

سنتر فوم نیکل-اکسید نیکل به روش الکتروشیمیایی و کاربرد آن در ابرخازن

مجید میرزایی^۱، *، چنگیز دهقانان^۲

۱- دانشجوی دکتری تخصصی، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده فنی، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، تهران، ایران
 ۲- استاد، گروه خوردگی و حفاظت از مواد، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده فنی، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، تهران، ایران

*مسئول مکاتبات: majidmirzaee7@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۲/۲۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۸/۱۳)

چکیده: این مقاله قابلیت کاربرد فوم نیکل-اکسید نیکل را به عنوان جمع کننده ی جریان برای ابرخازن بررسی می کند. فوم Ni-NiO با یک روش ساده ی آلیاژدایی (واکنش جابجایی گالوانیک) ایجاد شد که در طی آن مس از فوم Ni-Cu زدوده شد و در طی عملیات حرارتی فوم Ni-NiO حاصل شد. مشخصه یابی کامل شامل مشخصه یابی های آنالیزی، ساختاری، شیمیایی و الکتروشیمیایی برای فوم مورد نظر انجام می شود. این مشخصه یابی ها با استفاده از SEM، XRD، امپدانس الکتروشیمیایی و تست شارژ و دشارژ انجام می شود. نتایج XRD حضور فازهای نیکل و اکسید نیکل را تایید می کند. همچنین در بررسی توسط SEM وجود تخلخل های در گستره ی میکرو و دندریت های در گستره ی نانو مشاهده شد. فوم حاصله در محلول ۱M KOH، ظرفیت خازنی ۹۲۴ F/g در دانسیته جریان ۱ A/g را دارا بود. علاوه بر این سیکل پذیری این الکتروود نیز مناسب بود، به طوری که بعد از ۳۰۰۰ سیکل در دانسیته جریان ۲۰ A/g، ۸۱/۸٪ ظرفیت خود را حفظ کرده است. الکتروود فوم ایجاد شده می تواند به عنوان بستر جریان برای رسوب نشانی لایه های بعدی مورد استفاده قرار بگیرد و کاندیدایی برای استفاده در ابرخازن باشد.

واژه های کلیدی:

فوم Ni-NiO، روش الکتروشیمیایی، ابرخازن، فیلم متخلخل، الگوی حباب هیدروژن.

۱- مقدمه

خوب را دارا بوده و علاوه بر این عمده ی مشخصات نانو ساختارهای پیشرفته مانند اروژل ها که سطح ویژه ی بالا و دانسیته ی کمی دارند را دارا می باشند. همه ی این عوامل باعث شده که این الکتروود متخلخل برای ابرخازن های امروزی بهترین انتخاب باشد. روش های معمول برای ایجاد شبکه های بسیار متخلخل روش آلیاژدایی آلیاژهای فلزی می باشد، جایی که یکی از فلزات به طور ترجیحی حذف می شود. روش دیگر استفاده از الگو می باشد، جایی که فلز در فضای آزاد الگو رسوب داده می شود و سپس الگو با فرآیندهای شیمیایی یا سوزاندن حذف می شود [۲]، به علاوه این روش ها، فرآیندهای رسوب نشانی

در دهه های اخیر سوپر خازن ها به علت بالا بودن دانسیته ی توان و سیکل پذیری مناسب و سازگار بودن با محیط زیست مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است [۱]. فوم های فلزی نانومتخلخل^۱ به علت مساحت سطح ویژه ی بالا در بحث ابرخازن بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. NMFs، ساختارهای سه بعدی از تخلخل های متصل به یکدیگر به همراه دیواره نانو منشعب ایجاد شده از مرفولوژی گوناگون می باشند. این مواد معمولاً تخلخل های بالاتر از ۵۰٪ و توزیع وسیعی از آن ها را دارا می باشند که به این علت مساحت سطح ویژه ی بالایی دارند. این مواد عمده ی مشخصات فلزات از قبیل رسانایی الکتریکی و حرارتی

می باشد [۵] که باعث کاهش اندازه‌ی تخلخل‌ها و افزایش دانسیته‌ی تخلخل‌ها می‌شود. همچنین تخلخل‌ها نیز می‌تواند با اضافه کردن افزودنی‌ها در الکترولیت کنترل شود که موجب کاهش به هم آمیختگی حباب‌ها شده و یا اثر کاتالیتیکی روی رسوب‌دهی مس دارد که نهایتاً منجر به کاهش اندازه‌ی شاخه‌های مشاهده شده در دیواره‌های فوم می‌شود. ساختارهای دندردیتی چندشاخه سه‌بعدی برای کاربردهای متنوعی در ذخیره‌سازی انرژی به کار برده می‌شوند که یکی از این کاربردها ساختن الکترودهای ابرخازن می‌باشد. این ساختارها عمدتاً به روش‌های شیمیایی تر و رسوب‌نشانی الکتریکی ایجاد می‌شوند. در این ابتدا فوم نیکل-مس با روش رسوب نشانی الکتریکی ایجاد شده و سپس با روش آلیاژزدایی و جدایش انتخابی عنصر مس زدوده شده و در نهایتاً با عملیات حرارتی در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به فوم نیکل-اکسید نیکل رسیده و برای کاربرد ابرخازنی مورد مطالعه قرار گرفته می‌شود.

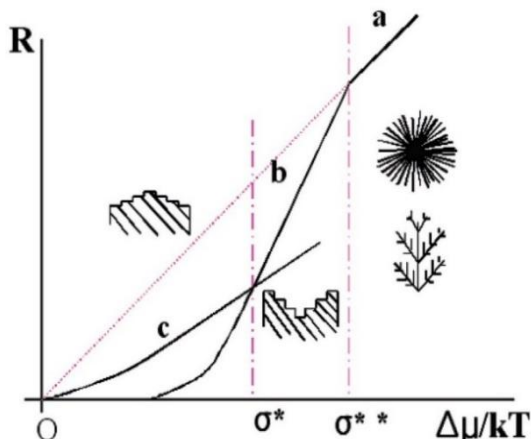
۲- مواد و روش انجام تحقیق

فوم نیکل-مس از الکترولیت حاوی سولفات نیکل (۰/۵ M)، اسید سولفوریک (۱/۵ M)، اسید کلریدریک (۱ M) و سولفات مس (۰/۱ M) به صورت الکتریکی رسوب نشانی می‌شود. در این روش مس موجود در ساختار فوم Ni-Cu با استفاده از محلول اسید سولفوریک آلیاژزدایی می‌شود تا ساختار Ni-NiO حاصل شود. برای این منظور فوم Ni-Cu حاصله از فرآیند گزارش شده، در محلول ۱M اسید سولفوریک به مدت ۳۰s در ولتاژ ثابت ۰/۵ V قرار گرفته می‌شود. نمونه‌ی حاصله با آب مقطر شسته شده و در دمای ۲۰۰°C و ۱ h در آون خشک می‌شود. مقدار فوم رسوب داده شده با استفاده از ترازوی چهار رقم اعشار از اختلاف وزن فوم رسوب داده شده و مس بدون پوشش محاسبه می‌شود. مرفولوژی و ترکیب عناصر پوشش‌ها به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی (CamScan- MV2300) تجهیز شده به اسپکترومتری EDX (EMAX, Japan HORIBA 7593- H) ارزیابی می‌شود. ترکیب فاز نمونه‌ها نیز با XRD (Philips XRD)

الکتریکی نیز که یک روش تک‌مرحله‌ای و ارزان‌قیمت می‌باشد، برای ساخت NMFs به کار برده می‌شود. در این روش یک الگوی دینامیکی^۲ به وسیله‌ی حباب‌های هیدروژن که به طور هم‌زمان از رسوب فلز ایجاد می‌شود، خواهیم داشت. ایجاد هیدروژن یک پدیده‌ی ذاتی در رسوب نشانی الکتریکی از محلول‌های آبی می‌باشد. به کارگیری پتانسیل منفی نتیجه‌ای در ایجاد حباب‌های گاز هیدروژن و آزادسازی آن از زیرلایه می‌باشد. این پدیده برای ایجاد پوشش‌های متراکم عیب تلقی می‌شود، چراکه کارآیی جریان را در فرآیند کاهش می‌دهد. با این وجود شین^۳ و همکارانش نشان دادند که رسوب‌نشانی الکتریکی هم‌زمان فلز و تحول هیدروژن منجر به ایجاد یک الگوی دینامیکی می‌شود. عمده‌ی مقالات روی تولید فوم‌های فلزی مس و قلع متمرکز شده‌اند. NMFs از الکترولیت‌های با اسیدیته‌ی بالا به منظور ایجاد حباب هیدروژن رسوب داده می‌شوند که دانسیته جریانی بین ۱ و ۳A/cm² و زمانی بین ۲۰ تا ۱۸۰s مورد نیاز است [۳-۴].

مرفولوژی NMFs رسوب‌نشانی شده، به جوانه‌زنی و ایجاد حباب‌های هیدروژن که به طور هم‌زمان با جوانه‌زنی و رشد فلز در طول رسوب‌نشانی ایجاد می‌شود، بستگی دارد. در مراحل اولیه فرآیند رسوب نشانی، حباب‌های هیدروژن و جوانه‌های فلزی در مکان‌های فعال سطح الکتروود شکل گرفته می‌شود. مکان‌های فعال محافظت شده به وسیله‌ی حباب‌های هیدروژن، ایزوله می‌شود و از رسوب‌نشانی فلزات و همچنین تمرکز خطوط جریان در این مکان‌ها ممانعت به عمل می‌آورد. از این رو، رشد فلز در فواصل بین حباب‌های هیدروژن پیش خواهد رفت. بدین طریق، حباب‌های هیدروژن به عنوان الگوی دینامیکی عمل کرده و یک ساختار فوم‌شکل با شبکه‌های متخلخل در میان فیلم‌های رسوب نشانی شده ایجاد می‌شود. پارامترهای رسوب‌دهی و ترکیب الکترولیت تأثیر بسزایی روی مرفولوژی NMFs رسوب نشانی شده دارد. در حالت استفاده از فوم‌های مسی، پارامترهای افزایش‌دهنده‌ی تحول حباب هیدروژن شامل افزایش اورپتانسیل، کاهش غلظت مس و افزایش غلظت اسید سولفوریک محلول

در پتانسیل‌های اضافی بالا، به علت نرخ بالای رشد بلور، شکل دندردریتی و حتی ساختار ناسازگار می‌تواند حاصل شود [۷].



شکل (۱): الگوی طرح واره بین فوق اشباع ($\Delta\mu/kT$) و نرخ رشد (R) بلور از فاز محلول [۷]

شکل (۲- الف و ب) تصاویر SEM فوم Ni-NiO سنتز شده به وسیله واکنش‌های الکتروشیمیایی همراه با آلیاژدایی را نشان می‌دهد که فوم حاصله، دیواره‌هایش از نانودندردریتی‌های درهم تنیده‌ی فشرده‌ای تشکیل شده است. فوم حاصله یک ساختار سه بعدی با مورفولوژی کاملاً یکنواخت بوده که از تخلخل‌های میکرومتری در گستره‌ی $13-16 \mu m$ و دیواره‌های نانودندردریتی با اندازه‌ی $25-200 nm$ تشکیل شده است. ضخامت فوم حاصله در مدت زمان $180 s$ برابر $34/28 \mu m$ می‌باشد. ضخامت حاصل از رسوب نشانی نیز در شکل (۲) (ج) آمده است. پتانسیل تعادلی استاندارد برای Cu^{2+}/Cu و Ni^{2+}/Ni به ترتیب برابر $0/34$ و $0/257$ - نسبت به هیدروژن می‌باشد. در نتیجه از لحاظ ترمودینامیکی مس نسبت به نیکل نجیب تر می‌باشد. با این وجود فوم نیکل-مس در محلول اسید سولفوریک ایجاد یک لایه پسیو اکسید نیکل می‌کند که نسبت به مس نجیب تر بوده، لذا در این مجموعه مس به صورت انتخابی زدوده می‌شود.

آزاد شدن حباب‌های هیدروژنی که از واکنش کاتدی روی زیرلایه مس/یا نیکل و مس تازه رسوب داده شده ایجاد می‌شود،

مشخص می‌شود. همه اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی در دمای اتاق و در محلول KOH ۱M انجام می‌شود. در همه‌ی اندازه‌گیری‌ها، الکتروود آند پلاتین بوده و الکتروود مرجع نیز کالوم اشباع می‌باشد. تست امپدانس با استفاده از پتانسیواستات سولارترون ۱۲۷۸ در گستره‌ی فرکانسی $10 mHz$ تا $100 kHz$ با دامنه انحراف $5 mV$ صورت گرفته می‌شود. همچنین ظرفیت خازنی برحسب F/g از منحنی گالوانواستاتیک شارژ-دشارژ حاصل می‌شود که در معادله‌ی (۱) نشان داده شده است [۶].

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

که I جریان دشارژ، Δt زمان لازم برای یک دشارژ کامل، m جرم مواد الکتروود و ΔV تغییر پتانسیل بعد از یک دشارژ کامل می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی ساختاری و مورفولوژی فوم‌های Ni-NiO از طریق SEM

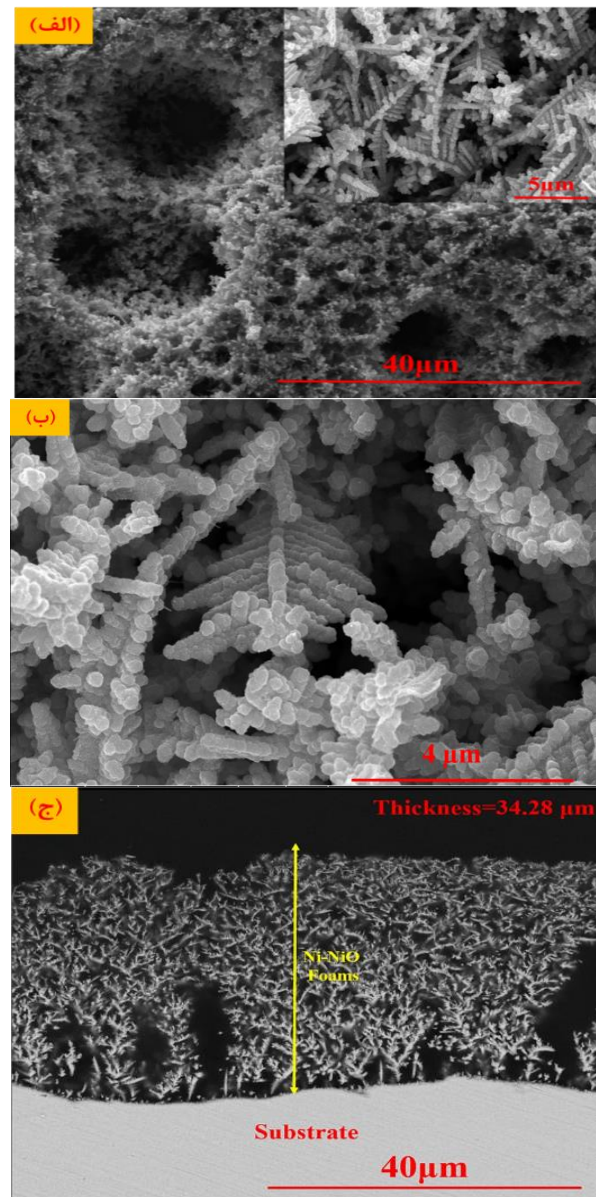
نمودار نشان داده شده در شکل زیر رشد بلور از فاز محلول را نشان می‌دهد. نیروی محرکه برای رشد بلور، فوق اشباع $\Delta\mu/kT$ است که $\Delta\mu$ آن پتانسیل شیمیایی رشد بلور است و k و T به ترتیب ثابت بولتزمن و دما هستند. بنابراین دیده می‌شود که با افزایش بیش از حد فوق اشباع، افزایش قابل توجهی در نرخ رشد بلور وجود خواهد داشت و مورفولوژی با نرخ رشد تغییر می‌کند. در شکل (۱)، مورفولوژی‌های مختلفی در سطوح مختلف فوق اشباع ارائه شده است. افزایش بیش از حد فوق اشباع، منجر به پالایش سطح محدب به توخالی و حتی ساختار دندردریتی می‌شود. با توجه به انرژی آزاد گیبس، $\Delta G = -nFE$ ، رابطه بین فوق اشباع $\Delta\mu/kT$ و پتانسیل خطی است. بنابراین، در پتانسیل منفی بیشتر، فوق اشباع برای مس احیا شده در سطح الکتروود، بزرگتر خواهد بود. بنابراین،

شده از زیرلایه مسی، مسیرهایی را از زیرلایه به الکترولیت را ایجاد می‌کنند و منجر به ایجاد منافذ بزرگ در فیلم‌های رسوب داده شده Ni-NiO می‌شوند. علاوه بر این، حباب‌های هیدروژنی که از نیکل و مس رسوب داده شده، منجر به تشکیل نانو تخلخل‌ها در دیواره‌ها می‌شوند. در واقع، ایجاد حباب‌های هیدروژن به عنوان یک الگوی دینامیکی عمل می‌کند که تحت شرایط غیرتعدالی از طریق تغییر شرایط هیدرو دینامیکی و ناپایداری در نزدیکی سطح الکتروود، منجر به تشکیل مورفولوژی دندریتی می‌شود [۸]. مطابق با پدیده‌های فوق، اندازه دندریت‌های ایجاد شده به کارایی واکنش تکامل هیدروژن بستگی دارد، به طوری که مورفولوژی دندریتی را می‌توان با کنترل غلظت یون‌های فلزی و یون‌های H^+ (HCl, H_2SO_4) اصلاح کرد. با این حال، تنها حضور سولفات فلزی و اسید سولفوریک در الکترولیت، واکنش جابجایی گالوانیزه دربرگیرنده انتقال هیدروژن را کند می‌کند. برای غلبه بر این مشکل، یون کلر (Cl^-) به الکترولیت افزوده می‌شود که موجب تحول شدید هیدروژن در مدت زمان بسیار کوتاهی می‌شود. از آنجائیکه حضور یون کلر در الکترولیت مثبتی بر آنیون SO_4^{2-} ، واکنش جابجایی گالوانیزه بر روی سطح را تسریع می‌دهد، پس از افزودن یون‌های کلر، تکامل هیدروژن به طور چشمگیری افزایش می‌یابد که منجر به ساختار دندریتی می‌شود [۹-۱۰].

۳-۲- مطالعه پراش پرتو X در فوم Ni-NiO

شکل (۳) الگوی XRD فوم Ni-NiO را در گستره‌ی ۲۰ تا ۸۰ درجه نشان می‌دهد. برطبق نتایج حاصل از شکل، الکترودها چهار پیک که شامل صفحه‌های (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) متعلق به NiO (JCPDS card 04-0835) بوده را نشان می‌دهند. همچنین سه پیک نیز شامل صفحه‌های (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) نیز متعلق به Ni (JCPDS card 04-0850) می‌باشد که گویای حضور فازهای Ni و NiO در ترکیب فوم می‌باشد. پیک نسبتاً وسیع در حدود ۴۴/۵ درجه برای اکسید نیکل ثابت می‌کند که ذرات

نقش مهمی در تکامل یک ساختار متخلخل سه بعدی منحصر به فرد دارد.



شکل (۲): (الف و ب): تصاویر SEM فوم Ni-NiO رسوب‌نشانی شده در دانسیته جریان $2 A/cm^2$ به مدت ۱۸۰s و آلیاژدایی شده در ولتاژ ۰/۵ V در محلول $1 M H_2SO_4$ و (ج): سطح مقطع فوم Ni-NiO

حباب‌های هیدروژنی منتشر شده از رشد نیکل و مس جلوگیری می‌کنند، به طوری که نیکل و مس تنها در فضاهای بین حباب‌های هیدروژنی رسوب داده می‌شوند. حباب‌های هیدروژن ایجاد

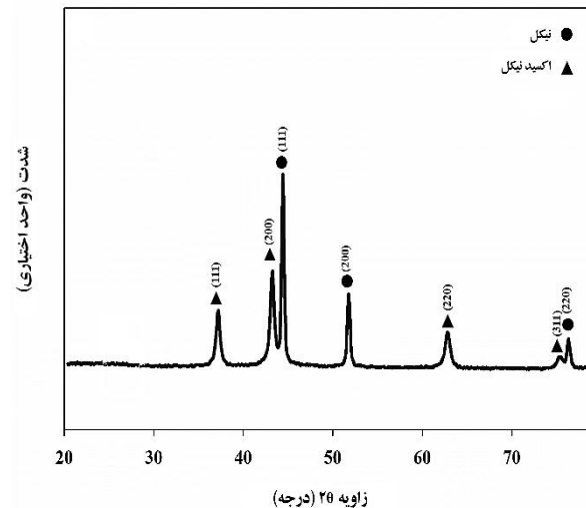
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (۴)$$

که D اندازه‌ی بلورک‌ها، λ طول موج برخوردی اشعه ایکس، β پهنای قله در نصف ارتفاع شدت و θ زاویه در قله بیشینه می‌باشد. مطابق با معادله ی شرر، متوسط اندازه بلورک های محاسبه شده برای Ni و NiO به ترتیب برابر ۴/۳ و ۳/۶ نانومتر می باشد. در اثر آلیاژدایی از فوم نیکل- مس و عملیات حرارتی متعاقب و عامل دار شدن الکتروود اندازه بلورک ها کاهش می‌یابد. همچنین اثبات می شود که سطح ویژه در اثر آلیاژدایی نیز افزایش می یابد. در نتیجه فعالیت واکنش بالاتر و عملکرد ابرخازنی بهتری خواهد داشت.

۳-۳- مشخصه الکتروشیمیایی ابرخازنی فوم Ni-NiO

شکل (۴) نمودار نایکوئیست از الکتروود فوم Ni-NiO را که در محدوده ی فرکانس ۱۰۰ kHz-۱ mHz اندازه گیری شده، نشان می‌دهد. منحنی از نیم دایره در فرکانس بالا تشکیل شده است و به دنبال آن یک خط در فرکانس پایین است. طبق مدار معادل ضمیمه شده در شکل، ترکیب مقاومت‌ها از جمله مقاومت الکتروود، مقاومت ذاتی مواد فعال و مقاومت اتصال‌ها و نیز مقاومت فصل مشترک پوشش و زیرلایه [۱۴]، می‌تواند توسط تقاطع نیم دایره در محور حقیقی امپدانس در فرکانس بالا اندازه گیری شود که مقادیر پایین مقاومت انتقال بار و مقاومت سری معادل حاکی از رسانایی مناسب الکتروود می‌باشد [۱۵]. علاوه بر این Z_{iv} که امپدانس و برگ را بیان می‌کند، مربوط به نفوذ یون و انتقال آن بین الکتروود و الکتrolیت است. مقاومت کمتر و نرخ انتقال و نفوذ بیشتر یون برای فوم موجود، نشان دهنده یک فرایند انتقال سریع بار است [۱۶]. بدیهی است که رفتار الکتروشیمیایی فوم حاصله می‌تواند منحصر به عنوان یک نتیجه از ساختار منحصر به فرد سلسله مراتبی ساختار ایجاد شده باشد.

اکسید نیکل نسبت به نیکل اندازه بلورک های کوچک تری دارند. به علاوه پیک ضعیف NiO نسبت به Ni اکسیداسیون جزئی ذرات نیکل در طی پسیواسیون را اثبات می کند.



شکل (۳): الگوی XRD فوم Ni-NiO رسوب‌نشانی شده در دانسیته جریان 2 A/cm^2 به مدت ۱۸۰ s و ولتاژ ۰/۵ V در محلول $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

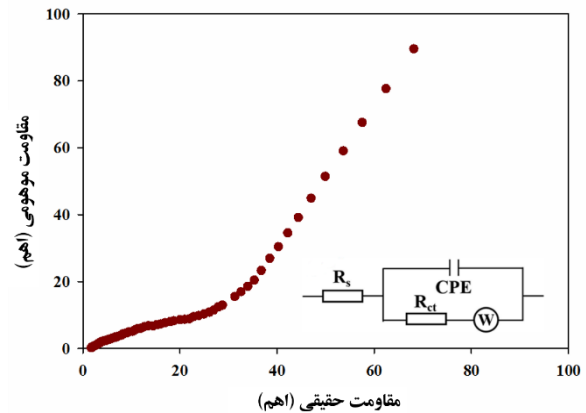
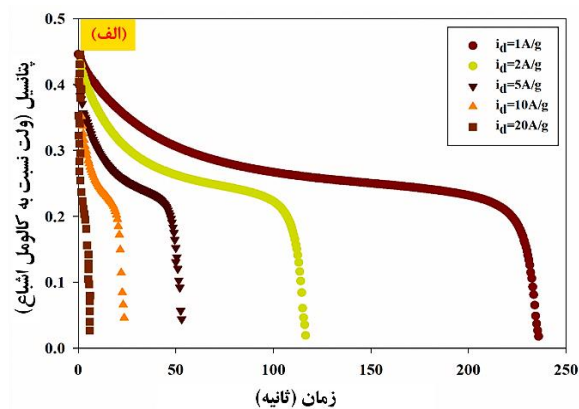
درصد نیکل و اکسید نیکل با استفاده از روابط (۲) و (۳) حاصل می شود که I_{NiO} و I_{Ni} به ترتیب ماکزیمم شدت پیک برای نیکل و اکسید نیکل در طی پراش می باشد. با استفاده از این روابط درصد نیکل و اکسید نیکل به ترتیب برابر ۷۲ و ۲۸٪ می باشد. از طرفی ذرات آلیاژدایی شده به واسطه ی انرژی سطحی بالا فعالیت شیمیایی بالاتری دارند. بدین ترتیب حضور همزمان دو فاز از لحاظ ترمودینامیکی اثبات می شود [۱۱-۱۲].

$$\% \text{ NiO} = \frac{I_{NiO}}{I_{NiO} + I_{Ni}} \times 100 \quad (۲)$$

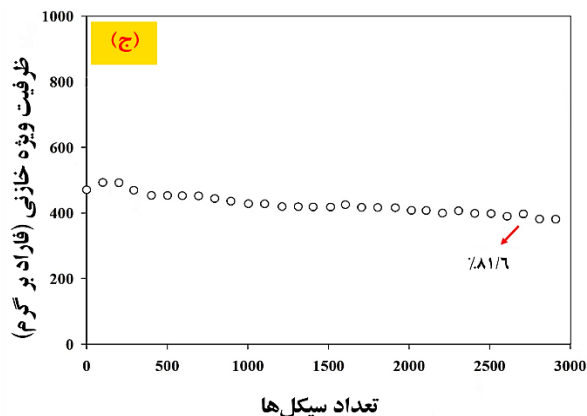
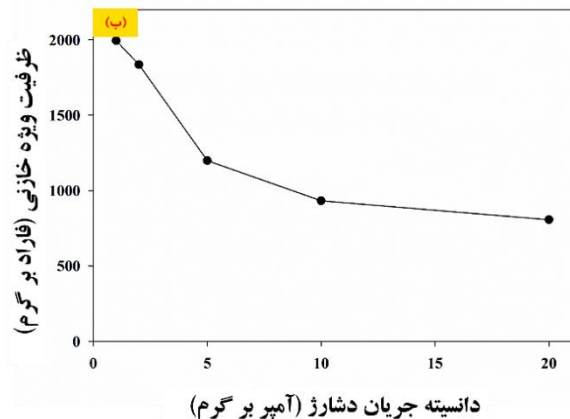
$$\% \text{ Ni} = \frac{I_{Ni}}{I_{Ni} + I_{NiO}} \times 100 \quad (۳)$$

اندازه‌ی بلورک‌های نیکل و اکسید نیکل می‌تواند با به کار بردن رابطه‌ی شرر محاسبه شود [۱۳].

می شود که منجر به افزایش تعداد مکان‌های فعال سطحی و تسهیل نفوذ یون‌های به دام افتاده می‌شود [۱۸]. میزان کاهش ظرفیت خازنی بعد از ۳۰۰۰ سیکل به میزان ۱۸/۴٪ بود. مرفولوژی منحصر به فرد و ساختار پایدار این فوم، چنین پایداری سیکلی مطلوبی را ایجاد می‌کند.



شکل (۴): منحنی نایکوئیست برای فوم Ni-NiO رسوب‌نشانی شده در دانسیته جریان 2 A/cm^2 به مدت 180 s و آلیاژزدایی شده در ولتاژ 0.5 V در محلول $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$



شکل (۵): (الف): منحنی دشارژ گالوانواستاتیک، (ب): متوسط ظرفیت خازنی فوم Ni-NiO در دانسیته جریان‌های دشارژ مختلف و (ج): عملکرد سیکلی فوم Ni-NiO در دانسیته جریان 20 A/g

رفتار شبه‌خازنی فوم Ni-NiO در دشارژ گالوانواستاتیک شکل (۵-الف) نشان داده شده است. تغییر شیب منحنی از 0.5 V به 0.33 V به واسطه‌ی واکنش‌های اکسیداسیون-احیا بین Ni-NiO و فصل مشترک الکترولیت و واکنش‌های جذب و واجذب می‌باشد [۱۷]. در زیر ولتاژ 0.33 V یک افت سریع ولتاژ ایجاد شده به خاطر جدایش بار بین الکتروود و الکترولیت ایجاد می‌شود، که مربوط به رفتار خازنی لایه دوگانه می‌باشد.

بر طبق اطلاعات منحنی دشارژ، ظرفیت خازنی الکتروود محاسبه شده و در شکل (۵-ب) نشان داده شده است. در دانسیته جریان‌های دشارژ $1, 2, 5, 10, 20 \text{ A/g}$ ظرفیت خازنی حاصله برابر $924, 841, 694, 501$ و 462 F/g می‌باشد. این ظرفیت بالای خازنی به ساختار ویژه فوم، نانودندریته‌های ایجاد شده و سطح ویژه‌ی بالای آن نسبت داده می‌شود. سطح ویژه‌ی بالا به علت نانودندریته‌های منظمی بوده که به صورت در هم تنیده کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند (شکل ۲-الف-ج) و همچنین ساختار متخلخل و مکان‌های الکترو فعال متعدد فوم می‌باشد.

پایداری الکتروشیمیایی الکتروود نیز با قرار دادن نمونه در جریان دشارژ 20 A/g در طی 3000 سیکل ارزیابی می‌شود (شکل ۵-ج). در طی 100 سیکل اول، ظرفیت خازنی به میزان 18.4% افزایش می‌یابد. این پدیده به فعال شدن سطح الکتروود نسبت داده

Cu-Fe foams applied as pseudocapacitor electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 737, pp. 85-92, 2015.

- [7] I. Sunagawa, "Morphology of crystals: part A: fundamentals part B: fine particles, minerals and snow part C: the geometry of crystal growth by jaap van suchtelen", Springer Science & Business Media, 1995.
- [8] K. Fukami & et al., "General mechanism for the synchronization of electrochemical oscillations and self-organized dendrite electrodeposition of metals with ordered 2D and 3D microstructures", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, No. 3, pp. 1150-1160, 2007.
- [9] K. Zhuo, M. G. Jeong & C. H. Chung, "Dendritic nanoporous nickel oxides for a supercapacitor prepared by a galvanic displacement reaction with chlorine ions as an accelerator", *RSC Advances*, Vol. 3, No. 31, pp. 12611-12615, 2013.
- [10] W. Shao, G. Pattanaik & G. Zangari, "Influence of chloride anions on the mechanism of copper electrodeposition from acidic sulfate electrolytes", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 1, No. 54, pp. D201-D207, 2007.
- [11] B. Wei & et al., "Room-temperature ferromagnetism in doped face-centered cubic Fe nanoparticles", *small*, Vol. 2, No. 6, pp. 804-809, 2006.
- [12] C. W. Kim & et al., "Surface investigation and magnetic behavior of Co nanoparticles prepared via a surfactant-mediated polyol process", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 113, No. 13, pp. 5081-5086, 2009.
- [13] H. Q. Wang & et al., "Porous nano-MnO₂: large scale synthesis via a facile quick-redox procedure and application in a supercapacitor", *New Journal of Chemistry*, Vol. 35, No. 2, pp. 469-475, 2011.
- [14] M. Zhi, A. Manivannan, F. Meng & N. Wu, "Highly conductive electrospun carbon nanofiber/MnO₂ coaxial nano-cables for high energy and power density supercapacitors", *Journal of Power Sources*, Vol. 208, pp. 345-353, 2012.
- [15] S. Biswas & L. T. Drzal, "Multilayered nanoarchitecture of graphene nanosheets and polypyrrole nanowires for high performance supercapacitor electrodes", *Chemistry of Materials*, Vol. 22, No. 20, pp. 5667-5671, 2010.

۴- نتیجه گیری

کوپل رسوب نشانی الکتریکی کاتدی و الگوی حباب هیدروژن برای ایجاد فوم فلزی Ni-Cu نانو ساختار به کار گرفته شد. فوم Ni-NiO با یک روش ساده آلیاژدایی (واکنش جابجایی گالوانیک) ایجاد شد که در طی آن مس از فوم Ni-Cu زدوده شد و در طی عملیات حرارتی فوم Ni-NiO حاصل شد. ساختار حاصله متخلخل و حاوی تخلخل‌هایی بوده که دیواره‌های آن نانو ساختار دندریتی هستند. فوم حاصله و در محلول ۱M KOH ظرفیت خازنی ۹۲۴ F/g در دانسیته جریان ۱ A/g را دارا بود. علاوه بر این سیکل‌پذیری این الکتروود نیز مناسب بود، به طوری که بعد از ۳۰۰۰ سیکل در دانسیته جریان ۲۰ A/g فقط ۱۸/۴٪ کاهش ظرفیت مشاهده شد. در نتیجه این فوم می‌تواند به عنوان یک کاندیدا برای ذخیره سازی انرژی مد نظر باشد.

۵- مراجع

- [1] ش. خامنه اصل و م. نامدار حبشی، "سنتر گرافن به روش لیزر به منظور ساخت ابرخازن‌های الکتروشیمیایی، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد"، دوره ۱۲، شماره ۱ - شماره پیاپی ۴۴، صفحه ۱۰۷-۱۱۹، بهار ۱۳۹۷.
- [2] B. C. Tappan, S. A. Steiner & E. P. Luther, "Nanoporous metal foams", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 49, No. 27, pp. 4544-4565, 2010.
- [3] H. C. Shin, J. Dong & M. Liu, "Nanoporous structures prepared by an electrochemical deposition process", *Advanced Materials*, Vol. 15, No. 19, pp. 1610-1614, 2003.
- [4] H. C. Shin & M. Liu, "Copper foam structures with highly porous nanostructured walls", *Chemistry of materials*, Vol. 16, No. 25, pp. 5460-5464, 2004.
- [5] س. فضلی و م. ا. بحر العلوم، "بررسی عوامل موثر بر مورفولوژی و ساختار نانویی پوشش‌های آلیاژی نیکل-آهن تهیه شده به روش آبکاری الکتریکی"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۰، شماره ۱ - شماره پیاپی ۳۶، صفحه ۳۷-۴۵، بهار.
- [6] G. Lange, S. Eugénio, R. Duarte, T. Silva, M. Carmezim & M. d. F. Montemor, "Characterisation and electrochemical behaviour of electrodeposited

- [16] J. Ji & et al., "Nanoporous Ni (OH)₂ thin film on 3D ultrathin-graphite foam for asymmetric supercapacitor", ACS nano, Vol. 7, No. 7, pp. 6237-6243, 2013.
- [17] W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami & Y. Takasu, "Preparation of ruthenic acid nanosheets and utilization of its interlayer surface for electrochemical energy storage", Angewandte Chemie International Edition, Vol. 42, No. 34, pp. 4092-4096, 2003.
- [18] C. C. Hu, K. H. Chang & T. Y. Hsu, "The synergistic influences of OH⁻ concentration and electrolyte conductivity on the redox behavior of Ni (OH)₂/NiOOH", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 155, No. 8, pp. F196-F200, 2008.

۶- پی نوشت

- [1] Nanoporous metallic foams (NMFs)
[2] Dynamic template
[3] Shin

Synthesis of Nickel-Nickel oxide foam by electrochemical method and its application in supercapacitor

Majid Mirzaee^{1,*}, Changiz Dehghanian²

1- Ph.D Student, University of Tehran, Faculty of Engineering, School of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran, Iran

2- Professor, University of Tehran, Faculty of Engineering, School of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran, Iran

*Corresponding Author: majidmirzaee7@gmail.com

Abstract

This paper investigates the applicability of nickel-nickel oxide metallic foams as current collector for supercapacitor. A simple galvanic displacement reaction was employed to fabricate dendritic Cu dealloyed nanoporous Ni-NiO foam. A comprehensive characterization of foams is presented and includes the analysis of their structural, chemical, and electrochemical properties. The process is studied under well-defined experimental conditions using XRD, SEM, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and galvanostatic charge and discharge (GCD). XRD results confirm the presence of nickel and nickel oxide phases. Also, in the SEM test, porosities were observed in the range of micro and dendrites in the nanoscale. The outcome of these experiments demonstrates that the Ni-NiO foam has a higher specific capacitance. The best specific capacitance for Ni-NiO foam was calculated 924 F/g at 1A/g . Ni-NiO foam maintains 81.8% of its specific capacitance at a current density of 20 A/g and after 3000 cycles. The created foam electrode can be used as a current collector for the deposition of subsequent layers and is a candidate for use in supercapacitors.

Keywords: Ni-NiO Foam, Electrochemical Method, Supercapacitor, Porous Films, Hydrogen Bubble Template.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Majid Mirzaee, Changiz Dehghanian, Synthesis of Nickel-Nickel oxide foam by electrochemical method and its application in supercapacitor, in Persian, New Process in Material Engineering, 2019, 13(2), 17-25.