

بهبود رفتار الکتروشیمیایی نانولوله‌های کربنی با سلنیوم و سولفید مولیبدن به‌عنوان مواد کاتدی در سیستم‌های هیبرید باتری-ابرخازن

رضوان رستمی^۱، حسین محمدزاده آیدیشه^{۲*}

^۱ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

^۲ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران

اطلاعات مقاله

چکیده



واژه‌های کلیدی:

سیستم هیبریدی، ابرخازن،
نانولوله کربنی، سلنیوم، مولیبدن

Keywords:

Hybrid system,
Supercapacitor,
Carbon nanotubes,
Selenium, Molybdenum

دریافت: ۱۴۰۳/۰۷/۲۴

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۱/۱۸

نوع مقاله: علمی - پژوهشی

سیستم‌های هیبریدی باتری-ابرخازن ابزارهای ذخیره‌کننده الکتریکی می‌باشند که می‌توانند به‌طور همزمان چگالی انرژی و چگالی توان بالایی را از خود نشان دهند. در این کار الکتروکود $MoS_2-SeCNTs@Gr$ به‌عنوان کاتد سیستم هیبرید باتری-ابرخازن تهیه گردید. بدین ترتیب که ابتدا نانولوله‌های کربنی چندپایه عامل‌دار شدند، سپس نانوذرات سلنیوم به‌منظور بهبود هدایت و ظرفیت بر روی نانولوله‌های کربنی دوپ شدند و همین‌طور به‌منظور بهبود ظرفیت و رفتار نانولوله‌های کربنی دوپ شده با سلنیوم، نانوذرات مولیبدن دی سولفید با استفاده از روش هیدروترمال روی ماده مورد نظر ترسیب گردید. رفتار الکتروشیمیایی مواد تهیه شده با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای، کرومپتانسیومتری و امپدانس الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج نشان داد که مواد تهیه شده دارای رفتار الکتروشیمیایی مطلوبی می‌باشند. به‌طوری‌که الکتروکود تهیه شده توانست ظرفیت ویژه $560 F/g$ را از خود نشان دهد و ۹۴٪ از ظرفیت اولیه خودش را بعد از ۴۰۰۰ چرخه حفظ کند. درنهایت با استفاده از روش‌های آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری، الگوی پراش ایکس و زاویه تماس سطحی و... ریخت شناسی سطحی و ساختار الکتروکودهای تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت.

مقدمه

بسیار قابل توجه می‌باشند. با این حال، در مقایسه با باتری‌ها چگالی انرژی کم و خوددشارژی بالایی از خود نشان می‌دهند که مانع از تجاری‌سازی گسترده آن‌ها می‌شود. به‌منظور حل این مشکلات، معمولاً این دو نوع سیستم ذخیره‌کننده انرژی را در یک سیستم هیبریدی

در طول دهه‌های گذشته و با پیشرفت فناوری، میزان تقاضا برای استفاده از سیستم‌های ذخیره‌کننده انرژی افزایش یافته است. یکی از مهمترین سیستم‌های ذخیره‌کننده انرژی، ابرخازن‌ها هستند که به‌دلیل شارژ و دشارژ سریع، چگالی انرژی مطلوب و طول عمر زیاد

* عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: hosseinmohammadzadeh@iut.ac.ir

رجاع: رضوان رستمی، حسین محمدزاده آیدیشه، بهبود رفتار الکتروشیمیایی نانولوله‌های کربنی با سلنیوم و سولفید مولیبدن به‌عنوان مواد کاتدی در سیستم‌های هیبرید باتری-ابرخازن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۴۴: ۱۰۳ تا ۱۱۳ (۱۴۰۴).

عامل دار شده که با سلیوم دوپ شده و ساختار شبکه‌ای سه بعدی تشکیل داده‌اند، الکتروود مورد نظر توانست ظرفیت ویژه 560 F/g را در چگالی جریان $2/9 \text{ A/g}$ از خود نشان دهد و بعد از 4000 چرخه 94 درصد از ظرفیت اولیه‌اش را حفظ کند.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

ورق گرافیت خالص^۱ (۹۹٪)، تیواوره^۲ ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ، ۹۹٪)، نانولوله‌های کربنی چند دیواره^۳ (MWCNT، ۹۸٪)، سدیم مولیبدات^۴ (Na_2MoO_4 ، ۹۹٪)، اسید نیتریک^۵ (HNO_3 ، ۶۵٪)، اسید سولفوریک^۶ (H_2SO_4 ، ۹۸٪) و پودر سلیوم^۷ (Se، ۹۹٪) و اتانول مواد مورد استفاده در این کار بودند که از شرکت مرک تأمین شدند.

عامل دار کردن سطحی نانولوله‌های کربنی

برای بهبود رفتار الکتروشیمیایی و آب‌دوستی نانولوله‌های کربنی به‌عنوان زیرلایه، ابتدا با اسید سولفوریک و اسید نیتریک عامل دار شد. بدین منظور ابتدا 100 میلی‌گرم MWCNTs در 400 میلی‌لیتر محلول HNO_3 و H_2SO_4 (۳/۱ درصد حجمی) در دمای 60 درجه سلسیوس به مدت 1 ساعت همزده شد. پس از آن نمونه MWCNTs با آب دیونیزه^۸ (DI) شسته شده و در دمای 60 درجه سلسیوس به مدت 6 ساعت خشک شد، پودر بدست آمده نانولوله‌های کربنی عامل دار شده (FMWCNTs) نامیده شد.

آماده‌سازی کامپوزیت Se-FMWCNTs

35 میلی‌گرم FMWCNTs و 20 میلی‌گرم پودر سلیوم در 15 میلی‌لیتر آب دیونیزه و 15 میلی‌لیتر اتانول حل شدند. سپس محلول مورد نظر به روش سولوترمال^۹ به مدت 12 ساعت تحت دمای 200 درجه سلسیوس حرارت داده شد. در نهایت محصول مورد نظر دو بار با اتانول شستشو داده شد و سپس خشک و جمع‌آوری گردید.

آماده‌سازی کامپوزیت MoS₂/Se-FMWCNTs

56 میلی‌گرم نمک سدیم مولیبدات، 67 میلی‌گرم تیواوره، و 11 میلی‌گرم Se-FMWCNTs تهیه شده به 70 میلی‌لیتر آب DI اضافه شده و به مدت 1 ساعت تحت حمام فراصوت قرار داده شد. سپس ترکیب مورد نظر به اتوکلاو منتقل شد و به مدت 24 ساعت در دمای 180 درجه سلسیوس حرارت داده شد. سوسپانسیون تیره

ادغام می‌کنند که ترکیبی از یک کاتد از نوع باتری و یک آند از نوع ابرخازن هستند. این سیستم می‌تواند به‌طور همزمان چگالی انرژی و چگالی توان بالایی را به همراه پایداری چرخه‌ای طولانی از خود نشان دهد [۵-۱]. در واقع این سیستم‌ها می‌توانند انرژی را در مدت زمان کوتاه و با سرعت بالا ذخیره و آزاد کنند. که این ویژگی به آن‌ها اجازه می‌دهد که در مواقع نیاز به توان بالا، مانند شتاب‌گیری سریع، انرژی را به سرعت تأمین کنند و همچنین می‌توانند برای مسافت‌های طولانی‌تر انرژی پایدارتری ارائه دهند. که این ویژگی سیستم‌ها این امکان را می‌دهد که برای تأمین انرژی در طول سفرهای طولانی استفاده کنند. علاوه بر ویژگی‌های مطرح شده از آنجایی که با استفاده از ابرخازن‌ها برای تأمین نیازهای لحظه‌ای، فشار کمتری به باتری‌ها وارد می‌شود، این ویژگی منجر می‌شود که این سیستم‌ها دارای طول عمر بالایی باشند [۸-۶].

از آنجایی که کاتد بخش مهمی از این نوع سیستم‌ها را تشکیل می‌دهد، مطالعه و بررسی مواد استفاده شده در کاتد حائز اهمیت فراوانی دارد. در واقع مواد مورد استفاده بایستی ظرفیت زیاد، رفتار باتری مانند، مقاومت داخلی کم و توان زیاد را داشته باشند. از مواد رایج مورد استفاده در کاتد سیستم‌های هیبرید باتری-ابرخازن با ظرفیت بالا می‌توان به اکسیدها، هیدروکسیدها و سولفیدهای فلزی اشاره کرد. از بین این مواد، سولفیدهای فلزی از جمله مولیبدن‌دی‌سولفید، تنگستن‌دی‌سولفید، نیکل‌سولفید و کبالت‌سولفید دارای ظرفیت و عملکرد الکتروشیمیایی بهتری نسبت به بقیه مواد می‌باشند. با این حال، رسانایی ذاتی پایین آن‌ها بر خواص انتقال بارشان تأثیر منفی می‌گذارد که منجر به عملکرد و پایداری چرخه‌ای ضعیف آن‌ها می‌شود. به‌منظور حل این مشکل عمدتاً از ترکیبات کربنی مثل نانولوله‌های کربنی، گرافن و گرافیت به همراه این نوع مواد استفاده می‌شود تا به‌طور همزمان ظرفیت، توان و هدایت آن‌ها افزایش یابد [۱۳-۹]. در این کار ابتدا نانولوله‌های کربنی چند دیواره به‌عنوان کانال‌های انتقال الکترون انتخاب شد و سپس به منظور بهبود خواص شبه‌خازنی آن با اسید سولفوریک و اسید نیتریک عامل‌دار گردید، در مرحله بعد جهت افزایش هدایت و رسانایی، نانوذرات سلیوم به روش هیدروترمال به ساختار آن‌ها دوپ شد و در نهایت برای بهبود رفتار باتری مانند و افزایش ظرفیت، سولفید مولیبدن روی آن‌ها به روش هیدروترمال رشد داده شد تا به‌عنوان یک ماده کاتدی برای ساخت سیستم هیبریدی با عملکرد بالا استفاده شوند. با توجه به اثرات هم‌افزایی نانو ساختارهای MoS_2 و نانولوله‌های کربنی

(۱) Pure graphite sheet

(۳) Multi-walled carbon nanotubes

(۵) Nitric acid

(۷) Selenium powder

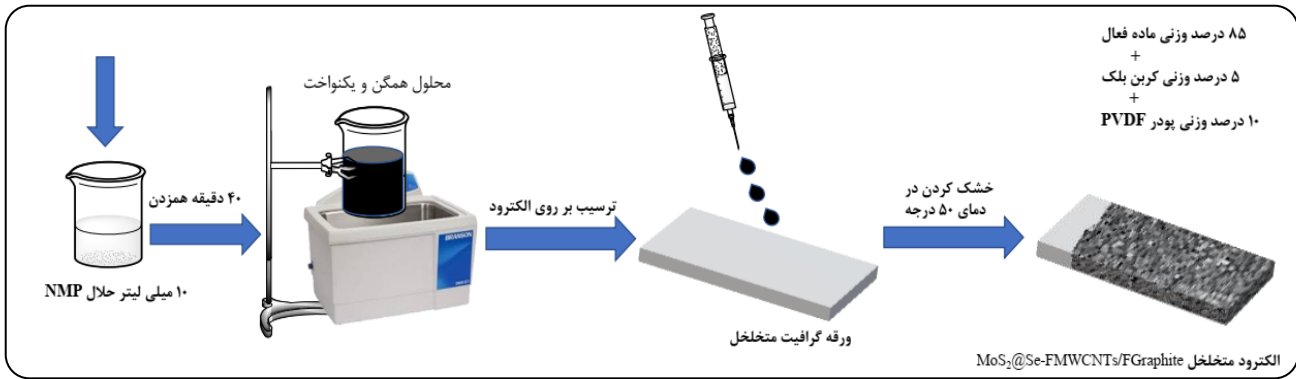
(۹) Solvothermal

(۲) Thiourea

(۴) Sodium molybdate

(۶) Sulfuric acid

(۸) Deionized water

شکل ۱ - تصویر شماتیک مربوط به تهیه الکتروود MoS₂/SeCNTs@Gr

جدول ۱- مقایسه انواع الکتروودهای ساخته شده و اجزای آنها

نام الکتروود	ترکیب الکتروودهای تهیه شده
S ₁	FGGraphite sheet
S ₂	FMWCNTs/FGGraphite sheet
S ₃	Se-FMWCNTs/FGGraphite sheet
S ₄	MoS ₂ @Se-FMWCNTs/FGGraphite sheet

بررسی ریخت شناسی سطحی مواد تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی

به منظور بررسی ریخت شناسی سطحی مواد تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شده است. شکل ۲(a,b) تصاویر مربوط به نانولوله‌های کربنی را در بزرگنمایی‌های گوناگون نشان می‌دهد. مطابق شکل می‌توان مشاهده کرد که نانولوله‌ها دارای قطری با ابعاد نانومتری و طولی با ابعاد میکرومتر هستند که می‌توانند به عنوان کانال یا لوله‌های انتقال الکترون عمل کنند. شکل c,d تصاویر SEM و شکل e نیز تصاویر TEM مربوط به مواد سنتز شده برای نمونه S₄ را نشان می‌دهد. مطابق شکل می‌توان مشاهده کرد که لایه‌ی نازکی از مولیبدن سولفید در سراسر طول نانولوله‌ها رشد کرده‌اند و ریخت شناسی سطحی نسبت به نانولوله‌های خالی نسبتاً تغییر کرده است. نشان‌دهنده بارگذاری مؤثر MoS₂ بر روی نانولوله‌های کربنی است. علاوه بر این ریخت شناسی سطحی الکتروود به وضوح یک نانو ساختار با مساحت سطح بالایی را نشان می‌دهد که وجود چنین ساختاری نقش بسیار تعیین‌کننده‌ای در بهبود ظرفیت و پایداری ساختاری الکتروودها ایفا می‌کند. در واقع وجود چنین ساختاری مسیر آسان‌تری را برای ورود و خروج یون‌های الکترولیتی فراهم می‌کند و موجب می‌شود تعداد کافی از سایت‌ها برای تشکیل لایه دوگانه الکتروود-الکترولیت ایجاد شود، بنابراین وجود چنین ساختاری منجر به بهبود رفتار الکتروشیمیایی الکتروود می‌شود. شکل ۳ نقشه توزیع عنصرهای شیمیایی نمونه S₄ را نشان می‌دهد که مطابق شکل می‌توان مشاهده کرد که الکتروود مورد نظر حاوی عناصر مولیبدن، سلنیوم، نیتروژن، کربن و گوگرد که به طور یکنواخت در سطح الکتروود توزیع شده‌اند.

حاصل از طریق سانتیفریوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه جمع‌آوری گردید، سپس با آب DI و اتانول شسته شده و در آن خلاء در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد.

ساخت الکتروود متخلخل MoS₂/SeCNTs@Gr

به منظور ساخت الکتروود MoS₂/SeCNTs@Gr ابتدا ورقه گرافیت با ابعاد ۲ در ۳ به عنوان بستر انتخاب گردید و سپس جهت بهبود عملکرد آن در محلول اسید سولفوریک و اسید نیتریک (نسبت حجمی ۱ به ۳) به مدت یک دقیقه قرار داده شد تا به طور همزمان متخلخل و عامل‌دار گردد. سپس با در نظر گرفتن رفتار الکتروشیمیایی مطلوب، مواد فعال خازنی مورد استفاده از لحاظ وزنی بهینه شدند. به طوری که در شرایط بهینه، ۸۵ درصد وزنی ماده فعال با ۱۰ درصد وزنی پودر PVDF و ۵ درصد وزنی کربن بلک در ۱۰ میلی لیتر حلال آلی NMP به مدت ۴۰ دقیقه تحت شرایط التراسونیک همزده شد تا بصورت یک محلول همگن و یکنواخت درآیند، نهایتاً محلول تهیه شده روی ورقه گرافیت (متخلخل عامل‌دار شده) پوشش داده شد و در دمای ۵۰ درجه به مدت ۳ ساعت خشک گردید (مطابق شکل ۱). در نهایت به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی و اهمیت مواد استفاده شده و مقایسه عملکرد آن‌ها، الکتروودهای گوناگونی طبق جدول ۱ ساخته و رفتار آن‌ها با هم مقایسه شد.

بحث و نتایج

تست‌های شناسایی

به منظور بررسی ریخت شناسی سطحی، ساختار و فاز کریستالی و همچنین ترکیب عناصر موجود در نانو ساختارهای تهیه شده از روش‌های گوناگونی از جمله طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ^۱ (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی^۲ (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری^۳ (TEM)، طیف سنجی تفکیک انرژی پرتوایکس^۴ (EDS) و الگوی پراش ایکس^۵ (XRD) استفاده گردید.

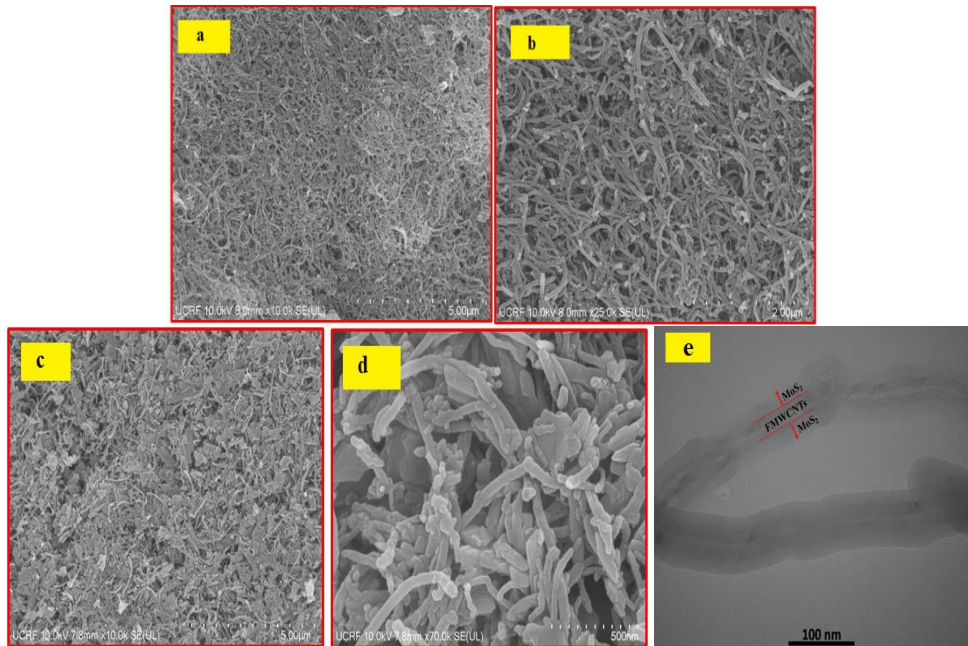
(۱) Fourier-transform infrared spectroscopy

(۲) Scanning electron microscope

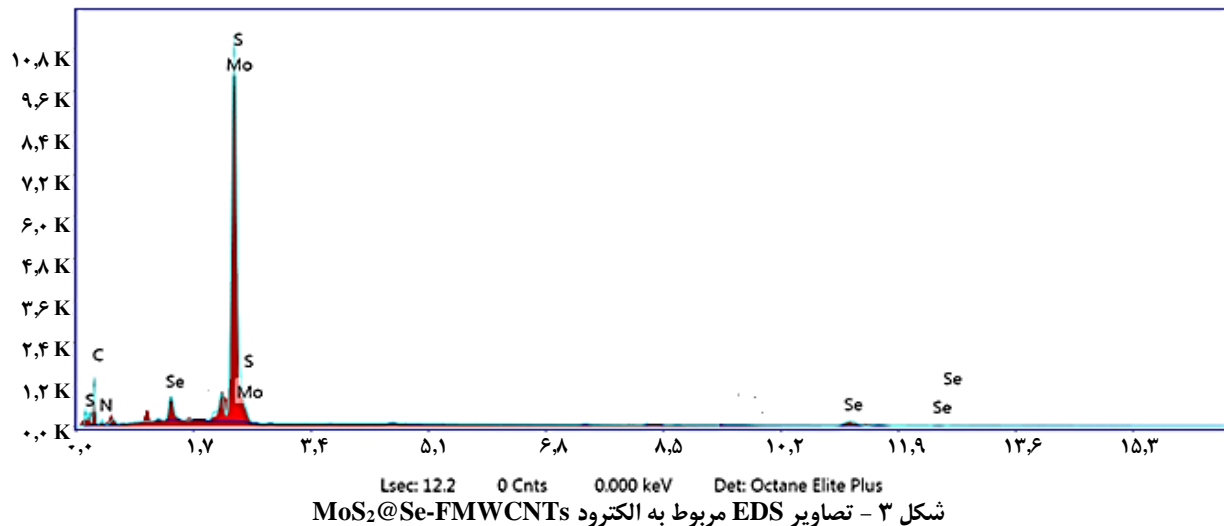
(۳) Transmission electron microscopy

(۴) Energy-dispersive X-ray spectroscopy

(۵) X-ray Diffraction



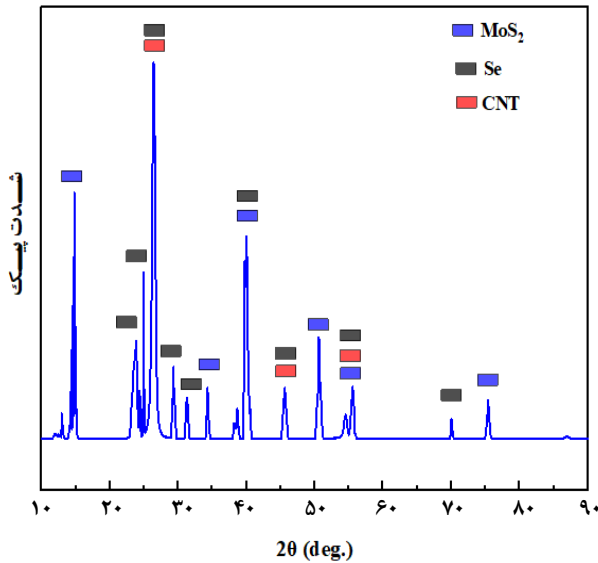
شکل ۲ - تصاویر FE-SEM مربوط به (a,b) نانولوله‌های کربنی عامل دار شده و (c, d) نمونه S4 تصاویر TEM مربوط به نمونه S4



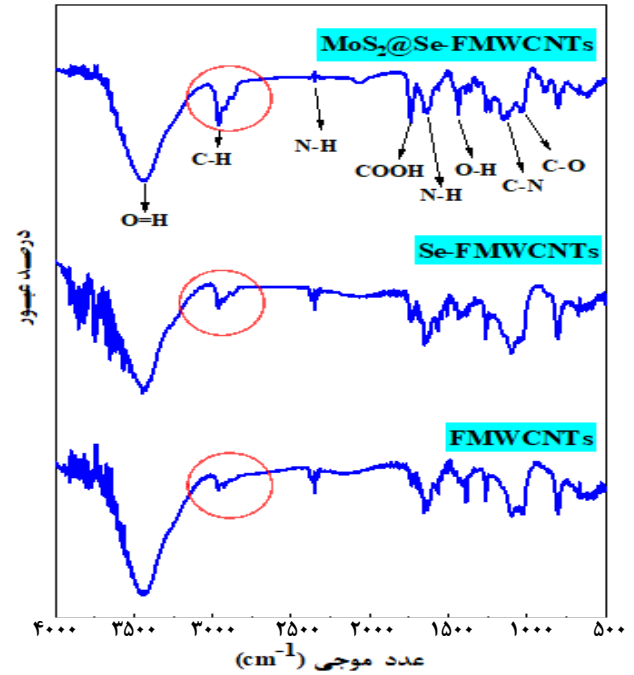
مربوط به حالت تغییر شکل خمشی O-H گروه کربوکسیلیک اسید است. در واقع هنگامی که نانولوله‌های کربنی عامل دار می‌شوند، تقارن زیاد MWCNTs تغییر کرده و دوقطبی‌های الکتریکی القایی ایجاد می‌شود. پیک‌های ظاهر شده در 1638 cm^{-1} و 2342 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی N-H و پیک ظاهر شده در 1141 cm^{-1} ناشی از گروه عاملی C-N می‌باشد که ناشی از عامل دار شدن نانولوله‌های کربنی با نیتریک اسید می‌باشد. همچنین شدت پیک ظاهر شده در 2964 cm^{-1} به دلیل دوپ Se و وجود MoS_2 تیزتر شده است که منجر به پیوند قوی C-H، پایداری شیمیایی و تغییر در ساختار شده است [۱۶، ۱۷]. همچنین بررسی دقیق‌تر این موضوع با نتایج حاصل از آزمون XRD و سایر آزمون‌های ساختاری مورد ارزیابی قرار گرفته و نتایج مشابه را نشان داده است که در ادامه مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

مطالعه و آنالیز طیف FT-IR

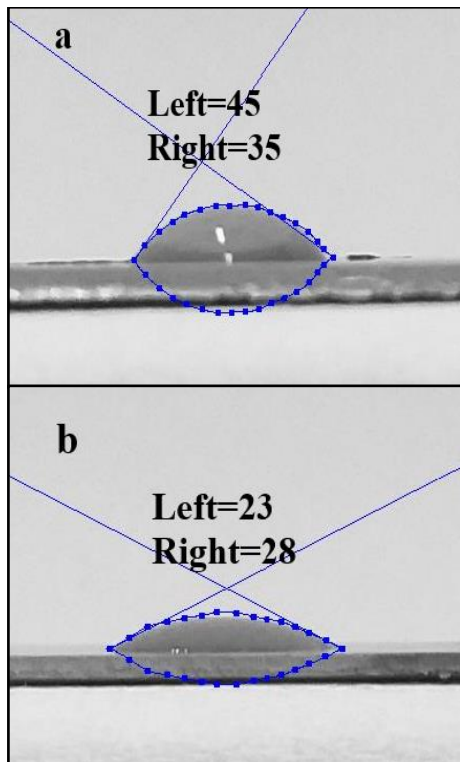
شکل ۴ طیف FT-IR مربوط به نمونه FMWCNTs، Se-FMWCNT و $\text{MoS}_2@Se\text{-FMWCNTs}$ را نشان می‌دهد. مطابق شکل، پیک‌های ظاهر شده در محدوده 1743 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کربوکسیلیک ناشی از اکسیداسیون برخی اتم‌های کربن روی سطوح MWCNT ها توسط اسید می‌باشد. ارتعاش کششی (O=H) ظاهر شده در 3431 cm^{-1} و 3473 cm^{-1} نیز از ارتعاشات کششی O-H گروه‌های کربوکسیل (COOH و C-OH) ناشی شده است، در حالی که پیک‌های ظاهر شده در 2920 cm^{-1} می‌تواند ناشی از ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن C-H باشد. همچنین پیک‌های ظاهر شده در 1025 cm^{-1} مربوط به حالت کششی C-O گروه‌های عاملی می‌باشد و پیک موجود در 1404 cm^{-1} که برای نانولوله‌های عامل دار شده ظاهر شده است،



شکل ۵ - نتایج طیف سنجی XRD مربوط به نمونه S4



شکل ۴ - طیف FT-IR مربوط به نمونه‌های سنتز شده



شکل ۶ - زاویه تماس مربوط به (a) ورقه گرافیت غیر متخلخل (b) ورقه گرافیت متخلخل

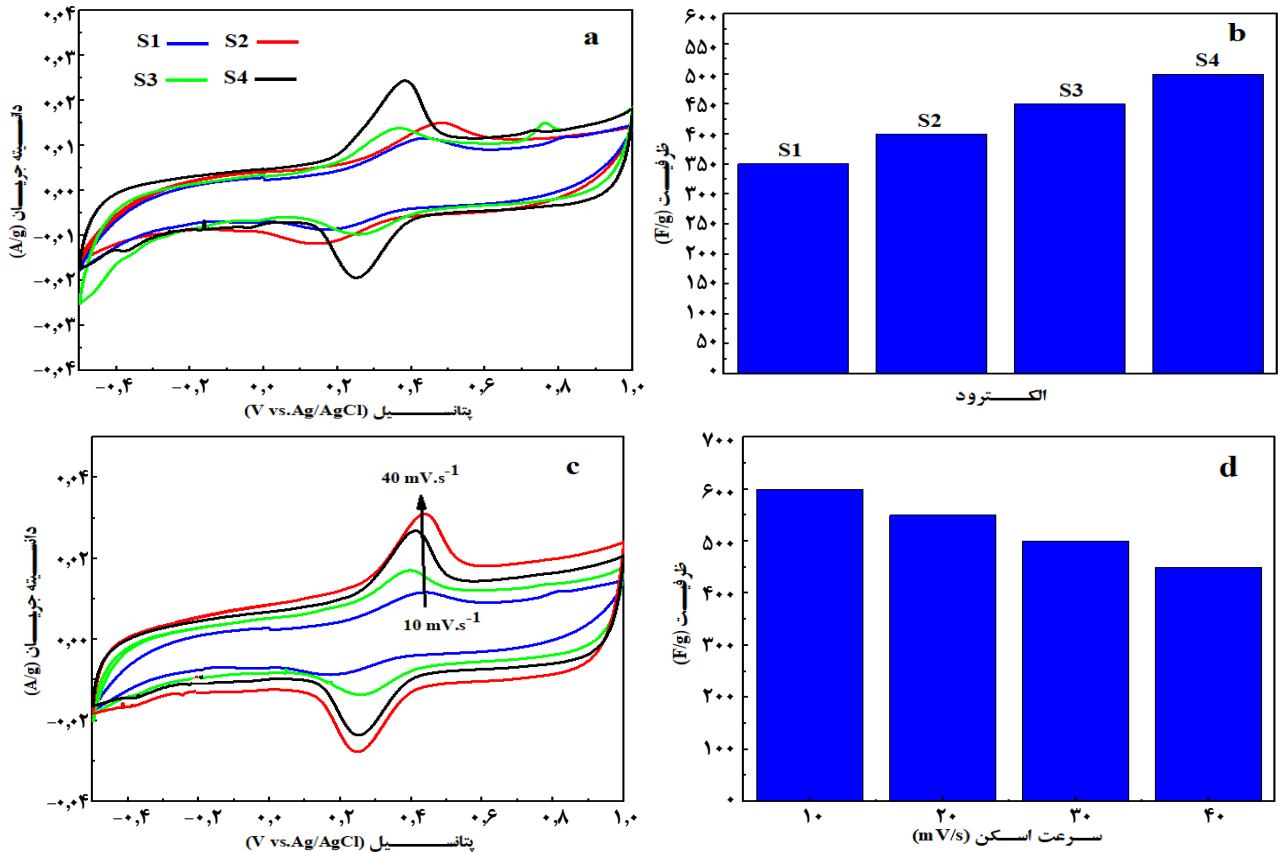
استفاده می‌شود که در این حالت هر چقدر زاویه تماس بین بستر و قطره آب کمتر باشد، بستر مورد نظر دارای مساحت سطح بیشتری است و در نتیجه می‌تواند یون‌های بیشتری را در خود ذخیره کند. شکل ۶ زاویه تماس مربوط به ورقه گرافیت متخلخل و غیر متخلخل را نشان می‌دهد که مطابق شکل، زاویه تماس الکتروود متخلخل ۲۵/۵ و الکتروود غیر متخلخل ۴۰ می‌باشد.

تحلیل الگوهای پراش پرتو ایکس

به منظور بررسی ساختار کریستالی و فازی مواد تهیه شده از طیف سنجی اشعه ایکس استفاده شد. شکل ۵ طیف XRD مربوط به نمونه بهینه S4 را نشان می‌دهد. مطابق شکل قله‌های ظاهر شده در ۲θ های ۲۶/۵° و ۵۴/۵° مربوط به صفحه‌های بلوری (۰۰۲) و (۰۰۴) ترکیبات کربنی است (JCPDS Card No.00-008-0415). علاوه بر این، پیک‌هایی کم شدت ظاهر شده در مقادیر ۲θ برابر ۴۱/۴°، ۴۳/۶°، ۴۵/۴°، ۵۱/۷°، ۵۵/۹° و ۶۱/۵° به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۱۱۰)، (۱۱۰۲)، (۱۱۱)، (۲۰۱)، (۱۱۲) و (۲۰۲) فاز هگزاگونال سلیسیم در ساختار الکتروود می‌باشد (JCPDS Card No.00-032-0992). همچنین پیک‌های ظاهر شده در ۲θ های ۱۴/۴۱°، ۲۹/۲۱°، ۳۲/۵۱°، ۳۹/۵۱°، ۴۱/۶۱°، ۵۲/۰۱°، ۵۹/۹۱°، ۶۸/۳۱° و ۷۶/۰۱° مربوط به صفحات بلوری (۰۰۲)، (۰۰۴)، (۱۰۰)، (۱۰۳)، (۱۰۵)، (۰۱۸)، (۰۰۸)، (۲۰۰) و (۱۱۶) فاز هگزاگونال مولیبدن سولفید می‌باشد (JCPDS Card No.01-087-2416).

بررسی ترشوندگی بستر استفاده شده

ریخت شناسی سطحی متخلخل و مساحت سطح زیاد بستر استفاده شده نقش بسیار مهمی در بهبود ظرفیت، رفتار الکتروشیمیایی و طول عمر سیستم هیبرید باتری-ابرخازن دارد، به گونه‌ای که هر چه بستر استفاده شده متخلخل باشد، میزان آب‌دوستی و ترشوندگی بستر زیاد می‌شود و در نتیجه گونه‌های زیادی می‌توانند در سطح بستر ذخیره شوند و ظرفیت سیستم افزایش یابد. برای بررسی میزان ترشوندگی بسترهای گوناگون، معمولاً از زاویه تماس یک قطره آب با سطح بستر



شکل ۷ - (a,b) منحنی ولتامتری مربوط به الکترودهای تهیه شده در سرعت روبش ۳۰ mV/s، (c,d) الکترودهای S4 در سرعت روبش‌های گوناگون

که در این رابطه C_{area} ظرفیت ویژه فیلم برحسب (F/g)، m جرم مواد فعال برحسب (g)، v سرعت روبش برحسب (mV/s)، I جریان برحسب (A)، ΔV پنجره پتانسیل منحنی CV برحسب (V) است. مطابق شکل می‌توان مشاهده کرد که منحنی ولتامتری چرخه‌ای الکترودهای S1 دارای شکلی مستطیلی با قله‌های کوچک است که نشان دهنده خاصیت لایه دوگانه الکترودهای مورد نظر می‌باشد. به طوری که منحنی مربوط به الکترودهای S2 دارای مساحت سطح و قله‌های بزرگتری نسبت به الکترودهای S1 می‌باشد که این افزایش ظرفیت و بهبود رفتار الکتروشیمیایی ناشی از وجود نانولوله‌های کربنی عامل دار شده است. همچنین نمودار مربوط به الکترودهای S3 دلیل وجود نانوذرات سلنیوم ظرفیت بیشتری را نسبت به دو الکترودهای قبلی از خود نشان می‌دهد. نهایتاً منحنی مربوط به الکترودهای S4 که دارای ظرفیت و رفتار الکتروشیمیایی بهتری نسبت به سایر الکترودها است که این افزایش ظرفیت ناشی از اثر هم افزایی مولیبدن، سلنیوم و نانولوله‌های کربنی است. به طوری که الکترودهای S1 دارای ظرفیت ۳۵۰ F/g، الکترودهای S2 دارای ظرفیت ۳۹۵ F/g و الکترودهای S3 و S4 به ترتیب دارای ظرفیت ۴۴۰ F/g و ۵۰۳ در سرعت روبش ۳۰ میلی‌ولت بر ثانیه می‌باشند.

بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای تهیه شده

به منظور بررسی عملکرد الکتروشیمیایی الکترودهای ساخته شده از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای^۱ (CV)، شارژ/دشارژ گالوانواستاتیک^۲ (GCD) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۳ (EIS) در یک سیستم سه الکترودی متشکل از الکترودهای کار (الکترودهای تهیه شده)، الکترودهای کمکی (ورقه پلاتین) و الکترودهای مرجع (Ag/AgCl) استفاده گردید و همچنین از دستگاه پتانسیوآستات/گالوانواستات مدل Autolab PGSTAT302N جهت انجام این تست‌ها استفاده شد.

بررسی نتایج ولتامتری چرخه‌ای الکترودهای تهیه شده

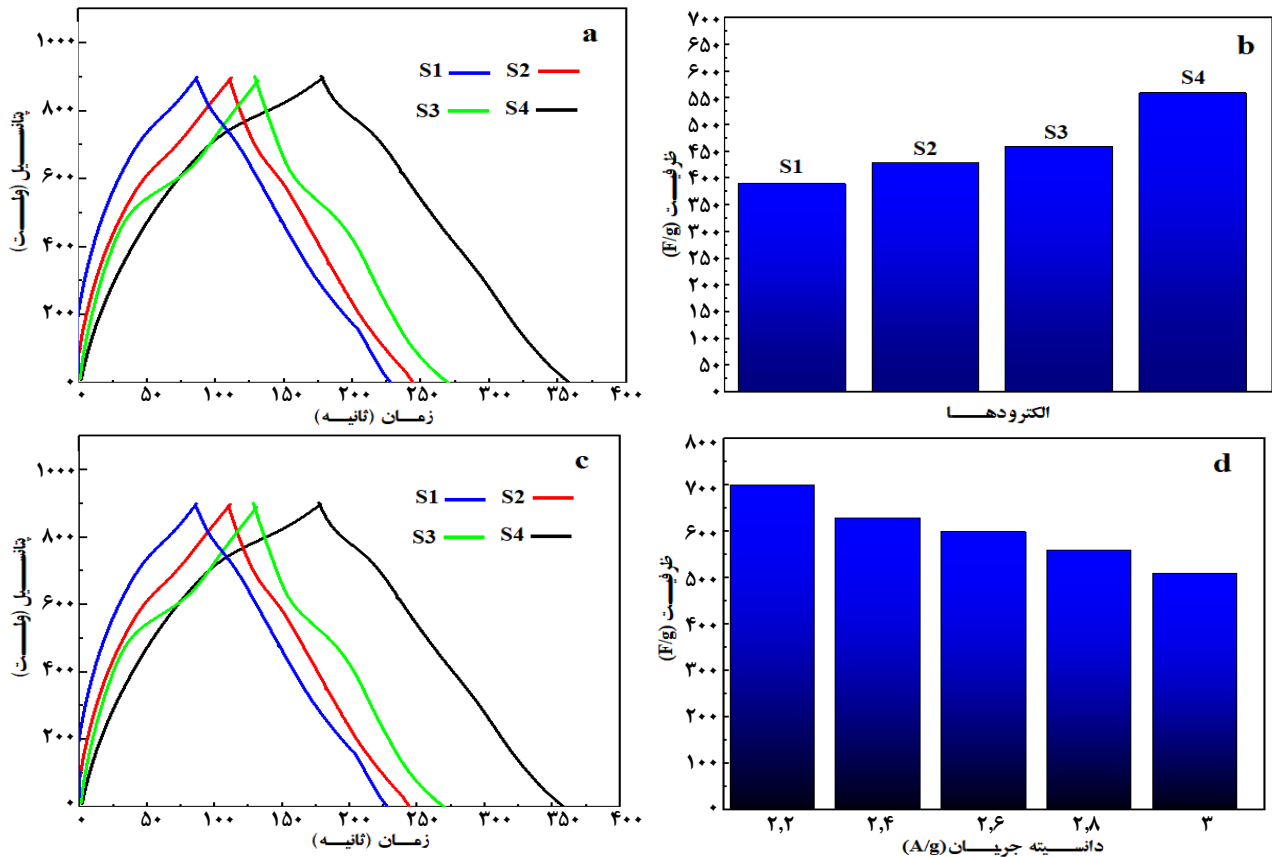
شکل ۷a,b منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای مربوط به الکترودهای S1، S2، S3 و S4 را در سرعت روبش ۳۰ میلی‌ولت بر ثانیه با پنجره پتانسیل ۱/۵ ولت نسبت به الکترودهای مرجع Ag/AgCl در محلول ۱،۰ مولار KOH نشان می‌دهد. مقدار ظرفیت ویژه الکترودهای تهیه شده به مساحت زیر منحنی ولتامتری بستگی دارد و مقدار این ظرفیت از رابطه ۱ بدست می‌آید [۳].

$$C_{area} = \frac{1}{mv(V_b - V_a)} \int_{V_a}^{V_b} i dV \quad (1)$$

(۱) Cyclic voltammetry

(۲) Galvanostatic Charge/Discharge

(۳) Electrochemical Impedance Spectroscopy



شکل ۸ - منحنی کرونیپتانسیومتری مربوط به (a,b) الکترودهای تهیه شده در چگالی جریان ۲/۹ آمپر بر گرم (c,d) الکترودهای تهیه شده در چگالی جریان‌های گوناگون

با ولتاژ کاری ۰/۹ ولت نشان می‌دهد. مطابق شکل می‌توان مشاهده کرد که زمان دشارژ و در نتیجه ظرفیت الکترودهای S4 نسبت به سایر الکترودها بیشتر است. ظرفیت ویژه در روش کرونیپتانسیومتری با استفاده از معادله ۲ محاسبه می‌شود [۳].

$$C_{SP} = (I \times \Delta t) / (\Delta V \times m) \quad (2)$$

که در آن I جریان دشارژ ثابت (آمپر)، m جرم مواد فعال در الکترودهای (گرم) و Δt زمان دشارژ (ثانیه) در پنجره پتانسیل ΔV (ولت) است. ظرفیت ویژه مربوط به الکترودهای S1، S2، S3 و S4 به ترتیب برابر با ۳۹۰، ۴۳۰، ۴۶۰ و ۵۶۰ فاراد بر گرم در چگالی جریان ۲/۹ آمپر بر گرم است که روند افزایش ظرفیت الکترودها با نتایج منحنی‌های CV مطابقت دارد. شکل c,d منحنی‌های شارژ-دشارژ الکترودهای S4 را در چگالی جریان‌های گوناگون نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود تمام نمودارها تقریباً دارای شکلی متقارن و مثلثی می‌باشند که نشان‌دهنده این است که الکترودهای مورد نظر دارای یک فرآیند اکسیداسیون-احیای برگشت‌پذیر مطلوب با بازده کولومبی عالی در چگالی جریان‌های بالا می‌باشد. ظرفیت ویژه الکترودهای S4 بهینه با افزایش چگالی جریان از ۲/۲ به ۳ آمپر بر گرم از ۷۰۰ به ۵۱۰ فاراد بر گرم کاهش می‌یابد که نشان می‌دهد الکترودهای مورد نظر

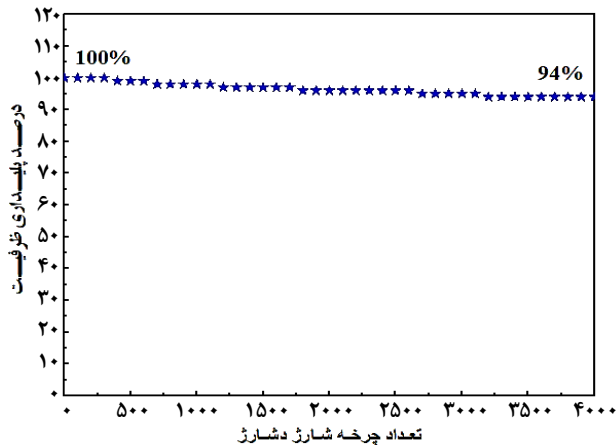
این عملکرد بهتر الکترودهای S4 می‌تواند ناشی از ساختار نانویی منحصر به فردی باشد که در آن نانولوله‌های کربنی به عنوان اسکلت و کانال‌های انتقال الکترون عمل کرده و نانوذرات MoS₂ که دارای رفتار شبه خازنی می‌باشند، به‌طور منظم روی آن‌ها رشد کرده‌اند. این طراحی در واقع منجر به کاهش سد انرژی و کاهش مسیر انتقال الکترون شده و در نهایت منجر به افزایش ظرفیت ذخیره بار می‌شوند. شکل c,d منحنی ولتامتری الکترودهای S4 را در سرعت روبش‌های گوناگون از ۱۰ تا ۴۰ میلی‌ولت بر ثانیه را نشان می‌دهد. ظرفیت الکترودهای مورد نظر در سرعت روبش ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه برابر ۴۵۰ F/g است و وقتی چگالی جریان به ۴۰ میلی‌ولت بر ثانیه می‌رسد مقدار ظرفیت به ۳۰۰ F/g فاراد بر گرم کاهش می‌یابد. مطابق شکل می‌توان مشاهده کرد که شکل ظاهری منحنی‌ها با افزایش سرعت روبش حفظ شده و چگالی جریان منحنی‌ها با افزایش سرعت روبش، افزایش می‌یابد که این رفتار ناشی از عملکرد مطلوب الکترودهای مورد نظر در سرعت روبش‌های گوناگون می‌باشند.

بررسی نتایج کرونیپتانسیومتری الکترودهای تهیه شده

شکل ۸ (a,b) منحنی‌های شارژ/دشارژ گالوانواستاتیک مربوط به الکترودهای S1، S2، S3 و S4 را در چگالی جریان ۲/۹ آمپر بر گرم

جدول ۲ - مقایسه الکتروود سنتز شده با کارهای دیگر

الکتروود	ظرفیت مخصوص	دانشیته جریان	پایداری چرخه‌ای	رفرنس
NiMoO ₄ /AC	۸۰۰ F/g	-	۸۶٪ (۱۰۰۰۰ سیکل)	[۱۸]
MoS ₂ /CNT	۴۰۰ F/g	۱ A	۸۱/۹٪ (۱۰۰۰۰ سیکل)	[۱۹]
CNT@MoS ₂	۸۷ F/g	۱۰ A	-	[۲۰]
MoS ₂ /MoO ₂ @CNT	۲۲۸/۴ F/g	۰/۵ A	-	[۲۱]
VS ₂ /MWCNTs	۱۸۲ F/g	۲ mV/s	۹۵٪ (۱۰۰۰ سیکل)	[۲۲]
VSe ₂ /MWCNTs	۲۳۳/۳ F/g	۲ A	۸۷٪ (۵۰۰۰ سیکل)	[۲۳]
MoS ₂ /SeCNTs@Gr	۷۰۰ F/g	۲/۲ A	۹۴٪ (۴۰۰۰ سیکل)	این کار



شکل ۹ - منحنی پایداری چرخه‌ای مربوط به الکتروود S4 بعد از ۴۰۰۰ چرخه

و یا R_s را نشان می‌دهد. همچنین قطر نیم دایره‌ها نیز در فرکانس میانی مقاومت انتقال بار و یا R_{ct} را نشان می‌دهند. به طوری که هر چقدر مواد مورد استفاده در الکتروود دارای ساختار نانویی با هدایت و مقاومت کمتری باشند میزان قطر نیم دایره کمتر و مقدار مقاومت در برابر انتقال بار و یا R_{ct} کمتر خواهد بود و میزان رسانایی الکتروود افزایش می‌یابد. شکل ۱۰ نمودارهای نایکوئیست مربوط به الکتروودهای S1، S2، S3 و S4 را در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۰/۱ هرتز در محلول پتاسیم هیدروکسید یک مولار در پتانسیل OCP نسبت به الکتروود مرجع $Ag/AgCl$ نشان می‌دهد. مطابق شکل و جدول ۳ می‌توان مشاهده کرد که نمونه S4 دارای مقاومت انتقال بار کمتر و رفتار شبه خازنی بهتری نسبت به بقیه الکتروودها می‌باشد که این عملکرد مطلوب نشان‌دهنده بهبود رسانایی الکتریکی الکتروود S4 نسبت به بقیه الکتروودها می‌باشد که ناشی از مسیر رفت و آمد کوتاه یون‌ها و بارها در ساختار متخلخل و همچنین تماس مؤثر بین MoS_2 و $Se-FMWCNTs$ نسبت داده می‌شود.

نتیجه‌گیری

سیستم‌های هیبرید باتری-ابرخازن ابزارهای ذخیره‌کننده انرژی هستند که می‌توانند به‌طور همزمان چگالی انرژی و توان بالایی را از خود نشان دهند. در این کار الکتروود $MoS_2-SeCNTs@Gr$ به‌عنوان کاتد

با حفظ ۷۳٪ از ظرفیت اولیه خود دارای عملکرد نسبتاً خوبی در چگالی جریان‌های بالا می‌باشد. به طوری که کاهش ظرفیت در چگالی جریان بالاتر ناشی از عدم تطابق افزایش سریع چگالی جریان با نرخ فرآیند فارادی و حرکت الکتروولیت درون منافذ الکتروود است.

پایداری چرخه‌ای الکتروود

پایداری چرخه‌ای به معنای توانایی یک سیستم برای حفظ عملکرد و کارایی خود در طول زمان و در شرایط گوناگون است، بنابراین عملکرد بلندمدت یکی از ویژگی‌های اساسی سیستم‌های ذخیره‌کننده انرژی محسوب می‌شود و به‌عنوان یک فاکتور کلیدی و مهم در بحث تجاری سازی و تولید انبوه سیستم‌های هیبریدی می‌باشد که معمولاً به منظور بررسی پایداری چرخه‌ای از تکنیک‌های سیکل‌ولتامتری و یا کروئوپتانسیومتری در سرعت اسکن‌های گوناگون و یا دانشیته جریان‌های گوناگون با تعداد چرخه‌های متوالی و بیشتر استفاده می‌شود و میزان ظرفیت و عملکرد سیستم بعد از چرخه‌های گوناگون مورد مطالعه و بررسی قرار می‌گیرد. شکل ۹ پایداری چرخه‌ای الکتروود بهینه S4 را با استفاده از روش کروئوپتانسیومتری در محلول پتاسیم هیدروکسید یک مولار در چگالی جریان ۴ آمپر بر گرم نشان می‌دهد. مطابق شکل می‌توان مشاهده کرد که الکتروود مورد نظر توانسته ۹۴ درصد از ظرفیت اولیه‌اش را بعد از ۴۰۰۰ چرخه‌ی کاری حفظ کند که این عملکرد مناسب نشان‌دهنده پایداری فوق‌العاده و عدم تخریب مواد فعال الکتروودی می‌باشد. همچنین عملکرد الکتروشیمیایی الکتروود سنتز شده با کارهای مشابه نیز طبق جدول ۲ مقایسه گردید که نشان می‌دهد الکتروود مورد نظر دارای عملکرد مطلوبی در مقایسه با سایر الکتروودها می‌باشد.

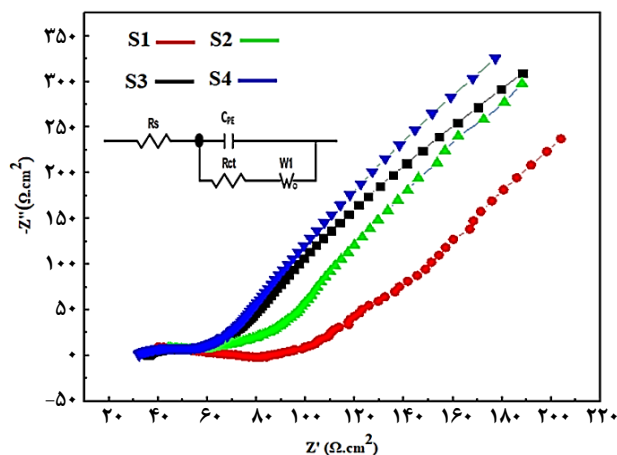
طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) الکتروودهای تهیه شده

برای درک بهتر عملکرد الکتروشیمیایی الکتروودهای ساخته شده از تکنیک امپدانس الکتروشیمیایی استفاده گردید. در تکنیک امپدانس الکتروشیمیایی منحنی‌های نایکوئیست معمولاً از دو قسمت تشکیل شده‌اند که شامل یک نیم دایره در فرکانس‌های بالا و یک خط عمودی در فرکانس‌های پایین می‌باشد. همچنین محل قطع کردن منحنی نایکوئیست در فرکانس‌های بالا، میزان مقاومت الکتروولیت

سیستم هیبرید باتری-ابرخازن ساخته شد. در واقع در این کار ابتدا ورقه گرافیت به‌عنوان بستر انتخاب گردید و سپس به‌منظور ایجاد تخلخل و افزایش مساحت سطح آن و همچنین جهت ایجاد چسبندگی بهتر بین مواد فعال و بستر، ورقه گرافیت در محلول اسیدنیتریک و اسیدسولفوریک قرار داده شد تا به‌طور همزمان متخلخل و عامل‌دار گردید و سپس مواد فعال تهیه شده به روش دراپ بر روی آن ترسیب شدند. به‌منظور تهیه کامپوزیت مواد فعال، ابتدا نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار گردید و سپس جهت بهبود هدایت و ظرفیت آن، نانوذرات سلنیوم به ساختار آن‌ها دوپ شد و در نهایت نانوذرات مولیبدن سولفید با استفاده از روش هیدروترمال روی ماده مورد نظر ترسیب گردید. رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای تهیه شده با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای، کروئوپتانسیومتری و امپدانس الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج الکتروشیمیایی نشان داد که الکترودهای S4 دارای عملکرد بهتری نسبت به الکترودهای S1، S2 و S3 است به‌طوری که توانست ظرفیت ویژه ۵۶۰ F/g را در چگالی جریان ۲/۹ A/g از خود نشان دهد و بعد از ۴۰۰۰ چرخه ۹۴ درصد از ظرفیت اولیه‌اش را حفظ کند.

جدول ۳- مقایسه مقاومت انتقال بار و مقاومت الکترولیت برای الکترودهای گوناگون

الکتروده	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)
S1	۳۴/۱	۴۴/۳
S2	۳۵	۳۹/۲
S3	۳۴/۴	۳۰/۱
S4	۳۱/۲	۲۹/۴



شکل ۱۰ - نمودارهای نایکوئیست به همراه مدار معادل مربوط به الکترودهای S1، S2، S3 و S4

مراجع

- [1] Xing F., Bi Z., Su F., Liu F., Wu Z.S., **Unraveling the Design Principles of Battery-Supercapacitor Hybrid Devices: From Fundamental Mechanisms to Microstructure Engineering and Challenging Perspectives**, *Adv. Energy Mater.*, **12**: 2200594 (2022).
- [2] Mohammed A.S., At Naw S.M., Salau A.O., Eneh J.N., **Review of Optimal Sizing and Power Management Strategies for Fuel Cell/Battery/Super Capacitor Hybrid Electric Vehicles**, *Energy Rep.*, **9**: 2213-2228 (2023).
- [3] Aydisheh H.M., Momeni M.M., **Photoelectrodes Based on Selenium-Polypyrrole-Vanadium Pentoxide Nanowire Films for High-Performance Lightweight Symmetric Photo-Supercapacitors: A Flexible Photo-Rechargeable Electrical Energy Storage Device**, *Electrochim. Acta*, **467**:143066 (2023).
- [4] Shi J., Xu B., Shen Y., Wu J., **Energy Management Strategy for Battery/Supercapacitor Hybrid Electric City Bus Based on Driving Pattern Recognition**, *Energy*, **243**: 122752 (2022).
- [5] Man Yu., Qiang Yu., Meiyong Li., **Joint Estimation for Battery Capacity and the State of Charge Based on Variable Time Scale**, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **40(6)**: 1943-1959 (2021).

[۶] تارقلی، احسان، موسوی خوشدل، سید مرتضی، رحمانی فر، محمدصافی، تأثیر نقص‌های ساختاری در گرافن عامل‌دار شده با گروه عاملی COOH- در کارایی ابرخازن پایه گرافنی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۵(۳)**: ۳۳ تا ۴۲ (۱۳۹۵).

- [۷] معلی، علی، نوعی، مازیار، خضعلی، فریدون، مالکی، افسانه، اثر میدان الکتریکی بر عملکرد باتری یون سدیم بر مبنای آند بور - نیتريد با استفاده از نظریه تابع چگالی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۰(۳):** ۱۲۱ تا ۱۲۸ (۱۴۰۰).
- [۸] فرجی، مسعود، رزمی، یوسف، فیلم پالادیم - نانو لوله های کربنی - گرافیت - پلی وینیل کلراید انعطاف پذیر برای کاربرد به عنوان الکتروکاتالیست مناسب در احیای اکسیژن در پیل سوختی میکروبی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۲(۲):** ۵۵ تا ۶۴ (۱۴۰۲).
- [9] Su F., Qin J., Das P., Zhou F., Wu Z. S., *A High-Performance Rocking-Chair Lithium-Ion Battery-Supercapacitor Hybrid Device Boosted by Doubly Matched Capacity and Kinetics of the Faradaic Electrodes*, *Energy Environ*, **14**: 2269-2277 (2021).
- [10] Kalantari K., Asgari E., *Synthesis of ZnO-ZnS Nanocomposite and its Application in Photocatalytic Degradation of Direct Red 80 Dye*, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **22**: 98-109 (2023).
- [11] Rahman M.M., *A Comprehensive Review on Perovskite Solar Cells Integrated Photosupercapacitors and Perovskites-Based Electrochemical Supercapacitors*, *Chem. Rec*, **24**: e202300183 (2024).
- [12] Sriresh G., Samson Nesaraj A., *Wet Chemical Synthesis of Graphene Containing Co / Mn Codoped NiONanocrystalline Materials: Efficient Electrode for Electrochemical Supercapacitors*, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **40(5)**: 1406-1413 (2021).
- [13] Mohammad Alipour F., Babazadeh M., Vessally E., Hosseinian A., *A Computational Study on the Some Small Graphene-Like Nanostructures as the Anodes in Na-Ion Batteries*, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **40(3)**: 691-703 (2021).
- [14] Ahmed D.S., Haider A.J., Mohammad M.R., *Comparison of Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Treated by Olive Oil and Nitric Acid and their Characterization*, *Energy Procedia*, **36**: 1111-1118 (2013).
- [15] Hoa L.T.M., *Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Functionalized by a Mixture of HNO₃/H₂SO₄*, *Diam. Relat. Mater*, **89**: 43-51 (2018).
- [16] Upadhyay A.N., Tiwari R.S., Singh K., *Optical and Electrical Properties of Carbon Nanotube-Containing Se₈₅Te₁₀Ag₅ Glassy Composites*, *Phil. Mag*, **96**: 576-583 (2016).
- [17] Thirupathi B., Pongen Y.L., Kaveriyappan G.R., Dara P.K., Rathinasamy, S., Vinayagam, S., Sundaram T., Hyun B.K., Durairaj T., Sekar S.K.R., *Padina Boergesenii Mediated Synthesis of Se-ZnO Bimetallic Nanoparticles for Effective Anticancer Activity*, *Front. microbiol*, **15**: 1358467 (2024).
- [18] Peng S., Li L., Wu H.B., Madhavi S., Lou X.W., *Controlled Growth of NiMoO₄ Nanosheet and Nanorod Arrays on Various Conductive Substrates as Advanced Electrodes for Asymmetric Supercapacitors*, *Adv. Energy Mater*, **5**: 1401172 (2015).
- [19] Chen X., Ding J., Jiang J., Zhuang G., Zhang Z., Yang P., *Preparation of a MoS₂/Carbon Nanotube Composite as an Electrode Material for High-Performance Supercapacitors*, *RSC Adv*, **8**: 29488-29494 (2018).

- [20] Chen P.S., Hu Y., Li S.Y., Mazurkiewicz-Pawlicka M., Małolepszy A., [Preparation of a MoS₂/Carbon Nanotube Nanocomposite by Hydrothermal Method for Supercapacitor](#), *Int. J. Electrochem. Sci*, **19**: 100523 (2024).
- [21] Tian Y., Du H., Zhang M., Zheng Y., Guo Q., Zhang H., Luo J., Zhang X., [Microwave Synthesis of MoS₂/MoO₂@CNT Nanocomposites with Excellent Cycling Stability for Supercapacitor Electrodes](#), *J. Mater. Chem. C*, **7**: 9545-9555 (2019).
- [22] Pandit B., Karade S.S., Sankapal B.R., [Hexagonal VS₂ Anchored MWCNTs: First Approach to Design Flexible Solid-State Symmetric Supercapacitor Device](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**: 44880-44891 (2017).
- [23] KA S.R., Shajahan A.S., Chakraborty B., Rout C.S., [The Role of Carbon Nanotubes in Enhanced Charge Storage Performance of VSe₂: Experimental and Theoretical Insight from DFT Simulations](#), *RSC Adv*, **10**: 31712-31719 (2020).