ساخت، مشخصه‌یابی و کارایی الکتروشیمیایی ماده فعال نانوساختار هیدروکسید دوگانه لایه‌ای $Zn_xNi_{1-x}(OH)_2$ جهت کاربرد در ابرخازن‌ها

مهدی کزازی*[1]، سیمین عسکری[1]، محیا نقدی[1]، شهاب مقدس[2]

[1] *دانشگاه ملایر، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد ، ملایر، ایران.*

[2] *پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، کرج، ایران.*

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۹/۲۶، **تاریخ دریافت نسخهٔ اصلاح‌شده**: ۱۳۹۵/۳/۱۰، **تاریخ پذیرش قطعی**: ۱۳۹۵/۳/۲۳

چکیده در این پژوهش، مواد فعال نانوساختار هیدروکسید دوگانه لایه‌ای $Zn_xNi_{1-x}(OH)_2$ به‌طور موفقیت‌آمیزی با استفاده از روش هم‌رسوبی شیمیایی و به کمک پلی‌اتیلن‌گلیکول که نقش جهت‌دهنده به ساختار را دارد، ساخته شدند. مشخصه‌یابی ساختاری با استفاده از تفرق اشعه X و طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز انجام شد و مورفولوژی مواد با استفاده ازمیکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی به دست آمد. نتایج نشان می‌دهند که مواد به دست آمده دارای ساختاری متخلخل با دیواره‌های نانومتری بوده و عمده ساختار کریستالی آن‌ها فاز α است. بررسی‌های الکتروشیمیایی با استفاده از آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای، شارژ-تخلیه جریان ثابت و چرخه‌پذیری نشان می‌دهند که ماده فعال $Zn_{۰/۳۳}Ni_{۰/۶۷}(OH)_2$ دارای بیشترین ظرفیت ویژه اولیه معادل $۹۲۶\ F\ g^{-1}$ در چگالی جریان $۱\ A\ g^{-1}$ و ابقای ظرفیت حدود ۹۸٪ پس از ۱۰۰ چرخه شارژ و تخلیه است.

کلمات کلیدی: ابرخازن‌ها، هیدروکسید دوگانه لایه‌ای نیکل- روی، عملکرد الکتروشیمیایی، هم‌رسوبی.

Synthesis, Characterization And Electrochemical Performance of $Zn_xNi_{1-x}(OH)_2$ Nanostructured Layered double Hydroxide Active Material For Supercapacitors

Mahdi Kazazi[1*], Simin Askari[1], Mahya Naghdi[1], Shahab Moghadas[2]

[1] *Malayer University, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Iran.*

[2] *Materials and Energy Research Center, Ceramic Division, Karaj, Iran.*

Abstract In this research, $Zn_xNi_{1-x}(OH)_2$ nanostructured layered double hydroxide active materials were successfully synthesized by a chemical co-precipitation route using polyethylene glycol as the structure-directing reagent. Structural characterizations were performed using X-ray diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and morphology of materials was obtained by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). The results show that the as-prepared materials have a porous structure with nanoscale walls and their crystal structure was mainly α-phase. Electrochemical experiments using cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge and cyclability show that $Zn_{0.33}Ni_{0.67}(OH)_2$ active material has the highest initial specific capacitance of 926 F g^{-1} at a current density of 1 A g^{-1} and a capacity retention of about 98% after 100 charge-discharge cycles.

Keywords: Supercapacitors, nickel-zinc layered double hydroxide, electrochemical performance, co-precipitation.

***عهده‌دار مکاتبات**

نشانی: ملایر، دانشگاه ملایر، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد، **تلفن**: ۰۹۱۸۳۵۳۵۶۱۱، **دورنگار**: -، **پیام‌نگار**: m_kazazi@malayeru.ac.ir

۱- مقدمه

امروزه پژوهش‌های مربوط به ذخیره‌سازی انرژی به طور گسترده‌ای مورد توجه محققان قرارگرفته است. با توسعه خودروهای الکتریکی و خودروهای الکتریکی ترکیبی به علت نگرانی‌های زیست‌محیطی و همچنین کاهش سوخت‌های فسیلی، نیاز به سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی با توان و چگالی انرژی بالاتر بیش از پیش احساس می‌شود [۱و۲]. در این میان ابرخازن‌ها یا همان خازن‌های الکتروشیمیایی به علت چگالی توان بالا، شارژ و تخلیه سریع، ایمنی و همچنین طول عمر بالا نقش بسیار مهمی در این گونه وسایل الکتریکی ایفا می کنند. اهمیت این سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی زمانی مشخص می‌گردد که در یک زمان کوتاه نیازمند مقدار زیادی از بار ذخیره شده باشیم [۳]. بر اساس مکانیسم ذخیره‌سازی بار الکتریکی، ابرخازن‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند [۴و۵] : (۱) خازن‌های لایه دوگانه الکتریکی که از طریق جدایش بار در فصل مشترک الکترولیت و الکترود، بار را ذخیره می‌کنند، (۲) خازن‌های اکسایش-کاهش که از طریق انتقال بار در سطح الکترود به وسیله واکنش‌های برگشت‌پذیر فارادی گونه‌های الکتروفعال، بار را ذخیره می‌کنند. خازن‌های نوع دوم ظرفیت بالاتری نسبت به نوع اول دارند که منجر به استفاده بیشتر آن‌ها شده است.

پلیمرهای رسانا و اکسید/هیدروکسید فلزات به عنوان مواد فعال خازن‌های دسته دوم شناخته شده‌اند [۶]. این در حالی است که پلیمرهای رسانا به هنگام واکنش‌های اکسایش-کاهش در اثر ورود و خروج یون‌های الکترولیت انبساط و انقباض شدیدی را تجربه می‌کنند که منجر به محدودیت استفاده از آن‌ها شده است. بنابراین اکسید و هیدروکسید فلزات و به طورخاص اکسید/هیدروکسید فلزات انتقالی (منگنز، آهن، کبالت، نیکل، کروم، روی، تنگستن، مولیبدن و....) به عنوان مواد مساعد برای این نوع خازن‌های الکتروشیمیایی مورد توجه قرارگرفته‌اند [۶ و۷]. تحقیقات انجام شده نشان می‌دهند که اکسید فلزات نجیب همانند RuO_2 در بین بسیاری از مواد فعال، خواص بهتری نشان می‌دهند [۸] تا جایی که ظرفیت ویژه RuO_2 حتی تا بالای ۱۵۰۰ g^{-1} گزارش شده است. به هر حال، قیمت بالای روتنیم مقبولیت تجاری آن را درخازن‌های الکتروشیمیایی محدود کرده است [۸]. این محدودیت موجب تلاش برای پیدا کردن مواد ارزان‌تر با ظرفیت مشابه با RuO_2 گردید [۹]. در مطالعات اخیر، به هیدروکسید فلزات به علت قیمت پایین، ظرفیت ویژه بالا و واکنش‌های اکسایش-کاهش برگشت‌پذیر توجه خاصی شده است [۱۰و۱۱].

بر اساس ساختار کریستالی، هیدروکسیدهای فلزات به دو فاز α و β طبقه‌بندی می‌شوند [۱۲]. انتظار می‌رود هیدروکسیدهایی با ساختار α خواص الکتروشیمیایی بهتری از هیدروکسیدهای β نشان دهند که علت آن ساختار بی‌نظم و کریستالی ضعیف با فاصله لایه‌های بالا می‌باشد [۱۳]. به هر حال، روش‌های نسبتاً محدودی برای تولید ساختارهای α تشخیص داده شده که می‌توان به روش‌های هم‌رسوبی [۱۴] و هیدروترمال [۱۵] اشاره کرد. با این وجود، حتی در این روش‌ها در صورتی که از سورفکتنت‌های مناسبی استفاده نشود، عمده فاز تولید شده فاز β خواهد بود. همچنین، فاز آلفای هیدروکسید نیکل پایدار نبوده و در آب یا الکترولیت‌های قلیایی به فاز β تبدیل می‌شود [۱۶]. پژوهش‌هایی برای تولید فاز پایدار هیدروکسید نیکل با جایگزین کردن عناصر فلزی از قبیل آلومینیم، کبالت و ... به جای نیکل صورت گرفته است [۱۷].

در این پژوهش هیدروکسید دوگانه $Zn_xNi_{1-x}(OH)_2$ به عنوان ماده فعال به وسیله روش هم‌رسوبی شیمیایی و با بهره گیری از پلی‌اتیلن‌گلیکول که نقش کنترل‌کننده و جهت‌دهنده به نانوساختار را دارد، تولید گردیده است. دلیل اصلی افزودن روی به نیکل در این ترکیب، قیمت پایین، دوستدار محیط زیست بودن و از همه مهم‌تر پایدار کردن فاز آلفای هیدروکسید نیکل می‌باشد. روش سنتز آسان، هزینه مواد اولیه پایین، غیرسمی بودن مواد و از همه مهم‌تر ظرفیت ویژه بالای به دست آمده زمینه استفاده از این ماده فعال را در خازن‌های الکتروشیمیایی تجاری مهیا می‌کند.

۲- روش تحقیق

۲-۱- سنتز هیدروکسید دوگانه لایه‌ای $Zn_xNi_{1-x}(OH)_2$

مواد فعال هیدروکسید دوگانه لایه‌ای نیکل- روی مورد استفاده دراین تحقیق به روش هم‌رسوبی ساخته شدند. بدین منظور، ترکیبی از مواد $Zn(NO_3)_2:(NO_3)_2.6H_2O$ (شرکت مرک) با نسبت‌های مولی ۱:۲، ۱:۱ و ۲:۱ مخلوط و این مخلوط‌ها

در آب دوبار تقطیر حل شده تا ۵۰ میلی‌لیتر محلول $\{[Zn^{2+}]+[Ni^{2+}]\}$ با غلظت مجموع ۰/۲ مولار به دست آید و سپس ۱۰ گرم پلی‌اتیلن‌گلیکول (جرم مولکولی ۴۰۰۰ گرم بر مول، شرکت مرک) به محلول اضافه و محلول برای ۲ ساعت دیگر هم‌زده شد و سرانجام محلول ۲۵ درصد آمونیوم نیترات (NH_4OH– شرکت مرک) درحین هم‌خوردن قطره قطره به محلول بالا اضافه گردید تا pH محلول به ۹ برسد. در ادامه محلول برای ۱۲ ساعت روی هم‌زن مغناطیسی در دمای محیط هم‌زده شد. پس از اتمام مراحل سنتز، پودرهای ساخته شده توسط فیلتراسیون خلأ جدا و با آب دوبار تقطیر چندین بار شستشو داده شدند تا آمونیاک باقی مانده در پودرها به طور کامل از آن‌ها خارج و pH آب حاصل از فیلتراسیون برابر pH خنثی گردد. پودرهای به دست آمده برای ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ °C خشک شدند. لازم به ذکر است که به منظور بررسی تأثیر افزودن روی به هیدروکسید نیکل بر ساختار کریستالی این ترکیب، نمونه‌ای از هیدروکسید نیکل بدون افزودن روی و به همان روش بالا ساخته شد.

۲-۲- مشخصه‌یابی مواد فعال

آنالیز فازی هیدروکسید دوگانه $Zn_xNi_{1-x}(OH)_2$ با استفاده از دستگاه تفرق اشعه X (Unisantis XMD-۳۰۰) با منبع تابش Cu Kα با نرخ روبش $2/4^\circ\ min^{-1}$ انجام شد. ساختار مواد با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (Perkinelmer – FT-IR) با فرکانس (cm^{-1}) ۴۰۰۰–۴۰۰ مورد مطالعه قرارگرفت. مورفولوژی مواد فعال با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM، Mira3-XMU) بررسی گردید.

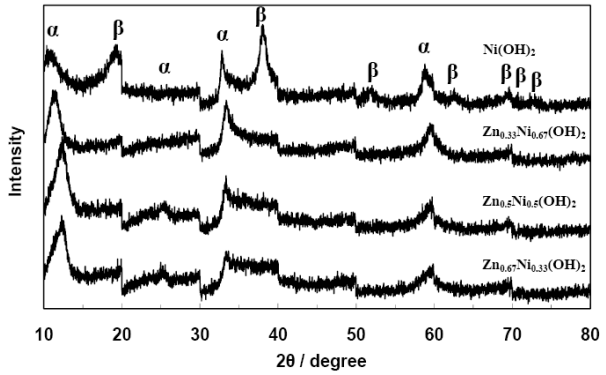
۲-۳-آماده‌سازی الکترودها و بررسی‌های الکتروشیمیایی

جهت بررسی عملکرد الکتروشیمیایی مواد فعال ساخته شده، ۷۵ درصد وزنی از پودرهای سنتز شده، ۱۵ درصد کربن استیلنی به عنوان ماده هادی و ۱۰ درصد PVDF (Polyvinylidene difluoride) به عنوان بایندر مخلوط و در حلال NMP (N-methyl-2-Pyrolidone) پراکنده شدند. دوغاب حاصل به روش فرچه‌زنی بر روی الکترودهای فویل نیکلی به قطر ۱۰ میلی‌متر پوشش داده شد. پس از تبخیر حلال آلی، الکترودهای حاصل در آون خلأ و دمای ۶۰ °C برای ۱۲ ساعت خشک گردید. به منظور تعیین میزان ماده فعال در هر الکترود، وزن هر الکترود قبل و پس از فرآیند پوشش‌دهی با دقت ۰/۱ میلی‌گرم اندازه‌گیری شد. همه تست‌های الکتروشیمیایی در سل سه الکترودی Swagelok انجام گرفت. الکترولیت مورد استفاده در بررسی‌های الکتروشیمیایی محلول آبی ۶ مولار KOH بود. آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV) در نرخ روبش ۱۰ تا ۱۰۰ $mV\ S^{-1}$ و در بازه ۰ تا ۰/۵ ولت نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl و آزمون‌های شارژ– تخلیه در جریان ثابت ۱ $A\ g^{-1}$ و در بازه پتانسیل ۰ تا ۰/۴ ولت نسبت به Ag/AgCl انجام گردید. همه آزمون‌های الکتروشیمیایی در دمای اتاق صورت گرفت. تمام ولتاژهای ارائه شده در این مقاله نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl گزارش شده‌اند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی مواد

الگوهای XRD هیدروکسیدهای سنتز شده $Zn_xNi_{1-x}(OH)_2$ و همچنین هیدروکسید نیکل بدون افزودنی روی در شکل (۱) نشان داده شده‌اند.

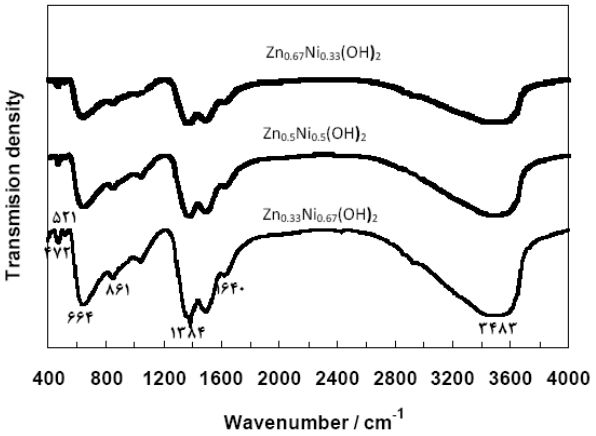


شکل ۱. الگوهای XRD هیدروکسیدهای سنتز شده به روش هم‌رسوبی.

همان‌طور که مشخص شده هیدروکسید نیکل خالص شامل هر دو فاز α و β می‌باشد [۱۸و۱۹]. این نشان می‌دهد که فاز α خالص هیدروکسید نیکل نمی‌تواند صرفاً با استفاده از افزودن پلی‌اتیلن گلیکول به روش هم‌رسوبی حاصل شود. دلیل چنین رفتاری تبدیل سریع فاز α به فاز β در ترکیب هیدروکسید نیکل به دلیل ناپایداری این فاز می‌باشد. به هر حال، الگوهای هیدروکسیدهای نیکل– روی عمدتاً شامل فاز α هستند، هرچند

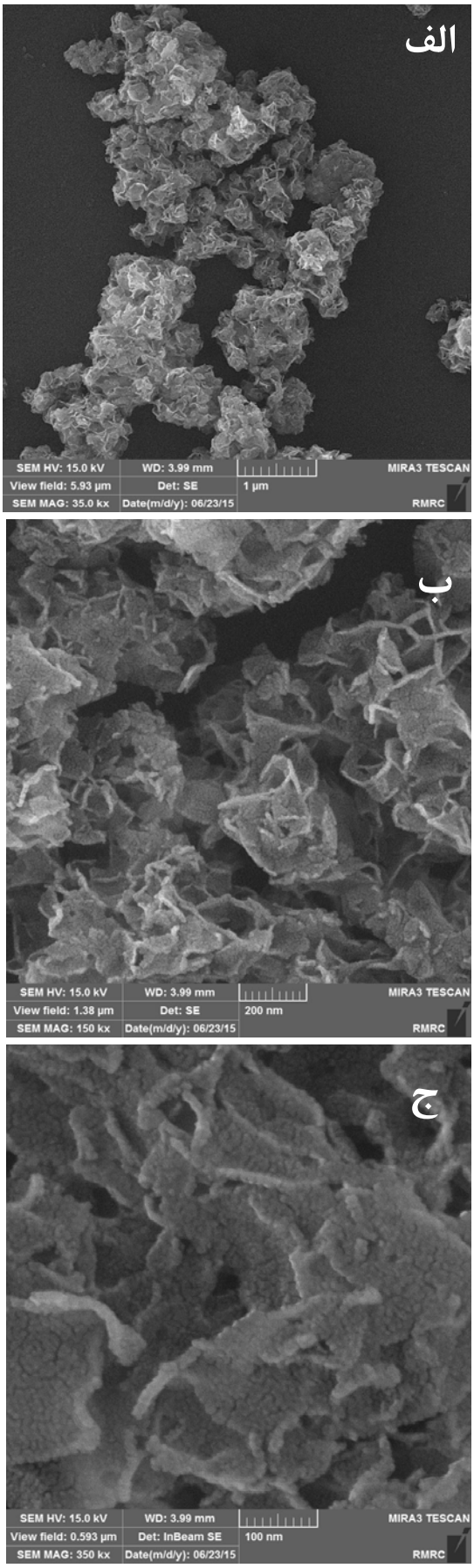
هنوز هم مقداری فاز β البته با مقدار بسیار کمتری نیز در ساختار این هیدروکسیدها دیده می‌شود. وجود ۴ پیک پهن در زوایای 2θ با مقدارهای °۱۱/۴، °۲۳/۹، °۳۴/۱، °۶۰/۷ نشان‌دهنده فاز آلفای هیدروکسیدهای به دست آمده است (JCPDS ۳۸-۰۷۱۵) [۱۲و۱۹]. پیک‌های پهن نشان‌دهنده ساختار نامنظم و یا منظم کوتاه برد هستند که ویژگی فاز آلفا می‌باشد [۱۸]. تفاوت اصلی بین فاز α و فاز β هیدروکسیدها در نحوه قرارگیری لایه‌ها در جهت محور C است. لایه‌های فاز β با یک فاصله بین ورقه‌ای حدود Å ۴/۶ [۲۰] بدون وجود هیچ مولکول مابینی انباشته شده‌اند، اما لایه‌های فاز α به صورت تصادفی جهت‌دار شده و با مولکولهای آب وارد شده مابین لایه‌ها از یکدیگر فاصله میگیرند. فاصله بین لایه‌ای فاز α حدود Å ۸ است. بنابراین، هیدروکسیدهای فاز α نشان دهنده یک بی‌نظمی زیاد و یک فاصله بین لایه‌ای بزرگ‌تر از فضای بین ورقه‌ها که شامل مولکول‌های آب یا دیگر آنیون‌ها هستند، می‌باشند [۲۱]. بنابراین ترکیبات فاز α در مقایسه با نوع β نرخ نفوذ یون بیشتری داشته و در نتیجه کارایی نرخ بالای الکتروشیمیایی بالاتری مورد انتظار است [۲۲].

جهت تایید بیشتر مطالعات XRD، طیف‌های IR نمونه‌های $Zn_{۰/۶۷}Ni_{۰/۳۳}(OH)_۲$، $Zn_{۰/۵}Ni_{۰/۵}(OH)_۲$ و $Zn_{۰/۳۳}Ni_{۰/۶۷}(OH)_۲$ در شکل (۲) نشان داده شده است. ورود مولکول‌های آب و آنیون‌های نیترات در بین لایه‌های هیدروکسید سنتز شده به خوبی در شکل (۲) مشخص می‌باشد. باند پهن در حدود $cm^{-۱}$ ۳۴۸۳ به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل مولکول‌های آب بین لایه‌ای و پیوند هیدروژن گروه OH مربوط می‌شود و باند حدود $cm^{-۱}$ ۱۶۴۰ به مد خمشی مولکول‌های آب نسبت داده می‌شود [۲۳]. باند حدود $cm^{-۱}$ ۱۳۸۴ مشخصه حضور آنیونهای $NO_۳^-$ در بین لایه‌ها می‌باشد [۲۴]. باندهای زیر $cm^{-۱}$ ۱۰۰۰ به ارتعاش پیوندهای Ni-O، Ni-OH و Zn-O و Zn-OH نسبت داده می‌شوند [۲۵]. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، طیف IR هر سه نمونه کاملاً مشابه یکدیگر بوده که نشان دهنده یکسان بودن ساختار مواد تهیه شده می‌باشد.



شکل ۲. طیف‌های FT-IR هیدروکسید دوگانه‌ی لایه‌ای $Zn_{۰/۶۷}Ni_{۰/۳۳}(OH)_۲$، $Zn_{۰/۵}Ni_{۰/۵}(OH)_۲$ و $Zn_{۰/۳۳}Ni_{۰/۶۷}(OH)_۲$.

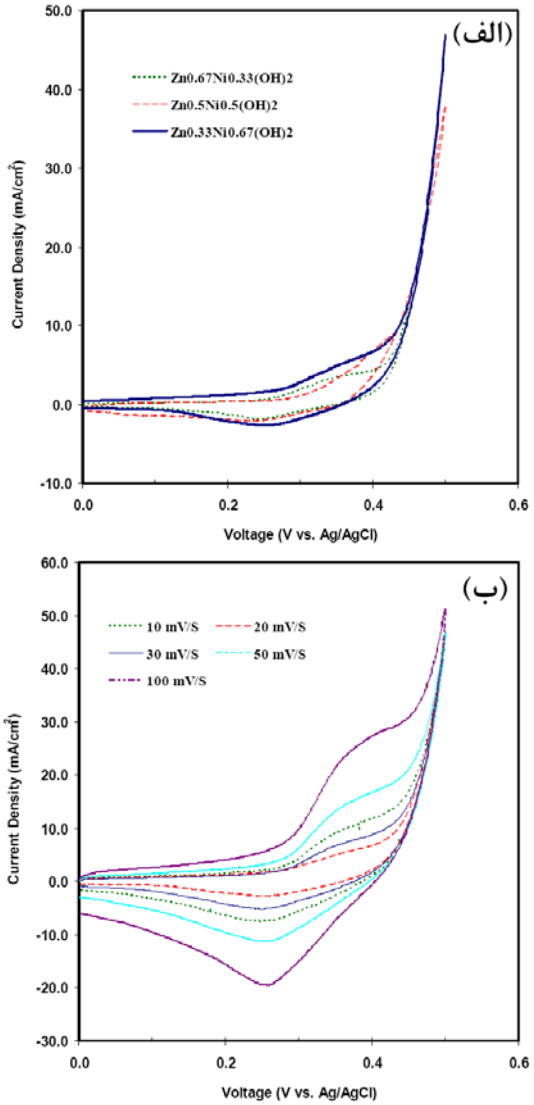
مورفولوژی ماده فعال $Zn_{۰/۳۳}Ni_{۰/۶۷}(OH)_۲$ توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی به دست آمد و تصاویر در شکل (۳) با بزرگ‌نمایی‌های مختلف نشان داده شده‌اند. در بزرگنمایی‌های پایین مواد فعال به صورت ذرات با اندازه نانومتری به نظر می‌آیند (شکل ۳ (الف)). اما تصاویر FE-SEM در بزرگنمایی‌های بالاتر شکل لایه‌ای متخلخل هیدروکسید بهدست آمده را با ساختاری نسبتاً منظم نشان می‌دهد. با توجه به این تصاویر، لایه‌ها دارای ضخامتی در حدود nm ۲۰ هستند (شکل ۳ ب و ج). یکی از مشکلات مواد فعال اکسیدی/ هیدروکسیدی استفاده پایین الکتروشیمیایی از آن‌ها می‌باشد که این امر منجر به کاهش ظرفیت عملی نسبت به ظرفیت تئوری آن‌ها می‌شود. دلیل چنین بهره الکتروشیمیایی پایین عمدتاً عدم نفوذ یون‌های هیدروکسیل و الکترون‌ها به داخل ماده فعال به دلیل هدایت پایین و در نتیجه عدم شرکت بخش عمده‌ای از مواد فعال در واکنش‌های اکسایش- کاهش می‌باشد. ساخت ساختارهای متخلخل و نانومتری منجر به کاهش مسیر نفوذ یون‌ها و در نتیجه استفاده بهتر از مواد فعال در واکنش‌های ذخیره‌سازی بار الکتریکی می‌گردد. همچنین، تولید ساختارهای متخلخل با سطح ویژه بالا سبب بهبود سینتیک انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی و بنابراین قابلیت جریان‌دهی بالاتر آن‌ها می‌شود.



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی $Zn_{۰/۳۳}Ni_{۰/۶۷}(OH)_۲$ در بزرگ‌نمایی‌های مختلف.

۳-۲- بررسی‌های الکتروشیمیایی

جهت بررسی کارایی الکتروشیمیایی مواد فعال سنتز شده، آزمون ولتامتری چرخه‌ای بر روی الکترودهای تهیه شده در محلول ۶ مولار KOH انجام گرفت. الکترولیت مورد استفاده، الکترولیت استاندارد مورد استفاده تقریباً در همه مراجع مرتبط است [۱۹-۱۳]. شکل (۴ – الف) منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای هیدروکسیدهای دوگانه نیکل- روی با مقادیر مختلف روی را در نرخ روبش $۱۰\ mV\ S^{-۱}$ نشان می‌دهد.



شکل ۴. (الف) منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای هیدروکسیدهای نیکل-روی با مقادیر مختلف روی و (ب) منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای $Zn_{۰/۳۳}Ni_{۰/۶۷}(OH)_۲$ در نرخ‌های روبش مختلف.

لازم به ذکر است که این آزمون جهت بررسی مکانیسم ذخیره‌سازی انرژی، مقایسه کیفی ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی مواد فعال مختلف و همچنین تشخیص بازه ولتاژ فعالیت

الکتروشیمیایی مواد فعال انجام شده و به منظور محاسبه ظرفیت کمی مواد فعال از آزمون دقیق‌تر شارژ- تخلیه گالوانواستات بهره گرفته شد. همان‌طور که در شکل (۴ - الف) مشاهده می‌شود، منحنی‌ها یک پیک قوی اکسایشی در ولتاژ حدود ۰/۳۵V را نشان می‌دهند که به علت واکنش‌های اکسایشی زیر برای هیدروکسیدهای $Zn(OH)_2$ و $Ni(OH)_2$ است [۱۳-۱۷]:

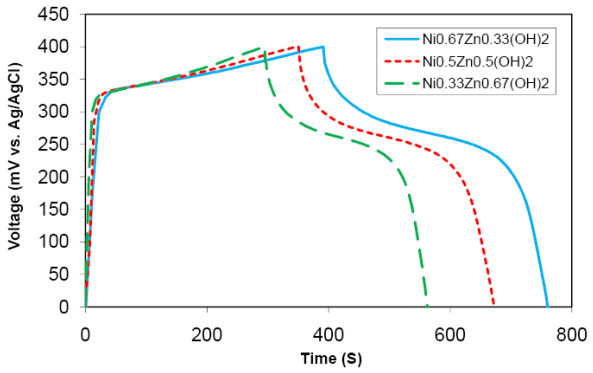
$$Zn(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow ZnOOH + H_2O + e^-$$

$$Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow NiOOH + H_2O + e^-$$

همچنین، در روبش برعکس یعنی در جهت کاتدی، پیک قوی احیایی در پتانسیل حدود ۰/۲۵ V مشاهده می‌شود که به علت انجام واکنش‌های بالا در جهت عکس می‌باشد. نتایج این آزمون نشان‌دهنده برگشت‌پذیری بسیار خوب فرآیندهای الکتروشیمیایی انتقال بار است که به دلیل نزدیک بودن پتانسیل پیک‌های اکسایشی و کاهشی می‌باشد. به علاوه، وجود پیک‌های اکسایش- کاهش در منحنی‌ها نشان می‌دهد که مکانیسم ذخیره-سازی بار شامل واکنش‌های فارادی الکتروشیمیایی است. همچنین، از آنجایی که سطح زیر منحنیهای ولتامتری چرخه‌ای نشان‌دهنده میزان بار ذخیره شده و به عبارت دیگر ظرفیت خازنی مواد فعال می‌باشد، می‌توان نتیجه گرفت که ماده فعال هیدروکسید $Zn_{0.33}Ni_{0.67}(OH)_2$ بیشترین ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی را داراست. نکته قابل توجه دیگر این است که واکنش‌های اکسایشی مواد فعال قبل از واکنش آزادسازی گاز اکسیژن انجام می‌شوند. بنابراین، محدوده فعالیت این مواد در داخل پنجره پایداری آب قرار گرفته و همین امر منجر به استفاده صحیح از الکترولیت پایه آب برای این ابرخازن شده است.

شکل (۴ - ب) منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای ماده فعال $Zn_{0.33}Ni_{0.67}(OH)_2$ را در نرخ‌های روبش مختلف ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰ و ۱۰۰ $mV\ S^{-1}$ نشان می‌دهد. در منحنی‌های فوق نکته قابل ملاحظه این است که با افزایش نرخ روبش تغییر خاصی در ولتاژ پیک‌های اکسایشی و کاهشی ایجاد نشده است. حتی در نرخ روبش بسیار بالای ۱۰۰$mV\ S^{-1}$، پتانسیل پیک‌ها تقریباً برابر پتانسیل در نرخ روبش پایین ۱۰ $mV\ S^{-1}$ می‌باشد. این نتیجه که در کمتر کار پژوهشی دیگری مشاهده شده، نشان‌دهنده برگشت‌پذیری بسیار خوب فرآیند اکسایش- کاهش است [۱۶و۱۷]. به عبارت دیگر، چنین سینتیک سریعی برای انجام واکنش‌های اکسایش- کاهش به علت نرخ نفوذ خوب یون‌ها و همچنین الکترون‌ها به داخل مواد فعال است که می‌توان آن را به ساختار متخلخل و سطح ویژه بالای مواد فعال و همچنین فاصله بین لایه‌ای زیاد در ساختار آلفای به دست آمده نسبت داد. در حقیقت، تغییر ولتاژ با افزایش نرخ روبش زمانی حادث می‌شود که یون‌ها و/یا الکترون‌ها نتوانند به راحتی خود را به مواد فعال برسانند و همین امر سبب پلاریزاسیون و تغییر ولتاژ می‌شود.

به منظور بررسی ظرفیت ذخیره‌سازی بار مواد فعال سنتز شده، آزمون شارژ- تخلیه گالوانواستات در نرخ جریان ثابت ۱ $A\ g^{-1}$ در بازه پتانسیل صفر تا ۰/۴ ولت نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl بر روی هر سه مواد فعال انجام شد که منحنی‌های به دست آمده در شکل (۵) نشان داده شده‌اند.



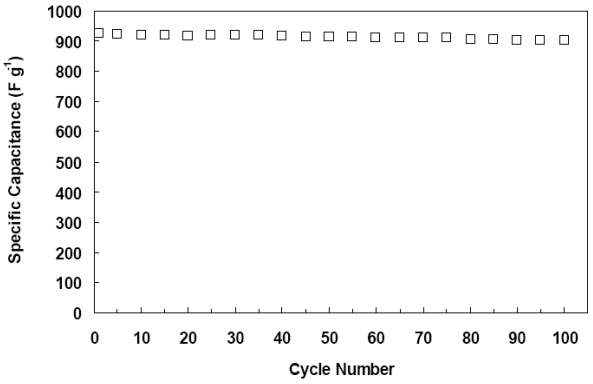
شکل ۵. منحنی‌های شارژ- تخلیه هیدروکسیدهای نیکل- روی با نسبت‌های مختلف نیکل به روی در جریان ثابت ۱ $A\ g^{-1}$.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، رفتار شارژ و تخلیه انرژی کاملاً مطابق با پیک‌های اکسایش و کاهش منحنی‌های CV در شکل (۴- الف) است. به عبارت دیگر، هر سه منحنی دارای یک فلات ولتاژ پایا در مرحله شارژ و یک فلات ولتاژ پایا در مرحله تخلیه هستند. برخلاف ابرخازن‌های لایه دوگانه که در منحنی‌های تخلیه خود هیچ فلات ولتاژ پایایی قابل مشاهده نیست، چنین رفتاری مربوط به ابرخازن‌های اکسایش- کاهشی است که در حقیقت همانند شارژ و تخلیه باتری‌ها عمل میکنند. بر اساس این منحنی‌ها ملاحظه می‌شود که ماده فعال $Zn_{0.33}Ni_{0.67}(OH)_2$ بیشترین زمان تخلیه را به خود اختصاص داده که نشان می‌دهد بیشترین ظرفیت در بین مواد فعال بدست آمده مربوط به این ماده فعال هیدروکسیدی است. مقدار کمی ظرفیت ویژه (C_s) برای هر الکترود با استفاده از رابطه زیر محاسبه شده است [۲۶].

معادله (۱) $$C_s = \frac{It}{(\Delta V)m}$$

که در آن I جریان ثابت به آمپر، t زمان تخلیه به ثانیه، ΔV پتانسل تخلیه به ولت و m جرم ماده فعال موجود در الکترود به گرم می‌باشد. مقادیر ظرفیت ویژه محاسبه شده برای هیدروکسیدهای روی- نیکل با نسبت روی به نیکل برابر ۰/۶۷، ۰/۵ و ۰/۳۳ به ترتیب برابر ۹۲۶، ۸۰۷ و ۶۷۱ $F\ g^{-1}$ به دست آمدند. لازه به اشاره است که ظرفیت‌های ویژه به دست آمده ظرفیت‌های بالایی برای ابرخازن‌های اکسایش- کاهشی می‌باشند که دلیل آن استفاده از ماده فعال با ظرفیت خوب و همچنین استفاده الکتروشیمیایی مناسب از ماده فعال به خاطر مورفولوژی نانومتری و متخلخل آن می‌باشد. همان‌طور که مشخص است، بیشترین ظرفیت ویژه در بین مواد فعال بررسی شده متعلق به $Zn_{0.33}Ni_{0.67}(OH)_2$ بوده که مطابق با نتایج آزمون ولتامتری چرخه‌ای می‌باشد.

در نهایت، چرخه‌پذیری ماده فعال بهینه یعنی $Zn_{0.33}Ni_{0.67}(OH)_2$ در چگالی جریان ۱ $A\ g^{-1}$ تا ۱۰۰ چرخه بررسی گردید که منحنی مربوطه در شکل (۶) نشان داده شده است.



شکل ۶. چرخه‌پذیری ماده $Zn_{0.33}Ni_{0.67}(OH)_2$ در چگالی جریان ۱ $A\ g^{-1}$.

نتیجه به دست آمده نشان‌دهنده چرخه‌پذیری بسیار خوب ماده فعال می‌باشد، به طوری‌که پس از ۱۰۰ چرخه ظرفیت ویژه‌ای معادل ۹۰۳ $F\ g^{-1}$ به دست آمده که بیانگر بازیابی و ابقای ظرفیت حدود ۹۸٪ ظرفیت چرخه اول است. لازم به ذکر می‌باشد که چرخه‌پذیری خوب یک ماده فعال فاکتوری اساسی در کاربردهای عملی بوده، به طوری‌که مواد فعال بسیاری علی‌رغم ظرفیت اولیه بالا، صرفاً به خاطر چرخه پذیری ضعیفشان مجوز استفاده تجاری و کابردی را به دست نیاورده‌اند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای $Zn_{0.33}Ni_{0.67}(OH)_2$، $Zn_{0.5}Ni_{0.5}(OH)_2$ و $Zn_{0.67}Ni_{0.33}(OH)_2$، با مقادیر متفاوت x به طور موفقیت‌آمیزی به روش هم‌رسوبی شیمیایی ساخته شدند. ساختار کریستالی به دست آمده برای هیدروکسیدها در حضور افزودنی روی عمدتاً شامل فاز آلفای هیدروکسید بود که این فاز دارای فاصله بین لایه‌ای بالا برای نفوذ بهتر یون‌ها به داخل مواد فعال می‌باشد. مورفولوژی محصولات نشان‌دهنده ساختار متخلخل لایه‌ای با دیواره‌های نانومتری هستند که سطح ویژه بالایی را برای استفاده الکتروشیمیایی بهینه تسلیم می‌کند. در بین مواد سنتز شده، ماده فعال $Zn_{0.33}Ni_{0.67}(OH)_2$ بیشترین ظرفیت معادل ۹۲۶ $F\ g^{-1}$ را در نرخ تخلیه ۱ $A\ g^{-1}$ تحویل داد که ظرفیت بسیار خوبی برای خازن‌های اکسایش- کاهشی می‌باشد. همچنین، این ماده فعال توانست پس از گذشت ۱۰۰ چرخه حدود ۹۸٪ ظرفیت اولیه خود را حفظ کند که نشان‌دهنده ابقای ظرفیت بالای آن است. بنابراین، به دلیل هزینه پایین مواد اولیه، دوست‌دار محیط‌زیست بودن، روش آماده‌سازی آسان و ظرفیت ویژه و چرخه‌پذیری خوب، هیدروکسید دوگانه لایه‌ای $Zn_{0.33}Ni_{0.67}(OH)_2$ به عنوان ماده‌ای امیدبخش برای کاربرد در ابرخازن‌ها مطرح خواهد بود.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از خانم صارمی به خاطر کمک در انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی و از خانم روزبهانی به جهت انجام آزمون‌های XRD تشکر می‌کند.

مراجع

1. Ma X.J., Kong L.B., Zhang W.B., Liu M.C., Luo Y.C., Kang L., design and synthesis of 3D Co_3O_4@$MMoO_4$ (M=Ni, Co) nanocomposites as high-performance supercapacitor electrodes, Electrochimica Acta, 2014, 130 (10), 660–669.
2. Liu P., Hu Z., Liu Y., Yao M., Zhang Q., three-dimensional hierarchical porous flower-like nickel–cobalt oxide/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite for high-capacity supercapacitors, Journal of Alloys and Compounds, 2015, 622 (2), 805–811.
3. Tao Y, Haiyan Z, Ruiyi L, Zaijun L, Junkang L, Guangli W, Zhiquo G, microwave synthesis of nickel/cobalt double hydroxide ultrathin flowerclusters with three-dimensional

15. Chen H., Hu L., Chen M., Yan Y., Wu L., nickel–cobalt layered double hydroxide nanosheets for high-performance supercapacitor electrode materials, Advanced Functional Materials, 2013, 24 (7), 934-942.
16. Hu W.K., Gao X.P., Noréus D., Burchardt T., Nakstad N.K., evaluation of nano-crystal sized α-nickel hydroxide as an electrode material for alkaline rechargeable cells, Journal of Power Sources, 2006, 160 (1), 704–710.
17. Zhao Y.L., Wang J.M., Chen H., Pan T., Zhang J.Q., Cao C.N., different additives-substituted α-nickel hydroxide prepared by urea decomposition, Electrochimica Acta, 2004, 50 (1), 91–98.
18. Wang Y., Gai S., Li C., He F., Zhang M., Yan Y., Yang P., controlled synthesis and enhanced supercapacitor performance of uniform pompon-like β-$Ni(OH)_2$ hollow microspheres, Electrochimica Acta, 2013, 90 (10), 673-681.
19. Sebastian M., Nethravathi C., Rajamathi M., interstratified hybrids of α-hydroxides of nickel and cobalt as supercapacitor electrode materials, Materials Research Bulletin, 2013. 48 (7), 2715-2719.
20. Bing L., Huatang Y., Yunshi Z., Zuoxiang Z., Deying S., cyclic voltammetric studies of stabilized α-nickel hydroxide electrode, Journal of Power Sources, 1999, 79 (2), 277–280.
21. Coudun C., Hochepied J.F., nickel hydroxide "stacks of pancakes" obtained by the coupled effect of ammonia and template agent, 2005, 109 (13), 6069-6074.
22. Liu Z., Ma R., Osada M., Takada K., Sasaki T., selective and controlled synthesis of α- and β-cobalt hydroxides in highly developed hexagonal platelets, Journal of American Chemical Society, 2005, 127 (40), 13869-13874.
23. Zhu Y., Li H., Koltypin Y., Gedanken A., preparation of nanosized cobalt hydroxides and oxyhydroxide assisted by sonication, Journal of Materials Chemistry, 2002, 12 (3), 729-733.
24. Wu H.Y., Xie Y.L., Hu Z.A., synthesis, characterization and electrochemical properties of board-like Al-substituted alpha nickel hydroxides, International Journal of Electrochemical Science, 2013, 8 (1), 1839-1848.
25. Cui H., Xue J., Wang M., synthesis of high electrochemical performance $Ni(OH)_2$ nanosheets through a solvent-free reaction for application in supercapacitor, Advanced Powder Technology, 2015, 26 (2), 434–438.
26. Tao Y., Ruiyi L., Tingting Y., Zaijun L., nickel/cobalt layered double hydroxide hollow microspheres with hydrangea-like morphology for high-performance supercapacitors, Electrochimica Acta, 2015, 152 (2), 530-537.

structures for high-performance supercapacitors, Electrochimica Acta, 2013, 111 (1), 71- 79.
4. Conway B.E., transition from "Supercapacitor" to "Battery" behavior in electrochemical energy storage, Journal of Electrochemical Society, 1991, 138 (6), 1539-1548.
5. Prasad K.R., Koga K., Miura N., electrochemical deposition of nanostructured indium oxide: high-performance electrode material for redox supercapacitors, Chemistry of Materials, 2004, 16 (10), 1845-1847.
6. Gupta V., Kusahara T., Toyama H., Gupta S., Miura N., potentiostatically deposited nanostructured α-Co(OH)2: A high performance electrode material for redox-capacitors, Electrochemistry Communications, 2007, 9 (9), 2315-2319.
7. Wang H., Casalongue H.S., Liang Y., Dai H., Ni(OH)2 nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials, Journal of American Chemical Society, 2010, 132 (21), 7472-7477.
8. Hu C.C., Chen W.C., effects of substrates on the capacitive performance of RuOx·nH2O and activated carbon–RuOx electrodes for supercapacitors, Electrochimica Acta, 2004, 49 (21), 3469–3477.
9. Fan Z., Chen J., Cui K., Sun F., Xu Y., Kuang Y., preparation and capacitive properties of cobalt–nickel oxides/carbon nanotube composites, Electrochimica Acta, 2007, 52 (9), 959-2965.
10. Zhao D.D., Bao S.S., Zhou W.J., Li H.L., preparation of hexagonal nanoporous nickel hydroxide film and its application for electrochemical capacitor, Electrochemistry Communications, 2007, 9 (5), 869–874.
11. Liang Y.Y., Bao S.J., Li H.L., nanocrystalline nickel cobalt hydroxides/ultrastable Y zeolite composite for electrochemical capacitors, Journal of Solid State Electrochemistry, 2007, 11 (5), 571-576.
12. Xia D., Chen H., Jiang J., Zhang L., Zhao Y., Guo D., Yu J., facilely synthesized a phase nickel–cobalt bimetallic hydroxides: tuning the composition for high pseudocapacitance, Electrochimica Acta, 2015, 156 (5), 108–114.
13. Sun X., Wang G., Sun H., Lu F., Yu M., Lian J., morphology controlled high performance supercapacitor behaviour of the Ni–Co binary hydroxide system, Journal of Power Sources, 2013, 238 (8), 150–156.
14. Han J., Roh K.C., Jo M.R., Kang Y.M., a novel co-precipitation method for one-pot fabrication of a Co–Ni multiphase composite electrode and its application in high energy-density pseudocapacitors, Chemical Communications, 2013, 49 (63), 7067-7069.