر کاربردی برای الکتروکسیدی شبه خازن تولیدی، مقادیر حداکثر توان ویژه قابل دسترس، با استفاده از اطلاعات آزمون شارژ - دشارژ سیکلی و رابطه ۷ به دست آمد [۴۶]:

$$P_{s,max} = \frac{V^2}{4 \times R_s \times m} \quad (7)$$

به طوری که،  $P_{max}$  حداکثر توان ویژه در دسترس (وات بر

خازنی با افزایش میزان جریان دشارژ کاهش یافته است به طوری که به نظر می رسد با افزایش سرعت دشارژ، مقدار آن به سمت مقدار ثابتی پیش می رود. لذا این نتایج نیز وابستگی پایین ظرفیت خازنی الکتروکسیدی مورد نظر به سرعت شارژ - دشارژ و تحمل پذیری بالای الکتروکسیدی در سرعت های بالاتر دشارژ را نشان می دهد. بالاترین میزان ظرفیت خازنی در این شرایط، معادل  $384 \text{ F g}^{-1}$  در جریان ویژه  $0.1$  آمپر بر گرم حاصل شد.

انرژی و توان ویژه الکتروکسیدی شبه خازن تولیدی از طریق اطلاعات به دست آمده از منحنی های آزمون شارژ - دشارژ در جریان های ویژه دشارژ متفاوت و با استفاده از روابط ۵ و ۶ محاسبه شدند [۳]:

$$E_s = \frac{C_{sp} V_{disch}^2}{2} \quad (5)$$

$$P_s = \frac{E_s}{t_{disch}} \quad (6)$$

به طوری که،  $C_{sp}$  ظرفیت خازنی ویژه ( $\text{F g}^{-1}$ )،  $V_{disch}$  پتانسیل مؤثر دشارژ (پتانسیل پس از افت اهمی)،  $E_s$  انرژی ویژه (وات ساعت بر کیلوگرم) و  $t$  زمان دشارژ (ساعت) است. انرژی ها و توان های ویژه محاسبه شده براساس روابط ۵ و ۶ در قالب منحنی راگون<sup>۲۷</sup> در شکل ۵- الف ارائه شده اند. منحنی راگون برای مقایسه کارایی وسایل مختلف ذخیره انرژی از نظر توان و انرژی ویژه استفاده می شود. بر مبنای منحنی راگون برای این الکتروکسیدی، بیشترین توان ویژه معادل  $4665$  وات بر کیلوگرم در انرژی ویژه ای  $28$  وات ساعت بر کیلوگرم و یا به بیان دیگر، در بیشترین انرژی ویژه معادل  $53$  وات ساعت بر کیلوگرم، توان ویژه  $50$  وات بر کیلوگرم حاصل شد که در شکل ۵- الف مشخص شده اند.

نکته قابل توجه در منحنی راگون ارائه شده این است که در جریان های شارژ - دشارژ پایین، از یک طرف فرایندهای کند الکتروکسیدی در ذخیره انرژی نیز سهمیم است انجام می شود و از طرف دیگر افت اهمی کمتری وجود دارد، پس میزان انرژی

کیلوگرم)،  $R_s$  مقاومت داخلی الکتروود و  $m$  وزن اکسید دوتایی منگنز - نیکل بر روی سطح زیرلایه (گرم) است. در حقیقت، حداکثر توان ویژه که یکی از متغیرهای کاربردی برای هر خازنی محسوب می‌شود در حالتی در دسترس یک مقاومت یا بار خارجی قرار می‌گیرد که مقاومت خارجی برابر با مقاومت داخلی الکتروود باشد [۴۶ و ۴۷].

با توجه به رابطه ۷، حداکثر توان ویژه در کمترین جریان ویژه دشارژ و به عبارت دیگر در کمترین میزان افت اهمی ایجاد می‌شود. لذا همان گونه که در شکل ۵-الف مشاهده می‌شود، بالاترین میزان  $P_{max}$  در جریان شارژ ویژه ۰/۱ آمپر بر گرم و برابر با ۱۲۵ کیلووات بر کیلوگرم به دست آمده است. همان طور که قبلاً اشاره شد، میزان مقاومت اهمی یا مقاومت داخلی الکتروود متأثر از جریان و سرعت دشارژ نیست و در کلیه جریان‌های دشارژ معمولاً مقدار ثابتی است. بنابراین با این توضیح، می‌توان گفت در جریان‌های دشارژ پایین، مقدار توان قابل دسترس برای مقاومت یا بار خارجی بیش‌تر است و به عبارت دیگر به علت افت اهمی پایین‌تر در جریان ویژه دشارژ پایین، بازدهی بالاتر است [۴۶ و ۴۷].

آزمون عمر سیکلی برای بررسی پایداری ظرفیت خازنی ویژه در طول سیکل‌های شارژ - دشارژ بر روی الکتروود شبه خازن اکسید منگنز - نیکل آئیل شده در جریان ویژه ۱۰ آمپر بر گرم تا ۵۰۰۰ سیکل در الکتروولت یک مولار سولفات سدیم انجام شد که نتایج آن در شکل ۵-ب دیده می‌شود. با توجه به منحنی، در طول ۵۰۰ سیکل اول، ظرفیت خازنی تا حدودی ثابت می‌ماند و پس از آن در طول ۳۵۰۰ سیکل بعدی روند افزایشی قابل توجهی را دارد به طوری که ظرفیت خازنی پس از ۴۰۰۰ سیکل نسبت به مقدار اولیه ( $238 F g^{-1}$ ) در طول ده سیکل ابتدایی، حدود ۲۳٪ ( $293 F g^{-1}$ ) افزایش نشان می‌دهد و در نهایت در طول ۱۰۰۰ سیکل پایانی، این مقدار تا حدودی حفظ می‌شود. این افزایش در مقدار ظرفیت خازنی در طول سیکل شارژ - دشارژ به احتمال زیاد مربوط به افزایش نقاط و مکان‌های فعال در ماده در نتیجه ورود<sup>۲۸</sup> و خروج<sup>۲۹</sup> کاتیون‌ها در

ضمن فرایند شارژ - دشارژ و نیز افزایش دسترسی کاتیون‌های  $Na^+$  به ساختار الکتروود در سیکل‌های بعدی شارژ - دشارژ می‌شود. به علاوه، کاتیون‌های  $Na^+$  قادر به ایجاد یک ساختار متخلخل قابل توجهی در الکتروود در طول فرایند سیکل شارژ - دشارژ هستند [۱۴ و ۴۱]. نتایج آزمون عمر سیکلی الکتروود شبه خازن تولیدی حاکی از بهبود قابل توجه پایداری سیکلی و ظرفیت خازنی الکتروود اکسید منگنز - نیکل در مقایسه با پژوهش‌های قبلی در مورد اکسید منگنز و اکسید منگنز - نیکل است. به طور مثال، براساس پژوهش باباخانی [۴۵]، برای اکسید منگنز تولید شده به روش لایه‌نشانی الکتروشیمیایی در جریان ثابت، پس از اعمال ۲۵۰ سیکل شارژ - دشارژ در سرعت روبش پتانسیل ۲۰ میلی ولت بر ثانیه، پایداری سیکلی پایین و میزان کاهش بین ۱۲ تا ۴۰ درصد در ظرفیت خازنی ویژه برای الکتروودهای مختلف و در الکتروولت ۱ مولار سولفات سدیم گزارش شده است. همچنین براساس گزارش روسی [۱۴]، الکتروود اکسید منگنز - نیکل تولیدی به روش لایه‌نشانی الکتروشیمیایی در جریان ثابت، در سرعت روبش پتانسیل ۱۰ میلی ولت بر ثانیه تحت ۹۰۰ سیکل شارژ - دشارژ، کاهش حدود ۲۰ درصدی ظرفیت خازنی در ۱۰۰ سیکل اول و حصول ظرفیت خازنی اولیه پس از ۹۰۰ سیکل را نشان داده است. بنابراین، با توجه به موارد ارائه شده، افزایش حدود ۲۳ درصدی ظرفیت خازنی نسبت به مقدار اولیه آن در الکتروود اکسیدی تولیدی در پژوهش حاضر، کارایی بالای سیکلی الکتروود اشاره شده را در جهت استفاده به‌عنوان یک شبه خازن نشان می‌دهد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نانو ورقه‌های اکسیدی منگنز - نیکل به‌طور موفقیت‌آمیز توسط روش پتانسیودینامیک در سرعت روبش پتانسیل ۶۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه بر روی زیرلایه فولاد زنگ نزن رسوب داده شد. مجموعه مورد نظر به‌عنوان یک شبه خازن پس از لایه‌نشانی و پس از انجام آئیل (در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت

شده جزئی با ساختار birnessite شش وجهی در کنار مناطق آمورف، حاصل از اثر فرایند آنیل بر ریزساختار الکتروود بود. از طرف دیگر، عمل کرد الکتروشیمیایی الکتروود اکسیدی آنیل شده حاکی از قابلیت بالای آن در سرعت‌های بالای شارژ - دشارژ بود و هم‌چنین بیش‌ترین انرژی ویژه معادل ۵۳ وات ساعت بر کیلوگرم در بالاترین ظرفیت ویژه خازنی  $384 \text{ F g}^{-1}$  و به عبارتی در پایین‌ترین جریان ویژه شارژ - دشارژ ۰/۱ آمپر بر گرم حاصل شد. به علاوه، افزایش حدود ۲۳ درصدی ظرفیت خازنی پس از اعمال ۵۰۰۰ سیکل شارژ - دشارژ در جریان ۱۰ آمپر بر گرم نشان‌دهنده بهبود پایداری سیکلی شبه خازن تولیدی در مقایسه با نمونه‌های مشابه در پژوهش‌های قبلی بود.

۶ ساعت) تحت ارزیابی‌های ریزساختاری و الکتروشیمیایی قرار گرفت. الکتروود اکسیدی در اثر حذف آب موجود در ساختار آن و در نتیجه کاهش مقاومت انتقال بار پس از آنیل، ظرفیت خازنی ویژه بالاتری ( $229 \text{ F g}^{-1}$ ) نسبت به پس از لایه‌نشانی ( $202 \text{ F g}^{-1}$ ) در سرعت رویش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه از خود نشان داد. بررسی مورفولوژی فیلم اکسیدی آنیل شده حاکی از ساختاری کم و بیش بازتر و با میزان تخلخل بالاتری نسبت به قبل از لایه‌نشانی بود که به‌طور کلی میزان نیکل حدود ۱۰ درصد موجود در فیلم اکسیدی می‌تواند در قالب فاز آمورف اکسی هیدروکسید نیکل به صورت پراکنده در ریز ساختار حضور داشته باشد. ساختاری متشکل از نواحی بلوری

## واژه‌نامه

- |  |  |
|--|--|
| 1. electric double layer                       | 16. equivalent series resistance                     |
| 2. pseudocapacitor                             | 17. Nyquist  |
| 3. galvanostatic                               | 18. low-frequency capacitance                        |
| 4. potentiodynamic                             | 19. relaxation time                                  |
| 5. scan rate                                   | 20. nano-flakes                                      |
| 6. X-ray diffraction                           | 21. selected area electron diffraction pattern       |
| 7. field emission scanning electron microscopy | 22. ring pattern                                     |
| 8. energy-dispersive X-ray                     | 23. high resolution transmission electron microscopy |
| 9. transmission electron microscopy            | 24. rate capability                                  |
| 10. grid                                       | 25. IR drop  |
| 11. cyclic voltammetry                         | 26. Peukert  |
| 12. galvanostatic charge-discharge             | 27. Ragone plot                                      |
| 13. electrochemical impedance spectroscopy     | 28. intercalation                                    |
| 14. specific capacitance (SC)                  | 29. de-intercalation                                 |
| 15. open circuit potential                     |  |

## مراجع

- |  |  |
|--|--|
| 1. Jarvis, L.P., Atwater, T.B. J. and Cygan, P., "Fuel Cell/Electrochemical Capacitor Hybrid for Intermittent High Power Applications", <i>Journal of Power Sources</i> , Vol. 79, pp. 60–63, 1999.  | Vol. 141, pp. 1730–1734, 1994.   |
| 2. Gutmann, G., "Hybrid Electric Vehicles and Electrochemical Storage Systems — a Technology Push–Pull Couple", <i>Journal of Power Sources</i> , Vol. 84, pp. 275–279, 1999.  | 5. Zheng, J.P., Cygan, P.J. and Jow, T.R., "Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors", <i>Journal of the Electrochemical Society</i> , Vol. 142, pp. 2699–2703, 1995. |
| 3. Conway, B.E., <i>Electrochemical Supercapacitors</i> , Springer US, Boston, MA, 1999.   | 6. Wei, W., Cui, X., Chen, W. and Ivey, D.G., "Manganese Oxide-Based Materials as Electrochemical Supercapacitor Electrodes", <i>Chemical Society Reviews</i> , Vol. 40, pp. 1697–1721, 2011.                |
| 4. Ishikawa, M., Morita, M., Ihara, M. and Matsuda, Y., "Electric Double-Layer Capacitor Composed of Activated Carbon Fiber Cloth Electrodes and Solid Polymer Electrolytes Containing Alkylammonium Salts", <i>Journal of the Electrochemical Society</i> , | 7. Chang, J.K., Lee, M.T., Huang, C.H. and Tsai, W.T., "Physicochemical Properties and Electrochemical Behavior of Binary Manganese–Cobalt Oxide Electrodes for Supercapacitor Applications",                |

- Materials Chemistry and Physics*, Vol. 108, pp. 124–131, 2008.
8. Wei, J., Nagarajan, N. and Zhitomirsky, I., "Manganese Oxide Films for Electrochemical Supercapacitors", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 186, pp. 356–361, 2007.
  9. Rogulski, Z., Siwek, H., Paleska, I. and Czerwiński, A., "Electrochemical Behavior of Manganese Dioxide on a Gold Electrode", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 543, pp. 175–185, 2003.
  10. Pang, S.C., Anderson, M.A. and Chapman, T.W., "Novel Electrode Materials for Thin-Film Ultracapacitors: Comparison of Electrochemical Properties of Sol-Gel-Derived and Electrodeposited Manganese Dioxide", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 147, pp. 444–450, 2000.
  11. Kim, H. and Popov, B.N., "Synthesis and Characterization of MnO<sub>2</sub>-Based Mixed Oxides as Supercapacitors", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 150, pp. D56, 2003.
  12. Rajendra Prasad, K. and Miura, N., "Electrochemically Synthesized MnO<sub>2</sub>-Based Mixed Oxides for High Performance Redox Supercapacitors", *Electrochemistry Communications*, Vol. 6, pp. 1004–1008, 2004.
  13. Luo, J.M., Gao, B. and Zhang, X.G., "High Capacitive Performance of Nanostructured Mn–Ni–Co Oxide Composites for Supercapacitor", *Materials Research Bulletin*, Vol. 43, pp. 1119–1125, 2008.
  14. Rusi, Majid S.R., "High Performance Super-Capacitive Behaviour of Deposited Manganese Oxide/Nickel Oxide Binary Electrode System", *Electrochimica Acta*, Vol. 138, pp. 1–8, 2014.
  15. Babakhani, B. and Ivey, D.G., "Investigation of Electrochemical Behavior of Mn–Co Doped Oxide Electrodes for Electrochemical Capacitors", *Electrochimica Acta*, Vol. 56, pp. 4753–4762, 2011.
  16. Nakayama, M., Tanaka, A., Konishi, S. and Ogura, K., "Effects of Heat-Treatment on the Spectroscopic and Electrochemical Properties of a Mixed Manganese/Vanadium Oxide Film Prepared by Electrodeposition", *Journal of Materials Research*, Vol. 19, pp. 1509–1515, 2004.
  17. Liu, E.H., Li, W., Li, J., Meng, X.Y., Ding, R. and Tan, S.T., "Preparation and Characterization of Nanostructured NiO/MnO<sub>2</sub> Composite Electrode for Electrochemical Supercapacitors", *Materials Research Bulletin*, Vol. 44, pp. 1122–1126, 2009.
  18. Ch, W., Js, M. and Ch, L., "Synthesis and Characterization of Nickel-Manganese Oxide Via the Hydrothermal Route for Electrochemical Capacitors", *Current Applied Physics*, Vol. 12, pp. 1190–1194, 2012.
  19. Song, W., Shao, G., Wang, G., Ma, Z., Liu, S., Song, J. and Wang, C., "Enhanced Electrochemical Performance of Nano-MnO<sub>2</sub> Modified by Ni(OH)<sub>2</sub> as Electrode Material for Supercapacitor", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 18, pp. 3173–3180, 2014.
  20. Tsui, L. and Zangari, G., *Electrochemical Synthesis of Metal Oxides for Energy Applications*, Springer New York, 2014.
  21. Dupont, M.F. and Donne, S.W., "Nucleation and Growth of Electrodeposited Manganese Dioxide for Electrochemical Capacitors", *Electrochimica Acta*, Vol. 120, pp. 219–225, 2014.
  22. Suhasini, Chitharanjan Hegde, A., "Effect of Surfactant on High Capacitance of Galvanostatically Deposited MnO<sub>2</sub>", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 676, pp. 35–39, 2012.
  23. Zhang, Y., Li, J., Kang, F., Gao, F. and Wang, X., "Fabrication and Electrochemical Characterization of Two-Dimensional Ordered Nanoporous Manganese Oxide for Supercapacitor Applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 860–866, 2012.
  24. Babakhani, B. and Ivey, D.G., "Improved Capacitive Behavior of Electrochemically Synthesized Mn Oxide/PEDOT Electrodes Utilized as Electrochemical Capacitors", *Electrochimica Acta*, Vol. 55, pp. 4014–4024, 2010.
  25. Cross, A.D., Morel, A., Drozd, M., Olcomendy, I., Hollenkamp, A.F. and Donne, S.W., "Active Mass Analysis on Thin Films of Electrodeposited Manganese Dioxide for Electrochemical Capacitors", *Electrochimica Acta*, Vol. 87, pp. 133–139, 2013.
  26. Cross, A., Morel, A., Cormie, A., Hollenkamp, T. and Donne, S., "Enhanced Manganese Dioxide Supercapacitor Electrodes Produced by Electrodeposition", *Journal of Power Sources*, Vol. 196, pp. 7847–7853, 2011.
  27. Hu, C.C. and Wang, C.C., "Nanostructures and Capacitive Characteristics of Hydrated Manganese Oxide Prepared by Electrochemical Deposition", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 150, pp. A1079–A1084, 2003.
  28. Gupta, V., Kusahara, T., Toyama, H., Gupta, S. and Miura, N., "Potentiostatically Deposited Nanostructured  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub>: A High Performance Electrode Material for Redox-Capacitors", *Electrochemistry Communications*, Vol. 9, pp. 2315–2319, 2007.
  29. Chen, Y.S. and Hu, C.C., "Capacitive Characteristics of Binary Manganese-Nickel Oxides Prepared by Anodic Deposition", *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 6, pp. A210–A213, 2003.
  30. Lee, H.M., Lee, K. and Kim, C.K., "Electrodeposition of Manganese-Nickel Oxide Films on a Graphite Sheet for Electrochemical Capacitor Applications", *Materials*, Vol. 7, pp. 265–274, 2014.
  31. Shinomiya, T., Gupta, V. and Miura, N., "Effects of Electrochemical-Deposition Method and Microstructure

- on the Capacitive Characteristics of Nano-Sized Manganese Oxide", *Electrochimica Acta*, Vol. 51, pp. 4412–4419, 2006.
32. Suhasini, "Effect of Deposition Method and the Surfactant on High Capacitance of Electrochemically Deposited MnO<sub>2</sub> on Stainless Steel Substrate", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 690, pp. 13–18, 2013.
  33. Portet, C., Taberna, P.L., Simon, P. and Laberty-Robert, C., "Modification of Al Current Collector Surface by Sol–Gel Deposit for Carbon–Carbon Supercapacitor Applications", *Electrochimica Acta*, Vol. 49, pp. 905–912, 2004.
  34. Portet, C., Taberna, P.L., Simon, P. and Flahaut, E., "Influence of Carbon Nanotubes Addition on Carbon–Carbon Supercapacitor Performances in Organic Electrolyte", *Journal of Power Sources*, Vol. 139, pp. 371–378, 2005.
  35. Taberna, P.L., Simon, P. and Fauvarque, J.F., "Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 150, pp. A292–A300, 2003.
  36. Yoon, B.J., Jeong, S.H., Lee, K.H., Seok Kim, H., Gyung Park, C. and Hun Han, J., "Electrical Properties of Electrical Double Layer Capacitors with Integrated Carbon Nanotube Electrodes", *Chemical Physics Letters*, Vol. 388, pp. 170–174, 2004.
  37. Beaudrouet, E., Le Gal La Salle, A. and Guyomard, D., "Nanostructured Manganese Dioxides: Synthesis and Properties as Supercapacitor Electrode Materials", *Electrochimica Acta*, Vol. 54, pp. 1240–1248, 2009.
  38. Kavian, R., Vicenzo, A. and Bestetti, M., "Composite Supercapacitor Electrodes by Electrodeposition of MnO<sub>2</sub> on MWCNT Felt Directly Grown on Aluminum", *Journal of New Materials for Electrochemical System*, Vol. 18, pp. 43–48, 2015.
  39. Cormie, A., Cross, A., Hollenkamp, A.F. and Donne, S.W., "Cycle Stability of Birnessite Manganese Dioxide for Electrochemical Capacitors", *Electrochimica Acta*, Vol. 55, pp. 7470–7478, 2010.
  40. Nam, K.W., Kim, M.G. and Kim, K.B., "In Situ Mn K-edge X-ray Absorption Spectroscopy Studies of Electrodeposited Manganese Oxide Films for Electrochemical Capacitors", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, pp. 749–758, 2007.
  41. Wu, M.-S., Yang, C.H. and Wang, M.-J., "Morphological and Structural Studies of Nanoporous Nickel Oxide Films Fabricated by Anodic Electrochemical Deposition Techniques", *Electrochimica Acta*, Vol. 54, pp. 155–161, 2008.
  42. Drits, V.A., Silvester, E., Gorshkov, A.I., and Manceau, A., "Structure of Synthetic Monoclinic Na-Rich Birnessite and Hexagonal Birnessite: I. Results from X-ray Diffraction and Selected-Area Electron Diffraction," *Journal of American Mineralogist*, Vol. 82, pp. 946–961, 1997.
  43. Horányi, T.S., "The Thermal Stability of the  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>- $\beta$ -NiOOH System", *Thermochimica Acta*, Vol. 137, pp. 247–253, 1989.
  44. Babakhani, B. and Ivey, D.G., "Anodic Deposition of Manganese Oxide Electrodes with Rod-Like Structures for Application as Electrochemical Capacitors", *Journal of Power Sources*, Vol. 195, pp. 2110–2117, 2010.
  45. Babakhani, B. and Ivey, D.G., "Effect of Electrodeposition Conditions on the Electrochemical Capacitive Behavior of Synthesized Manganese Oxide Electrodes", *Journal of Power Sources*, Vol. 196, pp. 10762–10774, 2011.
  46. Béguin, F., Frackowiak, E., Gualous, H., and Gallay, R., "Supercapacitor Module Sizing and Heat Management under Electric, Thermal, and Aging Constraints," *Supercapacitors*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 373–436, 2013.
  47. Thompson SP., *Dynamo-Electricity Machinery: A Manual for Students of Electrotechnics*. 1 edition. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.