

ساخت، مشخصه‌یابی و عملکرد الکتروشیمیایی مواد فعال نانوساختار اکسید کبالت و اکسید نیکل کبالت مورد استفاده در ابرخازن‌ها

راضیه کرمی، مهدی کزازی*

دانشگاه ملایر، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد، ملایر، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۱۲/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۲/۱۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۶/۶

چکیده در این پژوهش مواد فعال نانوساختار اکسید کبالت و اکسید نیکل کبالت به روش هیدروترمال به‌طور موفقیت‌آمیزی سنتز شدند. مشخصه‌یابی مواد فعال تهیه شده توسط پراش اشعه X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) و آنالیز عنصری (EDS) انجام شد. نتایج آزمون مشخصه‌یابی نشان دادند که نیکل به صورت موفقیت‌آمیزی در داخل ساختار اسپینل اکسید کبالت قرار گرفته است. هم‌چنین بررسی‌های میکروسکوپی نشان‌دهنده مورفولوژی نانومیله‌ای اکسید کبالت و اکسید نیکل کبالت هستند، که سطح ویژه بالایی را به منظور واکنش‌های الکتروشیمیایی جهت افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی در اختیار قرار می‌دهند. عملکرد ذخیره‌سازی انرژی ماده‌ی فعال تهیه شده به عنوان ماده فعال شبه‌ابرخازن‌ها توسط آزمون‌های الکتروشیمیایی ولتاژمتری چرخه‌ای و آزمون شارژ/تخلیه جریان ثابت در محلول شش مولار KOH در سل استاندارد Swagelok مورد بررسی قرار گرفت. ظرفیت ویژه خازنی نمونه حاوی نیکل (1624 F g^{-1}) بسیار بالاتر از ظرفیت اکسید کبالت (1020 F g^{-1}) در چگالی جریان 2 A g^{-1} به‌دست آمد.

کلمات کلیدی: ابرخازن‌ها، عملکرد الکتروشیمیایی، روش هیدروترمال، اکسید کبالت، اسپینل نیکل کبالت.

Synthesis, Characterization and Electrochemical Performance of Nanostructured Cobalt Oxide and Nickel Cobalt Oxide Active Materials for Supercapacitors

Razieh Karami, Mahdi Kazazi*

Malayer University, Department of Materials Engineering, Malayer, Iran.

Abstract In this research, nanostructured cobalt oxide and nickel cobalt oxide active materials were successfully synthesized by a hydrothermal route. Structural characterizations of the prepared active materials were performed using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and elemental analysis (EDS). The results of these experiments showed that nickel has been successfully doped in the cobalt oxide spinel structure. Also, the microscopic examination showed the nano-rod morphology for the cobalt oxide and nickel cobalt oxide, which yields the high specific surface area for electrochemical reactions, leading to increase energy storage capacitance. Energy storage performance of the prepared active materials was investigated using electrochemical experiments of cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge in a solution of 6 M KOH in Swagelok standard cell. The specific capacitance of nickel containing cobalt oxide sample (1624 F g^{-1}) was obtained higher than that of cobalt oxide (1020 F g^{-1}) at a current density of 2 A g^{-1} .

Keywords: Supercapacitors, electrochemical performance, hydrothermal method, cobalt oxide, nickel-cobalt spinel.

۱- مقدمه

ذاتی و هدایت بالا بهترین ماده برای کاربردهای ابرخازنی است اما دارای مشکلاتی از جمله قیمت بالا است. یکی از عوامل محدودکننده برای کاربردهای مقیاس بزرگ قیمت بالا و ماهیت سمی است، به همین دلیل برای ساخت مواد الکتروود موادی با قیمت کمتر، سازگار با محیط زیست و عملکرد الکتروشیمیایی بهتر جایگزین شده‌اند. مواد الکتروود جدید مانند اکسید کبالت، اکسید منگنز، اکسید نیکل هستند که توجه زیادی را به علت قیمت کمتر، فراوانی طبیعی، هدایت الکتریکی بهتر و فعالیت الکتروشیمیایی بالاتر از به خود جلب کرده‌اند. امروزه نانوبلورهای اکسید کبالت توجه بسیار زیادی را برای کاربردهای خازن‌های الکتروشیمیایی با چگالی توان و انرژی بالا جلب کرده‌اند که دو ویژگی اساسی یک الکتروود خوب می‌باشد. امروزه محققان به منظور افزایش عملکرد الکتروشیمیایی از سیستم‌های سه‌تایی اکسید فلزات مانند اکسید منگنز- نیکل، اکسید نیکل- کبالت، اکسید قلع- آلومینیوم، اکسید منگنز- نیکل- کبالت، اکسید نیکل- مس و اکسید منگنز- نیکل- مس استفاده کرده‌اند که کاربرد آن‌ها به دلیل ترکیب شدن سهم اکسایش/کاهش هر دو یون‌های فلزی است، بنابراین، عملکردهای الکتروشیمیایی بهبود می‌یابد [۱۰]. به‌تازگی اسپینل نیکل کبالت به دلیل عملکرد الکتروشیمیایی بالا، ظرفیت زیاد، قیمت کم و دوستی با محیط زیست توجه زیادی را به خود جلب کرده است. علاوه بر این هدایت الکتریکی و خواص الکتروشیمیایی اسپینل نیکل کبالت بسیار بهتر از هر کدام از اجزای ترکیب اکسید کبالت و اکسید نیکل می‌باشد [۱۱]. بنابراین، نانوساختارهای مختلفی شامل نانولوله، نانوصفحه و نانوسوزن سنتز شده و مورد بررسی برای کاربردهای ابرخازنی قرار گرفته‌اند [۱۲].

در همه تحقیقات، نتایج خواص الکتروشیمیایی به اندازه و شکل و مورفولوژی بسیار وابسته است [۱۳]. در این تحقیق، مواد فعال نانوساختار اکسید کبالت و اکسید نیکل کبالت به‌طور موفقیت‌آمیزی به روش هیدروترمال سنتز شدند و عملکرد الکتروشیمیایی الکتروودهای اکسید کبالت خالص و اکسید نیکل کبالت توسط آزمون‌های الکتروشیمیایی مختلف نظیر ولتامتری چرخه‌ای و آزمون شارژ/تخلیه جریان ثابت مورد بررسی قرار گرفت و با یکدیگر مقایسه شدند.

کاهش ذخایر سوخت‌های فسیلی و اثرات نامطلوب سوزاندن سوخت‌های فسیلی برای انسان و محیط زیست سبب شده است که به‌طور افزایشی جهان به سمت توسعه انرژی پاک و پایدار حرکت کند. تبدیل انرژی طبیعی مانند باد، جزر و مد و انرژی خورشیدی می‌تواند مقدار زیادی از انرژی پاک و پایدار را تولید کند. ابرخازن‌ها، باتری‌ها، خازن‌های متداول به طور معمول به عنوان دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی استفاده می‌شود [۱-۳]. در این میان ابرخازن‌ها به علت چگالی توان بالا، پایداری چرخه طولانی، سرعت شارژ/ تخلیه بالا و نقش پلزدن برای قدرت و انرژی بین باتری‌ها و خازن‌های دی الکتریک سنتی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. امروزه ابرخازن‌ها کاربردهای گسترده‌ای به علت خواص منحصر به فرد و اندازه کوچک خود، دارند [۲-۴].

ویژگی فیزیکی و شیمیایی مواد الکتروود نقش مهمی در عملکرد دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی ایفا می‌کند [۵]. مواد الکتروود به‌طور کلی حاوی مواد کربنی، پلیمرهای هادی و اکسیدهای فلزی انتقالی می‌باشد. مواد کربن به عنوان مواد ایده‌آل برای خازن‌های لایه دوگانه الکتریکی در نظر گرفته می‌شوند زیرا دارای قیمت کم، سطح ویژه بالا، هدایت خوب و پایداری شیمیایی خوبی هستند، در حالی که ظرفیت مخصوص کم آن‌ها بزرگترین ضعف آنها محسوب می‌شود [۶]. پلیمرهای هادی ظرفیت ویژه بالاتر و هدایت ذاتی عالی دارند. با این حال آن‌ها پایداری چرخه‌ای ضعیفی دارند که به علت انقباض زیاد طی فرآیند شارژ/ تخلیه رخ می‌دهد [۷].

در مقایسه با کربن و مواد پلیمری، اکسید فلزات انتقالی حالات اکسیداسیون متعددی دارند که می‌تواند ظرفیت ویژه بالاتر را به دلیل واکنش اکسایش- کاهش سریع مهیا کنند [۸]. بعضی اکسیدهای فلزات واسطه از جمله، اکسید روتنیوم، اکسید منگنز، اکسید نیکل و اکسید کبالت به‌طور وسیعی به عنوان شبه‌خازن‌های امیدوارکننده مطالعه می‌شوند [۹].

با این‌حال، هدایت الکتریکی ذاتی کم در اکسیدهای فلزات واسطه مانعی بر سر راه عملکرد الکتروشیمیایی به‌ویژه در نرخ‌های بالا است مگر اینکه در ترکیب با مواد رسانای خوب دیگر باشد. اکسید روتنیوم آبدار به دلیل برگشت‌پذیری

۲- روش تحقیق

۱-۲ سنتز اکسید کبالت و اکسید نیکل کبالت

اکسیدکبالت (CO) و اکسید نیکل کبالت (NCO) به روش هیدروترمال سنتز شدند. برای سنتز اکسید کبالت ابتدا ۲/۲۳ میلی مول نیتراک کبالت را در ۴۰ میلی لیتر آب مخلوط کرده و سپس به ترتیب ۷/۵ میلی مول اوره، سه میلی مول آمونیوم فلوراید را به محلول اضافه کرده و به مدت نیم ساعت روی همزن مغناطیسی در دمای محیط بهم زده می شود. محلول به اتوکلاو انتقال داده می شود و در دمای ۱۲۰ °C به مدت چهار ساعت حرارت دهی شده سپس اجازه داده می شود تا دمای اتاق سرد شود تا در ادامه محلول صورتی رنگی به دست می آید. ذرات در سوسپانسیون با استفاده از سانتریفیوژ جدا می گردند. پودر به دست آمده با آب مقطر و اتانول چندین بار شسته می شود. در نهایت پودر نانو ساختار به دست می آید و در دمای ۸۰ °C به مدت سه ساعت خشک شده و در نهایت، در دمای ۳۰۰ °C درجه به مدت دو ساعت تحت عملیات حرارتی قرار می گیرد. برای سنتز اکسید نیکل کبالت نیز با نسبت مولی ۱:۲ از ۱/۵ میلی مول نیتراک کبالت و ۰/۷۳ میلی مول نیتراک نیکل استفاده شد و تمامی شرایط سنتز با اکسید کبالت یکسان است.

۲-۲ مشخصه یابی مواد فعال

آنالیز فازی مواد فعال CO و NCO با استفاده از دستگاه تفرق اشعه ایکس (XRD, Philips, PW-3710) با منبع تابش Co K α با نرخ روبش $2/40 \text{ min}^{-1}$ انجام شد. مورفولوژی مواد فعال با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, Mira 3-XMU) مورد بررسی قرار گرفت و از آنالیز عنصری (EDS) نیز برای بررسی عناصر موجود در مواد فعال استفاده شد.

۳-۲ آماده سازی الکتروود و بررسی های الکتروشیمیایی

جهت بررسی عملکرد الکتروشیمیایی مواد فعال ساخته شده ۸۰٪ درصد وزنی از پودر به دست آمده را همراه با ۱۰٪ کربن اسیتیلنی به عنوان ماده ی هادی و ۱۰٪ پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) به عنوان چسب و N-متیل-۲-پیرولیدون (NMP) به عنوان حلال، مخلوط کرده و دوغاب به دست آمده

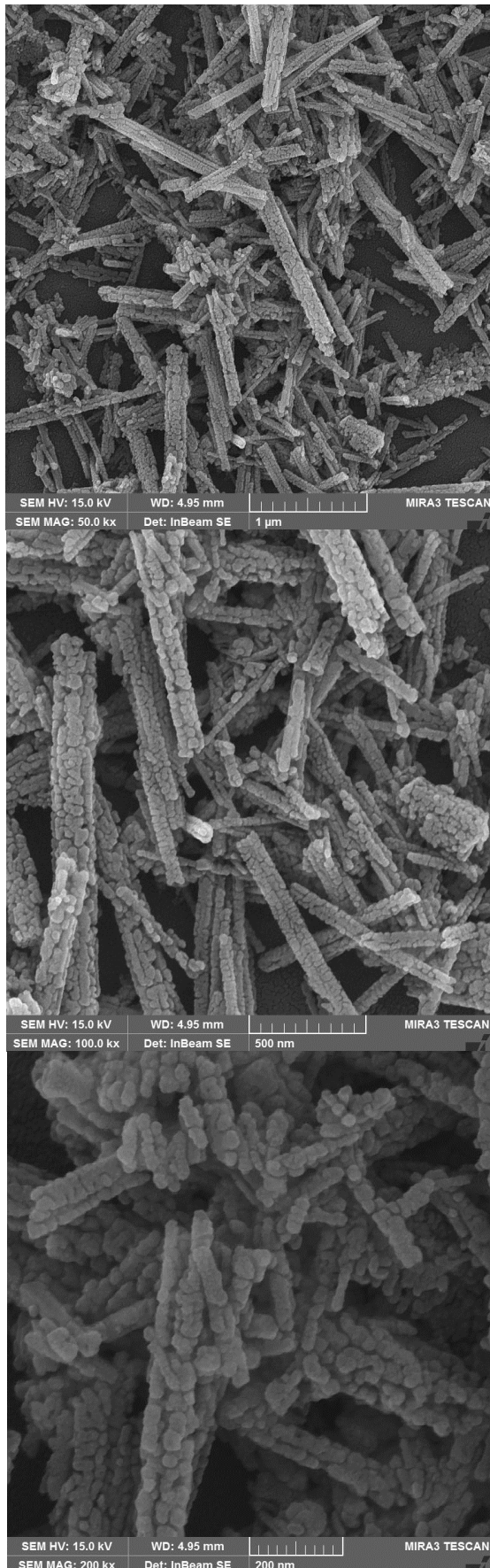
بر روی فویل های دایره ای از جنس نیکل خالص به قطر ۱۰ میلی متر پوشش داده شد. قبل از پوشش دهی، فویل های نیکل چربی زدایی شده و پس از شستشو به وسیله جریان هوای گرم خشک شده و جرم فویل ها اندازه گیری شده و کدگذاری می شوند. پس از پوشش دهی، الکتروودهای تهیه شده در دمای ۶۰ °C به مدت هشت ساعت خشک شده و دوباره وزن می شوند و از جرم اولیه فویل نیکل کم شده و بدین ترتیب جرم پوشش به دست می آید. کلیه آزمون های الکتروشیمیایی در سل سه الکترودی Swagelok انجام گرفت. الکتروودهای تهیه شده به عنوان الکتروود کار، نیکل به عنوان الکتروود شمارنده و Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع استفاده شد. الکتروولیت مورد استفاده در بررسی های الکتروشیمیایی محلول آبی شش مولار KOH بود. آزمون های ولتامتری چرخه ای (CV) در نرخ روبش ۱۰ تا ۱۰۰ mV/s و در بازه پتانسیل ۰ تا ۰/۶ ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl انجام شدند. همه ی آزمون های الکتروشیمیایی در دمای اتاق انجام شدند. تمام ولتاژهای ارائه شده در این مقاله نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl گزارش شده اند.

۳- نتایج و بحث

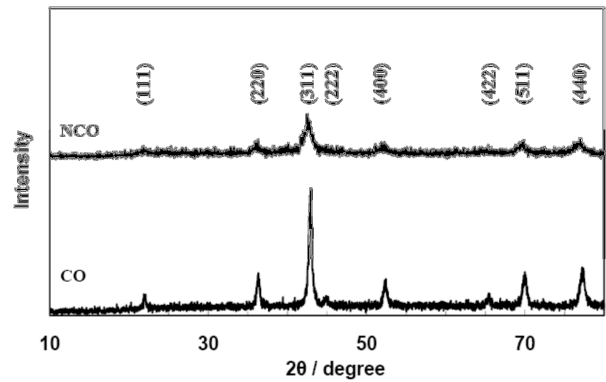
۱-۳ مشخصه یابی مواد فعال

الگوهای XRD نانومواد CO و NCO تهیه شده به عنوان ماده ی فعال ابرخازن ها در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشخص است هفت پیک پراش مشخصه ی اسپینل کبالت در هر دو ماده مشخص می باشد و از لحاظ الگوی XRD تفاوت زیادی با یکدیگر ندارند. هشت پیک نشان داده شده در شکل به ترتیب نشان دهنده پراش صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) هستند که در نمونه نشان دهنده فاز اسپینلی NiCo $_2$ O $_4$ با شماره کارت (JCPDS card 00-020-0781) می باشد [۱۴]. وجود نداشتن پیک های دیگر به دلیل نبودن هرگونه ناخالصی در نمونه است. نتایج XRD نشان می دهند که افزودن نیکل به کبالت سبب ایجاد فاز جدیدی در فاز اسپینل اکسید کبالت نشده است و به عبارتی نشان می دهد که نیکل به طور کامل در ساختار اکسید کبالت جانشین یون های کبالت شده است.

ظرفیت و جریان‌دهی ابرخازن‌ها می‌شود.



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه اکسید کبالت در بزرگنمایی‌های مختلف.



شکل ۱. الگوی XRD نمونه‌های تهیه شده اکسید کبالت و اکسید نیکل کبالت.

موقعیت پیک‌های مشخصه نمونه NiO با نمونه خالص CO سازگار است و نشان می‌دهد که یون‌های نیکل به خوبی و بدون به هم زدن تقارن شبکه بلوری در ساختار اسپینلی اکسید کبالت جانشین شده است و هیچ‌گونه فاز جدیدی تشکیل نشده است. در حد حساسیت ابزار پیک‌های دیگری که در الگوی XRD به جز پیک‌های مربوط به Co_3O_4 مشاهده نمی‌شود به این اشاره می‌کند که هیچ‌گونه ناخالصی در ماده وجود ندارد. پیک‌های پهن نشان‌دهنده ساختار ریزتر و نانومتری می‌باشد. با جانشینی نیکل در ساختار اکسید کبالت پیک‌های پراش پهن تر شده‌اند. اندازه بلورک‌های دو نمونه فعال سنتز شده با استفاده از رابطه شرر محاسبه شد [۱۵]:

$$d = \frac{0.9\lambda}{w \times \cos\theta} \quad (۱)$$

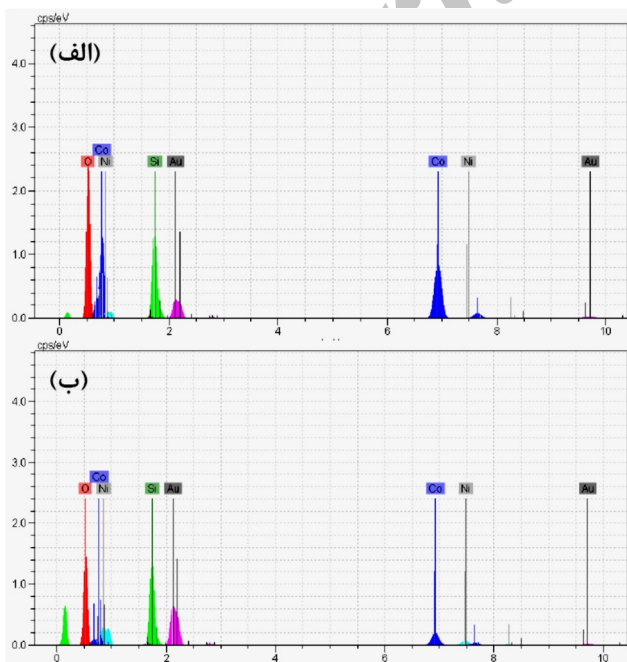
که در آن d میانگین اندازه بلورک‌ها، λ طول موج $\text{Co K}\alpha$ از اشعه ایکس (۰/۱۷۹ نانومتر) است، θ زاویه پراش براگ و W پهنای پیک در نصف شدت پیک به رادیان می‌باشد. طبق محاسبات، اندازه بلورک‌های نمونه CO و NiO به ترتیب ۲۳/۵ و ۹/۳ نانومتر به دست آمد. پس با افزودن نیکل در ساختار اکسید کبالت اندازه بلورک‌ها کاهش یافته است.

مورفولوژی نانویودرهای تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی به دست آمد و تصاویر در شکل ۲ و ۳ به ترتیب برای اکسید کبالت و اکسید نیکل کبالت با بزرگنمایی‌های مختلف نشان داده شده‌اند. تصاویر FESEM نشان می‌دهد مورفولوژی هر دو نمونه تهیه شده به صورت نانومیله است. با دقت در تصویر با بزرگنمایی بالاتر مشخص است که این نانومیله‌ها از ذرات بسیار ریزی که با حفره‌ها کنار یکدیگر قرار گرفتند تشکیل شده است که یک ساختار متخلخل را ایجاد می‌کند و سطح ویژه زیادی را برای بهبود واکنش‌های الکتروشیمیایی فراهم می‌کند و همین عامل سبب افزایش

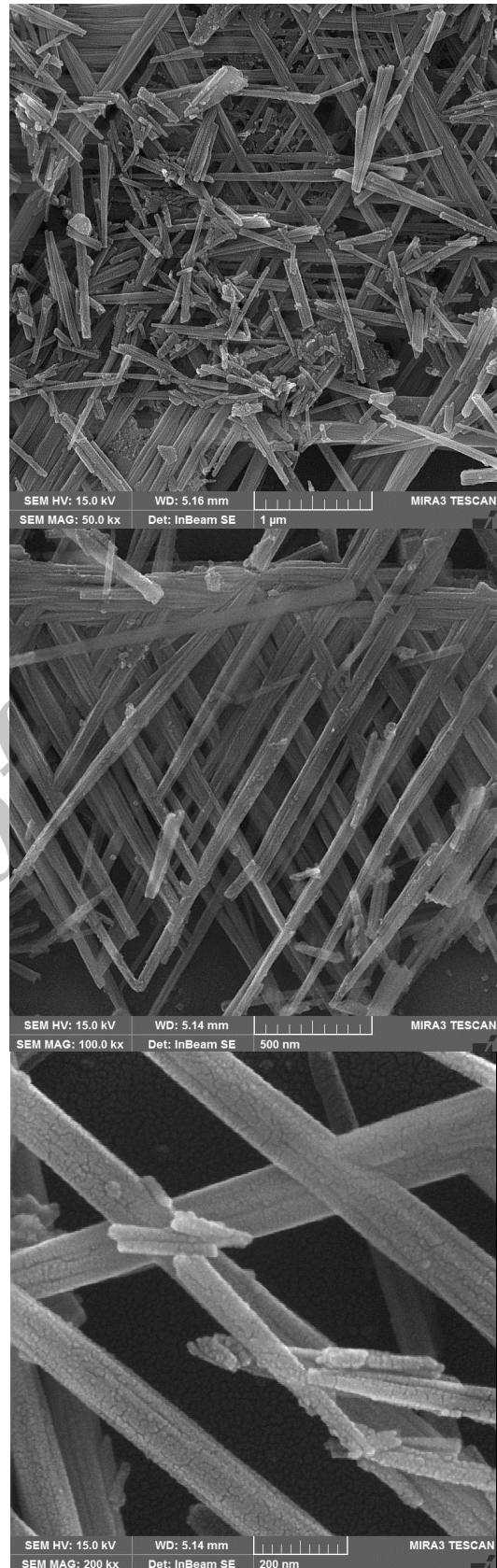
ماده فعال CO دارد که با نتایج حاصل از XRD مطابقت می‌کند. افزودن نیکل سبب شده ذرات و حفرات خیلی منظم کنار یکدیگر قرار بگیرند و تشکیل نانومیله‌های منظم‌تری را بدهند. وجود یون نیکل در ساختار بلوری کبالت سبب کم شدن تمایل ذرات به چسبیدن به یکدیگر شده و در نتیجه رشد ذرات کاهش می‌یابد [۱۶].

یکی از مشکلات مواد فعال اکسیدی استفاده پایین الکتروشیمیایی از آنها است که این امر منجر به کاهش ظرفیت عملی نسبت به ظرفیت تئوری آنها می‌شود. دلیل چنین بهره الکتروشیمیایی پایین عدم نفوذ الکترون‌ها به داخل ماده‌ی فعال و در نتیجه عدم شرکت بخش عمده‌ای از مواد فعال در واکنش اکسایش-کاهش می‌باشد. ساخت ساختارهای متخلخل و نانومتری منجر به کاهش مسیر نفوذ و در نتیجه استفاده بهتر از مواد فعال در واکنش ذخیره‌سازی بار الکتریکی می‌گردد. تولید ساختار متخلخل با سطح ویژه بالا سبب بهبود سرعت انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی و افزایش قابلیت جریان‌دهی می‌شود.

شکل ۴ (الف و ب) آنالیز عنصری نمونه‌های CO و NCO را نشان می‌دهد که می‌تواند گواهی بر حضور نیکل و درصد آن در ساختار اکسید کبالت باشد. لازم به ذکر است وجود طلا به دلیل روکش‌دهی جهت استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و وجود سیلیسیم به دلیل استفاده از زیرلایه شیشه‌ای است. همانگونه که مشاهده می‌شود در آنالیز عنصری نمونه CO پیک نیکل وجود ندارد و در نمونه NCO پیک نیکل نشان داده شده است. لازم به ذکر است که نسبت مولی نیکل به کبالت در نمونه NCO برابر ۰/۴۶ به دست آمد.



شکل ۴. آنالیز عنصری نمونه‌های تهیه شده (الف) CO و (ب) NCO.



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه اکسید نیکل کبالت با بزرگنمایی‌های مختلف.

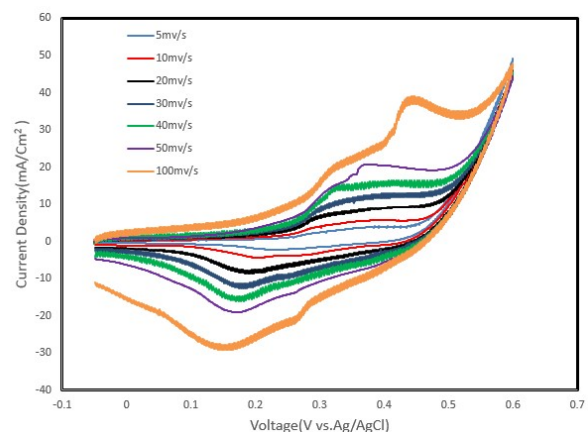
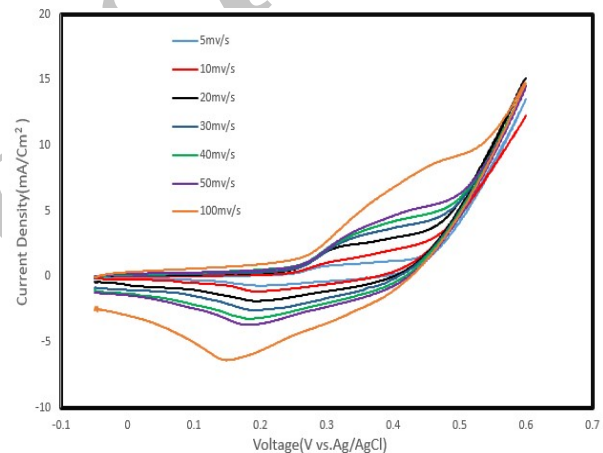
طبق تصاویر با بزرگنمایی بالاتر به صورت واضح مشخص

است که ماده حاوی نیکل NCO اندازه بلورک‌های کوچکتری نسبت به

۲-۳ بررسی های الکتروشیمیایی

جهت بررسی کارایی الکتروشیمیایی مواد فعال تهیه شده، آزمون ولتامتری چرخه‌ای بر روی الکترودهای تهیه شده در محلول شش مولار KOH انجام شد. الکترولیت استاندارد مورد استفاده به‌طور تقریبی در همه مراجع مرتبط است.

شکل ۵ (الف و ب) منحنی ولتامتری چرخه‌ای CO و NCO را در نرخ رویش ۵ تا 100 mV s^{-1} نشان می‌دهد. این آزمون جهت بررسی سازوکار ذخیره‌سازی انرژی، مقایسه کیفی ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی مواد فعال و تشخیص بازه ولتاژ فعالیت الکتروشیمیایی مواد فعال انجام می‌شود. همانطور که در شکل دیده می‌شود نمونه‌ها دارای پیک اکسایش کاهش هستند که نشان‌دهنده این است که ظرفیت خازنی از واکنش‌های فرادیک به دست می‌آیند که این مشخصه‌ی شبه‌خازن‌ها می‌باشد.

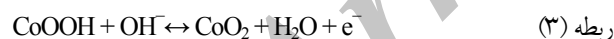


شکل ۵. منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای نمونه‌های (الف) CO و (ب) NCO در نرخ‌های رویش مختلف.

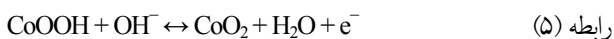
نتایج این آزمون نشان‌دهنده برگشت‌پذیری بسیار خوب فرایندهای الکتروشیمیایی انتقال بار است که به دلیل نزدیک بودن پتانسیل پیک‌های اکسایشی و کاهش‌ی می‌باشد. به‌علاوه، افزایش نرخ

رویش پتانسیل حتی تا ۲۰ برابر منجر به افزایش قابل توجه اختلاف پتانسیل پیک‌های آندی و کاتدی در هیچ یک از دو نمونه نشده است که این موضوع نیز گواهی بر برگشت‌پذیری بسیار خوب مواد فعال خازنی تهیه شده، پلاریزاسیون پایین و سیستیک بسیار خوب فرایندهای الکتروشیمیایی در الکترودها است. برگشت‌پذیری بالای مواد فعال می‌تواند به اندازه نانومتری ذرات تشکیل‌دهنده آن‌ها نسبت داده شود که دسترس‌پذیری بالا و مسیر نفوذ کوتاهی را برای یون‌های OH⁻ موجود در الکترولیت فراهم می‌آورد.

وجود پیک‌های اکسایش-کاهش در منحنی‌ها نشان می‌دهد که سازوکار ذخیره‌سازی بار شامل واکنش‌های فاردی الکتروشیمیایی است. همان‌طور که در شکل ۵ مشخص است، دو پیک اکسایشی در رویش آندی وجود دارند که در نرخ‌های رویش بالاتر واضح‌تر می‌شوند و تنها یک پیک پهن احیایی در رویش کاتدی به چشم می‌خورد. در مقابل، منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای مربوط به ماده فعال اکسید کبالت تنها یک پیک اکسایشی را نشان می‌دهند (شکل ۴). دلیل این موضوع می‌تواند این باشد که این تک پیک آندی در واقع یک پیک به هم پیوسته از دو پیک آندی است. جریان پیک هم‌چنین با افزایش نرخ رویش افزایش می‌یابد. دو جفت پیک‌های اکسایش-کاهش به سازوکار دو مرحله‌ای واکنش‌های الکتروشیمیایی مواد فعال اکسید کبالت و اکسید نیکل کبالت مربوط می‌شوند. واکنش‌های اکسایش/احیا در نمونه CO واکنش‌های ۲ و ۳ نوشته شده است:

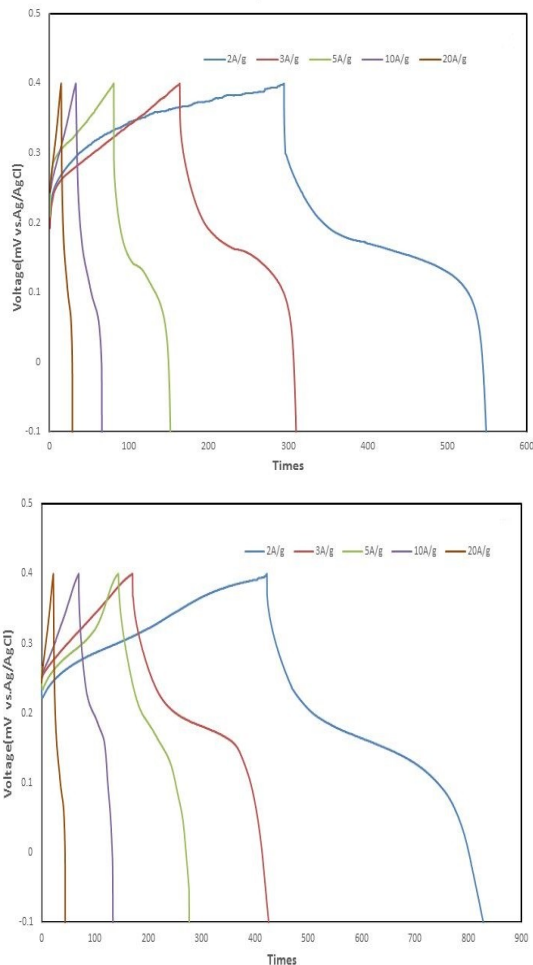


و واکنش‌های اکسایش/احیا در نمونه NCO به شرح زیر است:



با توجه به اینکه سطح زیر منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای نشان‌دهنده میزان بار ذخیره شده و به عبارت دیگر ظرفیت خازنی مواد فعال می‌باشد و نظر به اینکه سطح زیر منحنی در مورد ماده NCO به وضوح بیشتر از ماده CO است، می‌توان نتیجه گرفت که ظرفیت نمونه NCO بسیار بالاتر از CO است. این نتیجه می‌تواند به افزایش هدایت الکتریکی ماده فعال با افزودن نیکل به اکسید کبالت [۱۷] و هم‌چنین کاهش اندازه ذرات تشکیل‌دهنده ماده فعال با افزودن نیکل (تأیید شده توسط آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی و XRD (شکل‌های ۱ تا ۳)) نسبت داده شود که در نتیجه می‌تواند منجر به بهبود فرآیند

است که می‌تواند به دلیل استفاده از ماده فعال با ظرفیت خوب ساختار نانومتری و متخلخل آن‌ها می‌باشد.



شکل ۶. منحنی شارژ/تخلیه نمونه‌های (الف) CO و (ب) NCO در چگالی جریان‌های مختلف.

به‌طور خلاصه، افزودن نیکل به ساختار اسپینل اکسید کبالت منجر به بهبود هدایت الکتریکی و کاهش اندازه ذرات تشکیل‌دهنده اسپینل می‌شود که در نتیجه سطح بالایی را به منظور انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی در اختیار قرار می‌دهد. بهبود هدایت الکتریکی منجر به تسهیل فرآیند انتقال بار شده و در نتیجه انتقال الکترون‌ها از ماده فعال به جمع‌کننده جریان و بالعکس با سهولت بیشتری انجام خواهد شد. هم‌چنین، کاهش اندازه ذرات و در نتیجه آن افزایش مساحت سطح ویژه منجر به کاهش مسیر نفوذ یون‌های هیدروکسید از الکترولیت به سمت ماده فعال اسپینل خواهد شد که این امر می‌تواند سبب کاهش پلاریزاسیون و بهبود سینتیک فرآیندهای الکتروشیمیایی شود. بنابراین، در نتیجه عوامل ذکر شده، استفاده الکتروشیمیایی بهتری از ماده فعال به عمل خواهد آمد و به عبارتی قسمت بیشتری از حجم ماده فعال درگیر واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌شوند و در نهایت ظرفیت ذخیره‌سازی

انتقال بار و هم‌چنین تسریع نفوذ یونی شوند و به عبارت دقیق‌تر ظرفیت خازنی با افزودن نیکل افزایش می‌یابد.

به منظور بررسی دقیق ظرفیت ویژه آزمون شارژ/تخلیه جریان ثابت در چگالی جریان ۲ تا ۲۰ A/g در بازه پتانسیل ۰/۱ تا ۰/۴ ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl انجام شد و در شکل ۶ (الف) و (ب) به ترتیب برای دو نمونه نانومیله‌ای CO و NCO نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، رفتار شارژ و تخلیه انرژی به‌طور کامل مطابق با پیک های اکسایش و کاهش منحنی‌های CV است. منحنی‌ها دارای یک فلات ولتاژ پایا در مرحله شارژ و یک فلات ولتاژ پایا در مرحله تخلیه هستند. براساس این منحنی‌ها مشاهده می‌شود که نمونه NCO بیشترین زمان تخلیه را در چگالی جریان مختلف به خود اختصاص داده که در نتیجه ظرفیت آن بسیار بالاتر از نمونه CO است. مقدار کمی ظرفیت ویژه برای هر الکتروود با استفاده از رابطه زیر محاسبه شده است:

$$C_s = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad \text{رابطه (۶)}$$

که در آن I جریان ثابت به آمپر، t زمان تخلیه به ثانیه، ΔV پتانسیل تخلیه به ولت و m جرم ماده فعال موجود در الکتروود به میلی‌گرم می‌باشد. مقادیر ظرفیت ویژه محاسبه شده برای اکسید کبالت F/g ۱۰۲۰، ۸۷۶، ۷۳۰، ۶۸۰، ۵۶۰ به ترتیب در چگالی جریان ۲، ۳، ۵، ۱۰ و ۲۰ و ظرفیت ویژه محاسبه شده برای اکسید نیکل کبالت F/g ۱۶۲۸، ۱۵۳۰، ۱۳۲۰، ۱۲۸۰، ۸۸۰ به ترتیب در چگالی جریان ۲ A/g، ۳، ۵، ۱۰، ۲۰ می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود ظرفیت ماده فعال NCO بسیار بالاتر از CO است که به‌طور کامل با نمودارهای ولتامتری چرخه‌ای مطابقت دارد. پس می‌توان گفت جانشینی نیکل در ساختار اکسید کبالت سبب افزایش ظرفیت و بهبود عملکرد الکتروشیمیایی شده است. کاهش اندازه ذرات با حضور نیکل در ساختار اکسید کبالت سبب می‌شود مسیر نفوذ یون‌ها و انتقال الکترون‌ها کاهش یابد و باعث بهبود واکنش الکتروشیمیایی می‌گردد. بنابراین، استفاده الکتروشیمیایی مناسب‌تری از ماده فعال به‌عمل می‌آید و در نتیجه ظرفیت افزایش می‌یابد. هم‌چنین با افزایش نیکل به اکسید کبالت هدایت الکتریکی افزایش می‌یابد بنابراین، واکنش الکتروشیمیایی بهتر و مناسب‌تر انجام می‌شود و ظرفیت افزایش می‌یابد [۱۷]. هم‌چنین نیکل منجر به افزایش سطح ولتاژ تخلیه شده است که منجر به افزایش چگالی جریان می‌شود. چگالی جریان یکی از عوامل مهم در کاربردهای عملی است. ظرفیت‌های ویژه به‌دست آمده، ظرفیت‌های بالایی برای ابرخازن های اکسایشی - کاهش

انرژی افزایش خواهد یافت.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش اکسید کبالت و اکسید نیکل کبالت به طور موفقیت آمیزی به روش هیدروترمال ساخته و با یکدیگر مقایسه شدند. ساختار بلوری به دست آمده برای دو نمونه فعال نشان داد جانشینی نیکل در ساختار اکسید کبالت سبب کاهش اندازه ذرات شده است. مورفولوژی محصولات نشان دهنده ساختار نانومیله ای متخلخل است که سطح ویژه بالایی را برای استفاده الکتروشیمیایی بهینه فراهم می کند. ریزتر شدن اندازه ذرات با حضور نیکل در ساختار اکسید کبالت سبب بهبود هدایت الکتریکی اکسید کبالت شده است در نتیجه استفاده الکتروشیمیایی بهتری از ماده فعال به عمل می آید. همچنین با مقایسه عملکرد الکتروشیمیایی بین این دو، بالاترین ظرفیت برای نمونه فعال NCO 1624 F/g و برای CO 1020 F/g در چگالی جریان 2 A/g به دست آمد. از این رو اکسید نیکل کبالت به عنوان ماده ای امیدبخش در ابرخازن ها مطرح خواهد بود.

مراجع

1. Trunov, A., Analysis of oxygen reduction reaction pathways on Co_3O_4 , NiCo_2O_4 , Co_3O_4 - Li_2O , NiO , NiO - Li_2O , Pt, and Au electrodes in alkaline medium, *Electrochim*, 105(1) (2013) 506-513.
11. Zhu, Y., Wu, Z., Jing, M., Song, W., Hou, H., Yang, X., Chen, Q. and Ji, H., 3D network like mesoporous NiCo_2O_4 nanostructures as advanced electrode material for supercapacitors, *Electrochim*, 149(1) (2014) 144-151.
12. Li, L., Cheah, Y., Ko, Y., The, P., Wee, G., Wong, C., Peng, S. and Srinivasan, M., The facile synthesis of hierarchical porous flower-like NiCo_2O_4 with superior lithium storage properties, *Journal of Materials Chemistry A*, 1(1) (2013) 10935-10941.
13. Wang, Q., Liu, B., Wang, X., Ran, S., Wang, L., Chen, D. and Shen, G., Morphology evolution of urchin-like NiCo_2O_4 nanostructures and their applications as pseudocapacitors and photoelectrochemical cells, *Journal of Materials Chemistry*, 22(1) (2012) 21647-21653.
14. Pu, J., Wang, J., Jin, X., Cui, F., Sheng, S.H. and Wang, Z., Porous hexagonal NiCo_2O_4 nanoplates as electrode materials for supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 106(1), (2013) 226-234.
15. Chen, S., Xing, W., Duan, J., Hu, X. and Qiao, S.Z., Nanostructured morphology control for efficient supercapacitor electrodes, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 2941-2954.
16. Rajeshkhanna, G., Umeshbabu, E., Justin, P. and Ranga, R., In situ fabrication of porous festuca scoparia-like $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ nanostructures on Ni foam: An efficient electrode material for supercapacitor applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(1) (2015) 12303-12314.
17. Makhtar, G., Abdou, A.D., Modou, F., Marème, M. and Gérard, P., Preparation of nickel - cobalt spinel oxides $\text{Ni}_x\text{Co}^{3-x}\text{O}_4$. Comparison of two physical properties stemming from four different preparation methods and using carbon paste electrode, *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 21(2) (2007) 255-262.
1. Abruña, H. and Kiya, Y., Henderson C., Batteries and electrochemical capacitors, *Physics*, 61(12) (2008) 43-47.
2. Kazazi, M., Facile preparation of nanoflake-structured nickel oxide/carbon nanotube composite films by electrophoretic deposition as binder-free electrodes for high-performance pseudocapacitors, *Current Applied Physics*, 17 (2) (2017) 240-248.
3. Kazazi, M., Abdollahi, P. and Mirzaei-Moghadam, M., High surface area TiO_2 nanospheres as a high-rate anode material for aqueous aluminium-ion batteries, *Solid State Ionics*, 300(2) (2017) 32-37.
4. Wang, H.W., Hu, A.Z., Chang, Y.Q., Chen, Y.L., Wu, H.Y., Zhang, Z.Y. and Yang, Y.Y., Design and synthesis of NiCo_2O_4 -reduced graphene oxide composites for high performance supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry*, 21(1) (2011) 3498-3502.
5. Jiang, H., Lee, P.S. and Li, C., 3D carbon based nanostructures for advanced supercapacitors, *Energy & Environmental Science*, 6(1) (2013) 4245-4270.
6. Zhang, L.L. and Zhao, X.S., Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chemical Society Reviews*, 38(2) (2009) 25-20.
7. Cai, X., Tan, S.Z., Lin, M.S., Xie, A., Mai, W.J., Zhang, X.J., Lin, Z.D., Wu, T. and Liu, Y.L., Synergistic antibacterial brilliant blue/reduced graphene oxide/quaternary phosphonium salt composite with excellent water solubility and specific targeting capability, *Langmuir*, 27(1) (2011) 28-98.
8. Zhang, G.Q., Wu, H.B., Hoster, H., Chan-Park, M.B. and Lou, X.W., Single-crystalline NiCo_2O_4 nanoneedle arrays grown on conductive substrates as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors, *Energy & Environmental Science*, 5(1) (2012) 1392-1401.
9. Cai, D., Wang, D., Liu, B., Wang, L., Liu, Y., Li, H., Wang, Y., Li, Q. and Wang, T., Three-dimensional