

ساخت ابرخازن با استفاده از نانو کامپوزیت‌های نیکل - کبالت/ پلی پیرول

سید حبیب کاظمی*⁺، فرزاد روحی

دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی در علوم پایه زنجان، زنجان، ایران

سید حجت الله کاظمی

گروه تجزیه های دستگاهی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

محمدعلی کیانی

پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش نانو کامپوزیت های میکرو کروی پلی پیرول و نیکل کبالت اکسید قاصدک شکل به روش هیدروترمال بر روی بستر فوم نیکل سنتز شد و به عنوان ماده الکترودی در ابرخازن ها مورد استفاده قرار گرفت. ریخت شناسی، ساختار و ترکیب نانو کامپوزیت تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. همچنین کارایی الکتروشیمیایی الکتروکود نیکل کبالت اکسید/ پلی پیرول/ فوم نیکل، با روش های ولتامتری چرخه ای، شارژ- دشارژ گالوانواستاتیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مطالعه شد. الکتروکود تهیه شده ظرفیت بالای ۲۳۴۲ F/g در دانسیته جریان ۲/۳۳ Ag و پایداری چرخه ای خوب ۷۹ درصد بعد از ۲۵۰۰ چرخه را در سامانه ی سه الکترودی از خود نشان داد. همچنین برای بررسی رفتار واقعی الکتروکود تهیه شده، یک سامانه دو الکترودی متشکل از الکتروکود مثبت (نیکل کبالت اکسید/ پلی پیرول/ نیکل فوم) و الکتروکود منفی (گرافن کاهش یافته/ نیکل فوم) و یک جدا کننده ی سلولوزی ساخته شد. سامانه ی ساخته شده ظرفیت بالای ۱۸۶ F/g در دانسیته جریان ۱۸ F/g به همراه پایداری چرخه ای ۸۰ درصد پس از ۱۵۰۰ چرخه را از خود نشان داد. نتیجه های به دست آمده الکتروکود تهیه شده را کاندید مناسبی برای ساخت ابرخازن با کارایی بالا معرفی می کند.

واژه های کلیدی: ابرخازن؛ نیکل کبالت اکسید؛ پلی پیرول؛ هیدروترمال.

KEYWORDS: Supercapacitor; Nickel-Cobalt oxide; Polypyrrol; Hydrothermal.

مقدمه

مشکل های زیادی را به همراه دارد که از جمله ی آن ها می توان به پایان پذیر بودن این منابع با توجه به آهنگ مصرف کنونی،

امروزه منبع اصلی تأمین انرژی بیش تر جامعه های بشری، استفاده از سوخت های فسیلی می باشد. مصرف سوخت های فسیلی

+E-mail: habibkazemi@iasbs.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

است. یکی از راه کارهای مؤثر در این زمینه ترکیب این پلیمر با مواد کربنی یا فلزهای واسطه می‌باشد. در این حالت فلزها و یا مواد کربنی مانند اسکلت یک ساختمان باعث بهبود پایداری و افزایش رسانایی در پلیمر پلی پایرول شده که هر دو نقص سیکل پذیری و توانایی سرعت پایین آن را بهبود می دهند [۶-۴]. در میان فلزهای واسطه، اکسیدهای کبالت و نیکل به علت رسانای خوب و واکنش الکتروشیمیایی سریع و برگشت پذیر بسیار مورد توجه بوده و کاربرد بسیاری در این زمینه پیدا کرده‌اند همچنین ترکیب و یا مخلوط این دو اکسید از خود ویژگی‌های ابرخازنی به مراتب بالاتر از هر یک از این اکسیدهای فلزی به تنهایی دارد [۹-۷]. که در سال های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از دیگر پارامترهای مؤثر در بهبود ویژگی‌های ابرخازنی، مهندسی و مدیریت ساختار و ریخت شناسی مواد به کار برده رفته در ساخت ابرخازن ها می باشد این روند باید به گونه ای باشد که افزون بر افزایش سطح به ویژه سطح فعال الکتروشیمیایی باعث بهبود و تسریع دسترسی الکتروولیت به سایت‌های فعال الکتروشیمیایی و در نتیجه افزایش سرعت واکنش الکتروشیمیایی شود. ساختارهای سه بعدی و متخلخل یکی از ساختارهای بسیار مناسب در این زمینه می باشند به گونه ای که تلاش های تازه همه در راستای مدیریت فرایند سنتز به سمت تشکیل این ساختار ها می باشد [۱۱، ۱۰، ۷]. بررسی‌ها و مطالعه‌های نوین در این زمینه نشان دهنده این مطلب است که پلیمرهای رسانا و مواد ترکیبی شامل آن‌ها از قابلیت خوبی برای تشکیل ساختار های سه بعدی و متخلخل را دارند [۱۴، ۱۲، ۸]. یکی از مواد ترکیبی که در چند سال اخیر مورد توجه قرار گرفته کامپوزیت پلیمر پلی پایرول با ترکیب اسپیتل نیکل کبالت (NiCO_2O_4) می باشد. در این زمینه جینگ و همکاران کامپوزیت نیکل کبالت / پلی‌پیرول را بر روی سطح نیکل فوم به صورت چندین مرحله پشت سر هم سنتز کردند و اثبات کردند که این ترکیب ویژگی‌های بهتر خازنی نسبت به هر دو مواد به تنهایی را دارند منتهی این الکتروود در سامانه‌های دو الکتروودی مورد بررسی قرار نگرفت [۱۵]. پس از آن کونگ و همکاران با سنتز این ترکیب بر روی سطح پارچه کربنی افزون بر استفاده این الکتروود در سامانه‌های دو الکتروودی موفق به ایجاد ظرفیت بالاتر از ۱۹۰۰ فاراد بر گرم در جریان ۳ آمپر بر گرم در سامانه‌ی سه الکتروودی شدند [۱۶، ۱۴]. در این زمینه گروه‌های گوناگونی برای افزایش ظرفیت این کامپوزیت در سامانه‌های سه و دو الکتروودی تلاش کردند [۱۹ - ۱۷] به عنوان نمونه، گروه هونگ کو و همکاران موفق شدند ظرفیت خازنی دو الکتروودی ۱۱۸ فاراد بر گرم

مشکل‌های آلودگی‌های محیط زیست مانند افزایش تولید گازهای گلخانه‌ای و همچنین افزایش قیمت جهانی این منابع اشاره کرد. این امر باعث شده تا کشورهای جهان برای استفاده از منابع و انرژی‌های تجدیدپذیر، برنامه‌ریزی‌های گسترده‌ای را در نظر داشته باشند [۳-۱]. در این میان استفاده و جایگزینی انرژی الکتروشیمیایی با سوخت‌های فسیلی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در میان این انرژی‌های جایگزین، سامانه‌های ذخیره کننده و مبدل انرژی الکتروشیمیایی که شامل باتری‌ها، خازن‌ها^(۱)، ابرخازن‌ها و پیل‌های سوختی^(۲) می‌باشند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. از بین همه وسیله‌های ذخیره‌ی انرژی ابرخازن‌های الکتروشیمیایی به دلیل مکانیسم ذخیره‌ی بار یگانه، دارای دانسیته‌ی توان بالاتری نسبت به باتری‌ها و پیل‌های سوختی و دانسیته‌ی انرژی بیش‌تری از خازن‌های معمولی می‌باشند [۴]. بر حسب مکانیسم ذخیره انرژی ابرخازن‌ها می‌توان به سه گروه تقسیم کرد: (۱) ابرخازن‌های لایه دوگانه‌ی الکترونیکی (غیر فارادایی) (۲) ابرخازن‌های فارادایی، (۳) ابرخازن‌های هیبریدی. مکانیسم ذخیره انرژی در گروه اول بر اساس جدایی بار به وسیله نیروی الکترواستاتیک در فصل مشترک بین محلول و الکتروولیت (که منجر به تشکیل لایه‌ی دوگانه‌ی الکترونیکی می‌شود) می باشد. ولی در گروه دوم برخلاف مکانیسم گروه اول، انتقال بار و در نتیجه ذخیره آن از طریق یک واکنش الکتروشیمیایی سریع و برگشت‌پذیر بر روی سطح الکتروود اتفاق می افتد. در گروه سوم ترکیبی از فرایندهای فارادایی و غیر فارادایی را برای ذخیره‌ی انرژی به کار می‌رود. در واقع این نوع ابرخازن‌ها از نظر دانسیته‌ی انرژی بهتر از ابرخازن‌های لایه دوگانه‌ی الکترونیکی و از نظر دانسیته‌ی توان و پایداری چرخه‌ای بهتر از ابرخازن‌های فارادایی می‌باشد. در این ابرخازن‌ها، مواد الکتروودی ترکیبی از سوبسترای کربنی و اکسید فلزهای واسطه یا پلیمرهای هادی می‌باشند [۵-۳]. در میان مواد ترکیبی به کار رفته در گروه سوم، مواد ترکیبی با پلیمرهای رسانا به خاطر بروز ویژگی‌های خازنی بسیار خوب در سال‌های اخیر مورد توجه و بررسی بسیار قرار گرفته است. پلی پایرول یکی از پلیمرهای رسانا است که به خاطر ویژگی‌هایی همچون رسانایی بالا ($10-100 \text{ S/m}$) انعطاف پذیری و مقاومت گرمایی خوب، پایداری و غیرسمی بودن، قیمت پایین، سنتز آسان و جریان خازنی بالا در ساخت ابرخازن‌های الکتروشیمیایی کاربرد زیادی پیدا کرده است. ولی به خاطر سیکل پذیری و توانایی سرعت پایین آن تلاش‌ها و راهکارهای زیادی برای بهبود ویژگی‌های خازنی آن در حال انجام

(۱) Capacitor

(۲) Fuel cells

(محلول A). در مرحله‌ی بعد ۰/۸۱۹ گرم از آمونیوم پرسولفات در ۱۰۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۱ مولار به کمک فراصوت حل شد (محلول B) و در حمام یخ قرار گرفت تا با محلول A هم‌دم شود. در مرحله‌ی بعدی محلول B به آرامی به محلول A که به آرامی هم‌زده می‌شود افزوده شد سرانجام مخلوط به دست آمده به مدت ۳ ساعت در همان شرایط نگهداری شد تا محلول به آرامی به رنگ سبز تیره درآمده و رسوب تشکیل شود. رسوب به دست آمده چندین بار با مقدارهای زیادی آب مقطر و متانول شستشو و در دردمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

روش سنتز اسپینل نیکل کبالت اکسید (NiCo₂O₄)

نیکل کبالت اکسید به کمک روش هیدروترمال سنتز شد. برای این منظور مخلوطی از ۰/۸۷۳ گرم نیکل نیترات شش‌آبه، ۱/۷۴۲ گرم کبالت نیترات شش‌آبه و ۲/۱۶۱۵ گرم اوره را در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی تهیه شد و در ظرف هیدروترمال در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت قرار داده شد. پس از سرد شدن ظرف هیدروترمال، رسوب به دست آمده صاف و چندین بار با آب یون‌زدایی شستشو داده شد و در دمای محیط خشک شد سپس رسوب به دست آمده در کوره با دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت قرار داده شد. تا فرایند تشکیل نیکل کبالت اکسید کامل شود.

روش تهیه‌ی الکتروکود نیکل کبالت اکسید / پلی‌پیرول / نیکل فوم

نخست نیکل فوم در ابعاد ۱×۱ برش داده شد پس از آن الکتروکود به وسیله هیدروکلریک اسید ۱ مولار، اتانول، استون و سرانجام با آب مقطر با استفاده از دستگاه فراصوت به مدت ۵ دقیقه شستشو داده شد. سپس ۵ میلی‌گرم پلی‌پیرول و ۱۵ میلی‌گرم نیکل کبالت اکسید در ۴۵ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی مخلوط شده و به همراه دو الکتروکود شستشو داده شده نیکل فوم در ظرف هیدروترمال با دمای ۱۴۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. پس از سرد شدن ظرف هیدروترمال، الکتروکودها و رسوب به دست آمده با آب یون‌زدایی شده شستشو و در دمای ۶۵ درجه سلسیوس خشک شدند.

روش تهیه‌ی الکتروکود گرافن کاهش یافته / نیکل فوم

نخست ۹ میلی‌گرم از گرافن اکسید سنتز شده به روش هامر [۲۰] در ۳ میلی‌لیتر آب مقطر به کمک فراصوت پراکنده شد. سپس بر روی سطح فوم نیکل به کمک اسپری پوشش داده شد. پس از آن، الکتروکود در دمای ۹۰ درجه سلسیوس خشک شد.

در جریان ۱ آمپر بر گرم را ارایه نمایند [۱۶]. با توجه به مطالب بالا، در این پژوهش با ساخت مخلوط نانوکامپوزیت پلی‌پیرول / نیکل کبالت اکسید گل و قاصدکی شکل، برای بهبود ویژگی‌های ابرخازنی پلی‌پیرول تلاش شد. در این مطالعه، ریخت شناسی و ساختار نانوکامپوزیت تهیه شده با استفاده از روش‌های گوناگون مورد بررسی قرار گرفت. همچنین کارایی الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت بر روی بستر فوم نیکل، با روش‌های ولتامتری چرخه‌ای، شارژ-دشارژ گالوانواستاتیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مطالعه شد. از سویی برای بررسی رفتار واقعی، یک سامانه‌ی دو الکتروکود غیر متقارن با استفاده از این نانوکامپوزیت ساخته شد. نتیجه‌های به دست آمده نشان دهنده مؤثر بودن ترکیب این کامپوزیت و همچنین ساختار تشکیل شده سه بعدی و متخلخل آن در بهبود ویژگی‌های ابرخازنی پلی‌پیرول می‌باشد. به گونه‌ای که تشکیل مستقیم این ساختار متخلخل بر روی بستر الکتروکود نیکل فوم افزون بر افزایش رسانایی الکتروکود (از طریق حذف مواد پرکننده و جسبند) به علت متخلخل بودن و در نتیجه بالا بودن سطح ویژه باعث افزایش ظرفیت خازنی در سامانه‌های سه و دو الکتروکود شده است. ظرفیت‌های به دست آمده در این پژوهش در دو سامانه‌ی دو و سه الکتروکود بالاتر از ظرفیت‌های گزارش شده در مقاله‌های پیشین می‌باشند.

بخش تجربی

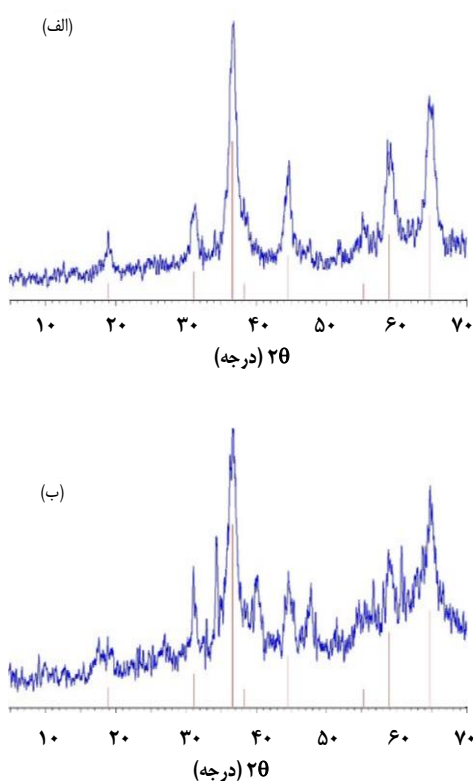
مواد و روش‌ها

مواد

همه مواد مورد استفاده خلوص بالای داشته و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. فوم نیکل، نمک نیکل نیترات شش‌آبه و آمونیوم پرسولفات، نمک کبالت نیترات شش‌آبه، پیرول، هیدروکلریک اکسید، پتاسیم هیدروکسید و اوره از شرکت مرک و آلدریچ خریداری شدند. همچنین از آب یون‌زدایی برای تهیه همه محلول‌های آبی استفاده شد.

روش سنتز پلی‌پیرول

پلی‌پیرول به وسیله روش پلیمریزاسیون اکسایشی شیمیایی به وسیله‌ی مونومرهای پیرول و آمونیوم پرسولفات به عنوان عامل اکسند سنتز شد. نخست ۱/۰۸ میلی‌لیتر از مونومرهای پیرول در ۱۰۰ میلی‌لیتر از هیدروکلریک اسید ۱ مولار حل شده و سپس در درون حمام یخ قرار داده شد و به وسیله‌ی مگنت هم‌زده شد



شکل ۱- طیف سنج پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به الف) نیکل کبالت اکسید و ب) نیکل کبالت اکسید/ پلی-پیروول.

بلوری مواد سنتز شده از پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. همان‌گونه که در شکل الف دیده می‌شود، پیک های موجود در زاویه های 2θ ی ۱۸٫۷۵، ۳۱٫۲۷، ۳۶٫۲۶، ۳۵٫۱۹، ۴۴٫۵۹ و ۶۵٫۲۳ درجه همگی نشان دهنده تشکیل ساختار مکعبی NiCo_2O_4 می‌باشند (مطابق با کارت استاندارد به شماره ۰۷۸۱-۲۰) [۱۷-۱۵]. همچنین با دیدن و مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس کامپوزیت نیکل کبالت اکسید/ پلی پیروول (NiCo_2O_4 -PPY/NF) شباهت بسیار زیادی با الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب نیکل کبالت اکسید دیده می‌شود که نشان دهنده ساختار بدون شکل و آمورف پلی پیروول می‌باشد این مطلب در بسیاری از مقاله‌ها و مطالعه‌های انجام شده بر روی پراش پرتو ایکس پلی پیروول ذکر شده است [۱۲].

برای بررسی ریخت شناسی مواد سنتز شده بر روی سطح نیکل فوم از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. شکل ۲ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی پلی پیروول، نیکل کبالت اکسید و کامپوزیت نیکل کبالت اکسید/ پلی پیروول بر روی سطح نیکل فوم

تجهیزها و مشخصه یابی مواد

بررسی‌های ریخت شناسی و ساختار مواد سنتز شده با استفاده از دستگاه های پراش پرتو ایکس (XRD) مدل (D8 advance BRUCKER)، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (TESCAN VEGA3) مجهز به سامانه‌ی آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) انجام شد. همچنین آنالیز طیف سنجی فرسرخ به منظور شناسایی گروه‌های عاملی توسط (FT-IR) مدل TENSOR22 مورد مطالعه قرار گرفت. میزان سطح مواد سنتز شده با استفاده از دستگاه آنالیز جذب و واجذب نیتروژن (Belsorp/BELMAX) اندازه گیری شد.

بررسی‌های الکتروشیمیایی

همه بررسی‌های الکتروشیمیایی شامل ولتامتری چرخه‌ای، شارژ-دشارژ گالوانواستاتیک و امپدانس الکتروشیمیایی در سامانه سه و دو الکترودی توسط دو دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات میکرواتولب مدل PGSTAT 101 ساخت کشور هلند و دستگاه Zahner/ Zennium با قابلیت انجام آنالیز امپدانس الکتروشیمیایی و ولتامتری چرخه‌ای ساخت کشور آلمان انجام شد. سامانه‌ی سه الکترودی شامل الکترود مرجع (Ag|AgCl)، الکترود کار (کامپوزیت سنتز شده بر روی نیکل فوم) و الکترود پلاتینی به عنوان الکترود کمکی در محلول ۳ مولار پتاسیم هیدروکسید (الکترولیت) بود. سامانه‌ی دو الکترودی دارای دو الکترود مثبت و منفی بوده که توسط یک جدا کننده‌ی خیس شده با الکترولیت (پتاسیم هیدروکسید ۳ مولار) از هم جدا می‌شدند. هر الکترود شامل یک جمع کننده‌ی جریان بوده که روی آن مواد الکترودی قرار می‌گرفت. سامانه‌ی دو الکترودی نامتقارن بوده و در آن الکترود نیکل کبالت اکسید/ پلی پیروول / نیکل فوم به عنوان الکترود مثبت و الکترود گرافن کاهش یافته/ نیکل فوم به عنوان الکترود منفی می‌باشند هر دو الکترود از نظر اندازه یکسان بودند (۱×۱ سانتی متر مربع) و توسط یک کاغذ سلولزی از یکدیگر جدا شده بودند. همه مرحله‌های مطالعه‌های الکتروشیمیایی در دمای آزمایشگاه انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

مشخصه یابی مواد سنتز شده

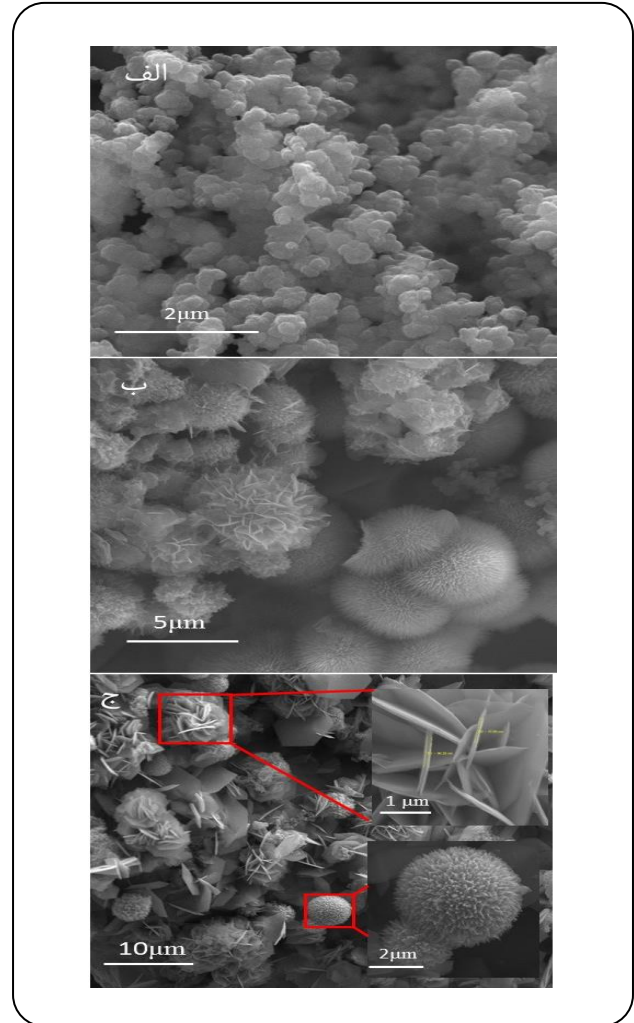
هریک از مواد شامل پلی پیروول، اکسیدهای نیکل کبالت و سرانجام کامپوزیت آن‌ها یعنی نیکل کبالت اکسید/ پلی پیروول با روش‌های گوناگون مشخصه‌یابی شدند. به منظور بررسی ساختار

اسکلت و شکل دهنده را بازی می‌کنند.

برای بررسی بیشتر ساختار مواد سنتز شده و اطمینان از تشکیل موفق پلی‌پیروول (با توجه به نبود امکان اثبات ساختار آن توسط آنالیز پراش پرتو ایکس) از آنالیز طیف سنجی فروسرخ (FT-IR) استفاده شد. شکل ۳ الف طیف فروسرخ پلی‌پیروول را نشان می‌دهد نوار جذبی دیده شده در ناحیه 3415 cm^{-1} به دلیل ارتعاش‌های کششی آمین نوع دوم می‌باشد، هم‌چنین نوارهای 1089.44 cm^{-1} ، 1310.45 cm^{-1} ، 1458.47 cm^{-1} ، 1174.66 cm^{-1} به دلیل وجود ارتعاش‌های کششی مربوط به پیوند C-N می‌باشند. نوارهای موجود در ناحیه‌های 905.85 cm^{-1} ، 1626.69 cm^{-1} به دلیل ارتعاش‌های درون صفحه‌ای پیوند C=C در حلقه پلی‌پیروول بوده و نوارهای جذبی در ناحیه 1044.61 cm^{-1} ، 1546.69 cm^{-1} به دلیل ارتعاش‌های پیوند C-H و حلقه پیروولی می‌باشند همگی این مشاهده‌ها نشان از تشکیل موفق پلی‌پیروول را می‌دهد. شکل ۳ ب طیف فروسرخ نیکل کبالت اکسید را نشان می‌دهد، نوارهای جذبی 514.90 cm^{-1} ، 617.65 cm^{-1} و 1400.70 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن NiO و CoO می‌باشند و نوار 3412.44 cm^{-1} به دلیل وجود گروه‌های OH در سطح می‌باشد. با مشاهده طیف فروسرخ کامپوزیت نیکل کبالت اکسید/پلی‌پیروول (شکل ۳ ج) به خوبی نوارهای جذبی مربوط به ترکیب نیکل کبالت اکسید (792.85 cm^{-1} ، 519.21 cm^{-1} و 1607.11 cm^{-1}) و برخی از پیک‌های مربوط به پلی‌پیروول (3411.21 cm^{-1}) را دید (توجه شود به خاطر برهم کنش بین نیکل کبالت اکسید و پلی‌پیروول برخی از پیک‌های پلی‌پیروول جابه‌جا، پهن یا دیده نمی‌شوند) [۱۵، ۲۱]. این مشاهده خود بار دیگر اثبات کننده تشکیل موفق کامپوزیت نیکل کبالت اکسید/پلی‌پیروول و حضور هر دو ترکیب نیکل کبالت اکسید و پلی‌پیروول در کنار یک‌دیگر می‌باشد [۱۵، ۲۱].

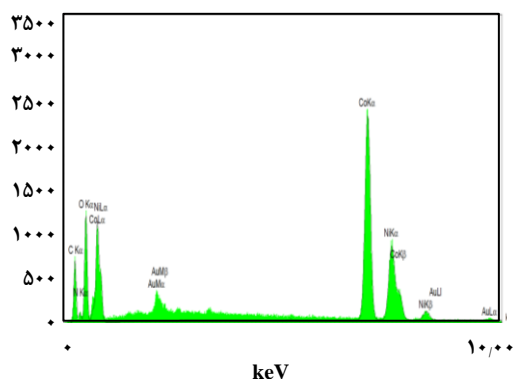
به منظور اثبات حضور تمامی عناصر سازنده در کامپوزیت نیکل کبالت اکسید/پلی‌پیروول از آنالیز نقطه‌ای پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) استفاده شد. همان‌گونه که در شکل ۴ دیده می‌شود وجود عناصر نیکل، کبالت و اکسیژن اثبات کننده حضور ترکیب نیکل کبالت اکسید و هم‌چنین وجود عناصر کربن و نیتروژن دلیلی برای اثبات وجود پلی‌پیروول در ساختار نانو کامپوزیت می‌باشند.

میزان سطح هر سه ترکیب سنتز شده با استفاده از روش تخلخل سنجی با جذب/واجذب گاز نیتروژن به‌دست آمد (شکل در مقاله آورده نشده است). میزان سطح به‌دست آمده برای ترکیب پلی‌پیروول،

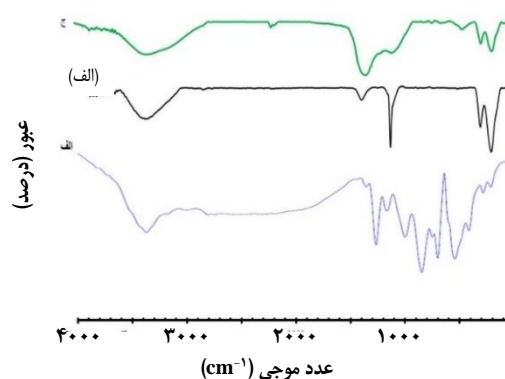


شکل ۲- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به (الف) پلی‌پیروول (ب) نیکل کبالت اکسید (ج) کامپوزیت نیکل کبالت اکسید / پلی‌پیروول.

نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۲ الف دیده می‌شود ریخت شناسی پلی‌پیروول به صورت ذره‌های به تقریب کروی شکل توپر می‌باشد از سویی ریخت شناسی ترکیب نیکل کبالت اکسید به صورت مخلوط ذره‌های کروی در اندازه میکرون می‌باشد که این کره‌ها از صفحه‌های با ضخامت نانومتری و چینش گل شکل و یا از مخروط‌های با ضخامت نانومتری به شکل کلی قاصدک تشکیل شده‌اند (شکل ۲ ب) که شکل‌های بسیار جالبی از مواد متخلخل سه بعدی را به وجود آورده‌اند. با وارد شدن ترکیب اکسید نیکل کبالت به ساختار پلی‌پیروول ریخت شناسی پلی‌پیروول به طور کامل تغییر کرده و تقریباً به شکل ساختار نیکل کبالت اکسید تبدیل شده (شکل ۲ ج). این مشاهده تأیید کننده این مطلب است که ترکیب‌های اکسید فلزی با وارد شدن در ساختار پلیمرهای رسانا نقش

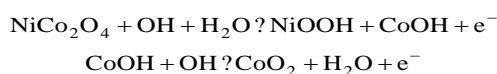


شکل ۴- طیف پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) کامپوزیت نیکل کبالت اکسید/ پلی پیرول.



شکل ۳- طیف های FT-IR مربوط به (الف) پلی پیرول (ب) نیکل کبالت اکسید (ج) نیکل کبالت اکسید / پلی پیرول.

این الکترو د میلی گرم می باشد). پیک های دیده شده در ولتاموگرام دو الکترو د نیکل کبالت اکسید/ نیکل فوم و نیکل کبالت اکسید / پلی پیرول/ نیکل فوم مربوط به واکنش فارادی $M-O/M-O-OH$ می باشد که در آن M مربوط به دو عنصر فلزی کبالت و نیکل است و واکنش فارادی بر روی سطح این دو الکترو د به صورت زیر می باشد:



این مطلب پیش تر در متون علمی بیان شده است [۱۵، ۱۶]. همچنین پیک های دیده شده در ولتاموگرام الکترو د پلی پیرول/ نیکل فوم مربوط به فلز نیکل در نیکل فوم می باشد [۱۶].

بهینه سازی الکترو د

برای دستیابی به بهترین شرایط برای سنتز الکترو د نیکل کبالت اکسید/ پلی پیرول/ نیکل فوم، شرایط گوناگون دمایی (۱۳۰، ۱۳۵، ۱۴۵ و ۱۵۰ درجه سلسیوس) و زمانی (۶، ۱۲، ۱۸ و ۲۴ ساعت) و نسبت های گوناگون اجزای سازنده (مقدار نیکل کبالت اکسید به پلی پیرول : ۱، ۳ و ۳/۳) مورد بررسی قرار گرفت و سرانجام با توجه به ولتاموگرام های به دست آمده و مقایسه آن ها (شکل در متن آورده نشده) دمای ۱۴۵ درجه سلسیوس، زمان ۲۴ ساعت و نسبت نیکل کبالت اکسید به پلی پیرول ۳ به عنوان مناسب ترین شرایط در سنتز این الکترو د انتخاب شد.

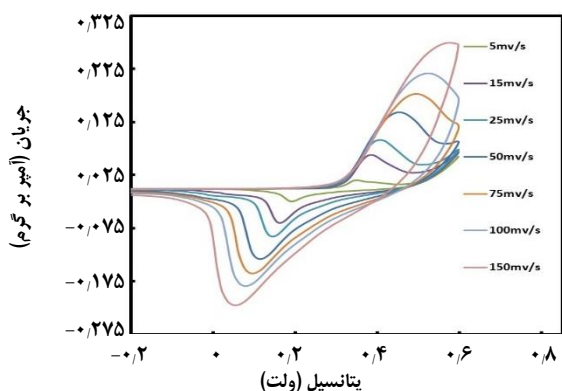
در ادامه رفتار الکتروشیمیایی و خازنی الکترو د منتخب، ولتامتری چرخه ای در بازه ی سرعت روبش ۵ تا ۱۵۰ میلی ولت بر ثانیه مورد بررسی قرار گرفت.

نیکل کبالت اکسید و نیکل کبالت اکسید/ پلی پیرول به ترتیب ۴۸/۹، ۵۴/۷ و ۱۰۳/۲ متر مربع به دست آمد. همان گونه که دیده می شود میزان سطح در ترکیب نیکل کبالت اکسید/ پلی پیرول افزایش چشمگیری داشته که نشان دهنده تأثیر مثبت دو ماده نیکل کبالت اکسید و پلی پیرول در افزایش سطح می باشد.

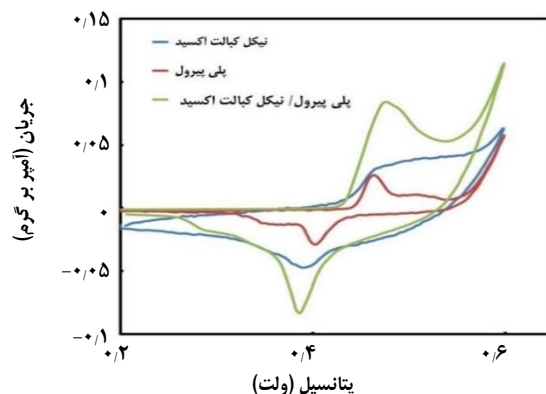
بررسی های الکتروشیمیایی

بررسی های الکتروشیمیایی در سامانه سه الکترو دی

به منظور بررسی، مقایسه و انتخاب بهترین الکترو د برای ادامه مطالعه نخست رفتار الکتروشیمیایی الکترو د های تهیه شده، توسط اندازه گیری های ولتامتری چرخه ای در بازه ی پتانسیلی ۰/۲- تا ۰/۶ ولت با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه در محلول ۳ مولار پتاسیم هیدروکسید انجام شد. در شکل ۵ ولتاموگرام چرخه ای الکترو د های پلی پیرول/ نیکل فوم، الکترو د نیکل کبالت اکسید/ نیکل فوم و نیکل کبالت اکسید/ پلی پیرول/ نیکل فوم نشان داده شده است. همان گونه که دیده می شود الکترو د دارای نانوکامپوزیت نیکل کبالت اکسید/ پلی پیرول دارای مساحت زیر منحنی و جریان تولیدی بیشتری در مقایسه با الکترو د دارای نیکل کبالت اکسید و الکترو د دارای پلی پیرول تنها می باشد، که نشان دهنده ظرفیت بیشتری در مقایسه با الکترو د های دیگر می باشد. این افزایش ظرفیت را می توان به افزایش رسانایی الکتریکی و انتقال بار این الکترو د در اثر ورود پلی پیرول و افزوده شدن ظرفیت پلی پیرول به ظرفیت نیکل کبالت اکسید (اثر هم افزایی) ارتباط داد. به همین دلیل در ادامه تنها رفتار الکتروشیمیایی و خازنی این الکترو د به عنوان الکترو د منتخب بررسی خواهد شد (میزان ۱/۸ ترکیب نشانده شده بر روی



شکل ۶ - ولتاموگرام های چرخه ای الکتروکاتالیزور نیکل کبالت اکسید / پلی پیرول / نیکل فوم در بازه ی پتانسیلی ۰٫۲- تا ۰٫۶ ولت و بازه ی سرعت رویش ۵ تا ۱۵۰ میلی ولت بر ثانیه.



شکل ۵ - ولتاموگرام های چرخه ای الکتروکاتالیزور های پلی پیرول / نیکل فوم، الکتروکاتالیزور نیکل کبالت اکسید / نیکل فوم و نیکل کبالت اکسید / پلی پیرول / نیکل فوم در بازه ی پتانسیلی ۰٫۲- تا ۰٫۶ ولت و سرعت رویش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه.

پلی پیرول و نیکل کبالت اکسید را تأیید می کند. همچنین مقدار مقاومت درونی این الکتروکاتالیزور از روی نمودار شکل ۷ الف محاسبه شد (کمتر از ۱۰ اهم) که مقدار به دست آمده کمتر از دو الکتروکاتالیزور دیگر بود که نشان دهنده مقاومت درونی پایین تر این الکتروکاتالیزور و در نتیجه رسانایی بالاتر آن را می دهد. از سویی با ترسیم ظرفیت ویژه محاسبه شده در دانسیته ی جریان های متفاوت برای الکتروکاتالیزور نیکل کبالت اکسید / پلی پیرول / نیکل فوم، دیده می شود که ظرفیت خازن در دانسیته ی جریان های بالاتر افت پیدا می کند (شکل ۷ ب).

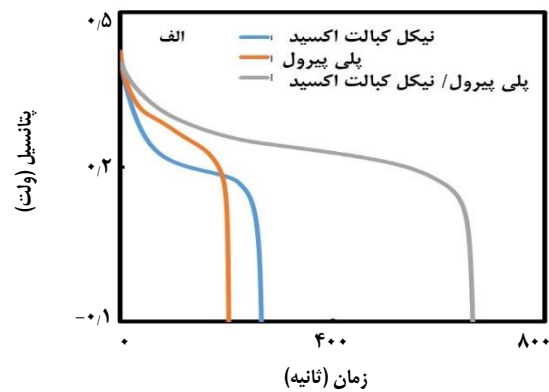
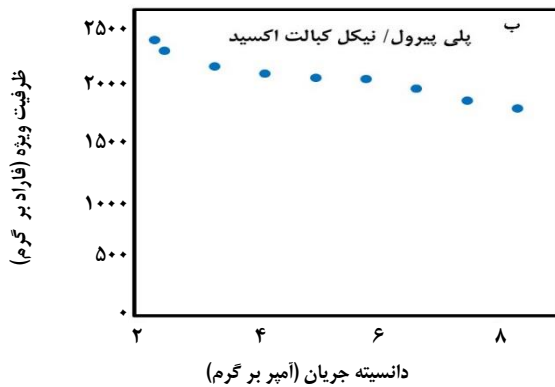
این رفتار به دلیل کاهش زمان برای نفوذ بارها از محلول (یون های هیدروکسید) به درون ساختار الکتروکاتالیزور می باشد. شایان ذکر است که خازنی دارای کارایی بالاتر خواهد بود که در دانسیته ی جریان های بالا، ظرفیت خازنی آن دچار افت کمتری شود و توانایی ذخیره و تحویل انرژی زیادی در سرعت های بالا (در جریان های بالا) داشته باشد. همان گونه که دیده می شود در دانسیته ی جریان های بالا ابرخازن حدود ۷۵٪ از ظرفیت اولیه خود را حفظ کرده است. که نتیجه بسیار خوبی برای یک ابرخازن به شمار می رود این رفتار بسیار خوب (همان گونه که پیش تر نیز اشاره شد) مربوط به ساختار متخلخل و سه بعدی است که سطح ویژه بسیاری را در اختیار الکتروکاتالیزور برای انتقال بار قرار می دهد. همچنین این امر می تواند نشان دهنده هدایت بار الکتریکی و رسانایی مناسب ساختار کامپوزیت و تأثیر مثبت وارد کردن نیکل کبالت اکسید در ساختار پلی پیرول می باشد.

یکی از پارامترهای مهم در ابرخازن ها پایداری چرخه ای آن ها

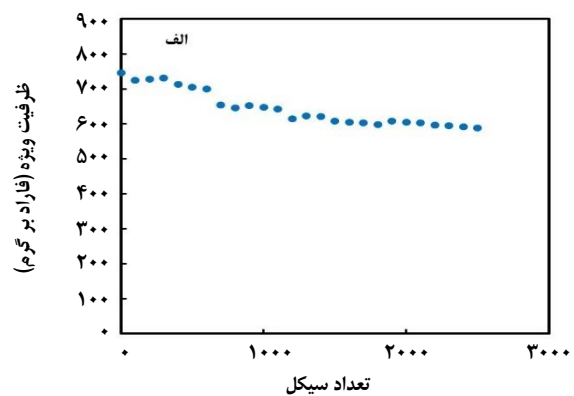
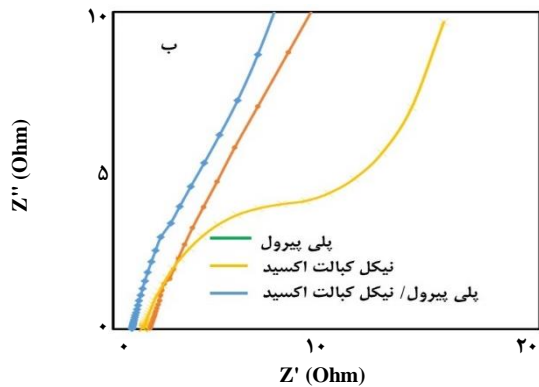
همان گونه که دیده می شود (شکل ۶).

با افزایش سرعت رویش شکل پیک ها از حالت پیک شکل خارج شده و فاصله بین پیک های رفت و برگشت بیش تر می شود این پدیده ناشی از کاهش زمان انتقال یون از الکتروکاتالیزور به درون روزنه های الکتروکاتالیزور در سرعت های بالا می باشد، به عبارتی برای این که شکل پیک در سرعت های بالا حفظ شود باید دسترسی الکتروکاتالیزور به روزنه های الکتروکاتالیزور آسان تر باشد. یکی از برتری های ساختار های سه بعدی و متخلخل بهبود و تسهیل دسترسی الکتروکاتالیزور به الکتروکاتالیزور است با توجه به این که تا سرعت رویش ۱۵۰ میلی ولت بر ثانیه شکل پیک حفظ شده و این سرعت نسبت به بسیاری از الکتروکاتالیزور های گزارش شده پیشین سرعت بالایی می باشد. می توان این نتیجه گیری را کرد که ساختار سه بعدی و متخلخل قاصدک شکل کامپوزیت نیکل کبالت اکسید / پلی پیرول باعث بهبود دسترسی الکتروکاتالیزور به سطح الکتروکاتالیزور و در نتیجه بهبود رفتار خازنی شده است.

به منظور بررسی بیش تر و مقایسه رفتار خازنی سه الکتروکاتالیزور پلی پیرول / نیکل فوم، الکتروکاتالیزور نیکل کبالت اکسید / نیکل فوم و نیکل کبالت اکسید / پلی پیرول / نیکل فوم، آزمایش شارژ-دشارژ گالوانوستاتیک در دانسیته ی جریان ۲/۵۴ آمپر بر گرم بر روی این الکتروکاتالیزورها انجام شد. همان گونه که دیده می شود (شکل ۷ الف) زمان دشارژ گالوانوستاتیک برای الکتروکاتالیزور نیکل کبالت اکسید / پلی پیرول / نیکل فوم بیش تر از دوبرابر دو الکتروکاتالیزور دیگر است که بار دیگر رفتار بهتر خازنی این الکتروکاتالیزور و تأثیر هم افزایی دو ماده



شکل ۶- نمودارهای الف) شارژ و دشارژ در شدت جریان ۲۵۴ آمپر بر گرم و ب) ظرفیت ویژه بر حسب دانسیته‌ی جریان‌های متفاوت مربوط به الکتروُد نیکل کبالت اکسید / پلی پیروول / نیکل فوم.



شکل ۷- نمودارهای الف) تغییرهای ظرفیت ویژه بر حسب تعداد سیکل (سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه) و ب) نایکوئیست (فرکانس ۱۰۰ تا ۱۰ kHz در پتانسیل مدار باز) مربوط به الکتروُد نیکل کبالت اکسید / پلی پیروول / نیکل فوم.

تأیید می‌کند.

یک روش مهم و سودمند برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی امیدان‌س الکتروشیمیایی ابرخازن‌ها می‌باشد. شکل ۸ ب نمودار نایکوئیست ثبت شده در بازه فرکانسی ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz را در پتانسیل مدار باز برای سه الکتروُد پلی پیروول / نیکل فوم، نیکل کبالت اکسید / نیکل فوم و نیکل کبالت اکسید / پلی پیروول / نیکل فوم را نشان می‌دهد. برای هر سه الکتروُد در ناحیه فرکانس‌های بالا تا متوسط نیم دایره دیده می‌شود که اندازه قطر آن نشان دهنده میزان مقاومت انتقال بار است.

همان‌گونه که دیده می‌شود مقاومت انتقال بار دو الکتروُد پلی پیروول / نیکل فوم و نیکل کبالت اکسید / پلی پیروول / نیکل فوم به تقریب یکسان و بسیار کم‌تر از نیکل کبالت اکسید / نیکل فوم می‌باشد که نشان دهنده مقاومت انتقال بار در این الکتروُد است.

است که نشان دهنده میزان پایداری ظرفیت ابرخازن‌ها در استفاده طولانی می‌باشد. روشن است که هرچه قدر میزان حفظ ظرفیت بیش‌تر باشد، ابرخازن ساخته شده ارزش کاربردی و صنعتی بالاتری خواهد داشت. بدین منظور این الکتروُد در ۲۵۰۰ چرخه ولتاژمتری چرخه‌ای متوالی در سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه قرار گرفت (شکل ۸ الف).

الکتروُد موردنظر پس از ۲۵۰۰ چرخه متوالی تنها ۲۱/۲۴٪ از ظرفیت اولیه خود را از دست داده که بیانگر پایداری بالای الکتروُد است. که این مشاهده گواهی بر استحکام بالای کامپوزیت نیکل کبالت اکسید / پلی پیروول می‌باشد که در مقایسه با کارهای پژوهشی در زمینه ابرخازن‌های تهیه شده با پلیمرهای هادی پایداری بسیار بالاتری را نشان می‌دهد. این موضوع دوباره تأثیر مثبت وارد کردن نیکل کبالت اکسید در ساختار پلی پیروول را

جدول ۱- مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از الکتروود گزارش شده در مقاله‌های پیشین با نتیجه‌های الکتروود کبالت اکسید/ پلی‌پیرول/ نیکل فوم.

شماره مرجع	ظرفیت (فاراد بر گرم)	دامنه پتانسیل (ولت)	ماده
۲۲	۴۶۴ (۰/۰۲ آمپر بر سانتی متر مربع)	۰ تا ۰/۴۵	نیکل-کبالت (NiCo ₂ O ₄ nanosheets)
۲۳	کم‌تر از ۲۰۰۰ (۳ آمپر بر گرم)	۰/۱- تا ۰/۳	نیکل-کبالت (NiCo ₂ O ₄ Nanosheets)
۲۴	۴۹۰ (۱ آمپر بر گرم)	۰ تا ۰/۴	نیکل-کبالت (NiCo ₂ O ₄ nanorods)
۲۵	۷۴۳ (۱ آمپر بر گرم)	۰/۴۵- تا ۰/۰۵	نیکل-کبالت (NiCo ₂ O ₄ nanowires)
۲۶	۷۱۸ (۱ آمپر بر گرم)	۰/۲- تا ۰/۶	نیکل-کبالت (NiCo ₂ O ₄ hollow microspheres)
۲۷	۱۹۲۹ (۱ آمپر بر گرم)	۰ تا ۰/۵	نیکل-کبالت (NiCo ₂ O ₄ @NiCo ₂ O ₄ /ACT)
۲۸	۸۹۹ (۱ آمپر بر گرم)	۰ تا ۰/۵	نیکل-کبالت (Ni@ NiCo ₂ O ₄)
۲۹	کم‌تر از ۲۰۰۰ (۳ آمپر بر گرم)	۰/۱۵- تا ۰/۳۵	نیکل-کبالت (NiCo ₂ O ₄ nanowires)
۱۶	۸۹۹ (۳ آمپر بر گرم)	۰ تا ۰/۵	نیکل-کبالت/پلی‌پیرول (PPy-NiCo ₂ O ₄ @CFP)
۱۲	کم‌تر از ۲۰۰۰ (۳ آمپر بر گرم)	۰/۱- تا ۰/۴	نیکل-کبالت/پلی‌پیرول (NiCo ₂ O ₄ @Polypyrrole)
مقاله حاضر	۲۳۴۲ (۱ آمپر بر گرم)	۰/۱- تا ۰/۴	نیکل-کبالت/پلی‌پیرول (NiCo ₂ O ₄ @Polypyrrole)

بررسی‌های الکتروشیمیایی در سامانه دو الکتروودی

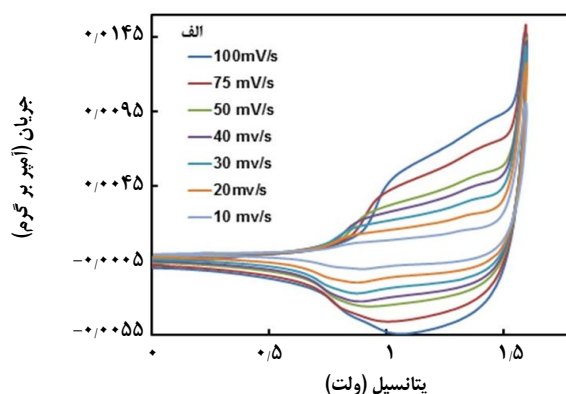
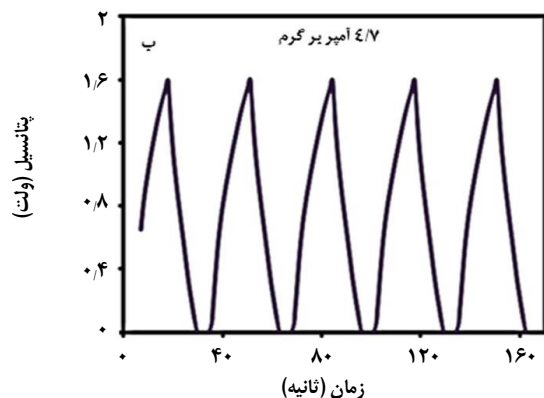
در این قسمت، یک سامانه‌ی دو الکتروودی نامتقارن که یک سامانه‌ی ابرخازن نامتقارن واقعی می‌باشد تهیه شد و رفتار واقعی الکتروود نیکل کبالت اکسید/پلی‌پیرول/ نیکل فوم، در آن مورد بررسی قرار گرفت. این سامانه متشکل از الکتروود مثبت (نیکل کبالت اکسید/پلی‌پیرول/ نیکل فوم) و الکتروود منفی (گرافن کاهش یافته/ نیکل فوم) و یک جدا کننده‌ی سلولوزی می‌باشد. رفتار الکتروشیمیایی در سامانه دو الکتروودی توسط دو روش متداول ولتامتری چرخه‌ای و شارژ-دشارژ گالوانواستاتیک مورد بررسی قرار گرفت.

در شکل ۹ الف نمودار ولتاموگرام‌ها مربوط به سرعت‌های روبش ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه با بازه پتانسیل ۰ تا ۱/۶ در محلول ۳ مولار پتاسیم هیدروکسید مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که مشخص است شکل ولتاموگرام‌ها با افزایش سرعت روبش تغییر نکرده که این امر نشانگر دانسیته توان بالا و پاسخ‌دهی سریع ابرخازن تهیه شده می‌باشد.

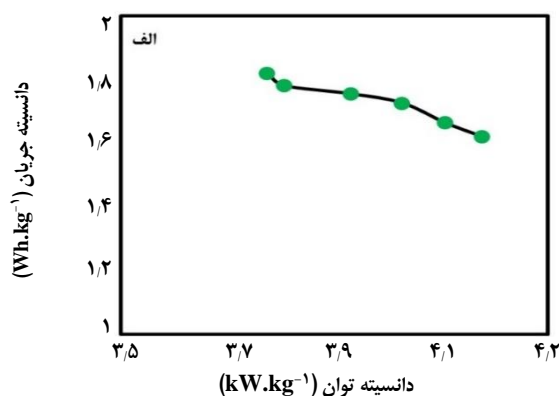
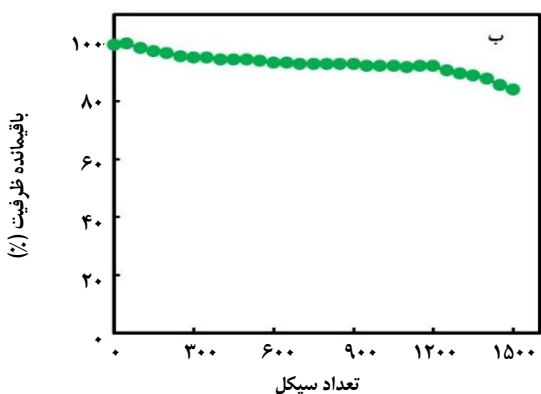
بررسی‌های شارژ-دشارژ گالوانواستاتیک در سامانه‌ی دو الکتروودی به عنوان یک سامانه‌ی واقعی مورد بررسی قرار گرفت.

علت این تأثیر را می‌توان به افزایش رسانایی الکتروود پس از ورود پلی‌پیرول در ساختار آن دانست. همچنین شیب خط در ناحیه فرکانسی پایین، نمودار امپدانس الکتروشیمیایی نشان دهنده کیفیت رفتار خازنی می‌باشد (خازن ایده‌آل زاویه ۹۰ را نشان می‌دهد). با توجه به این شکل، شیب این خط برای الکتروود نیکل کبالت اکسید/پلی‌پیرول/نیکل فوم نزدیک به عمود با و در حدود ۸۵ درجه می‌باشد میزان این زاویه بیش‌تر از الکتروود نیکل کبالت اکسید/نیکل فوم و نزدیک به الکتروود پلی‌پیرول/نیکل فوم می‌باشد. که تأیید کننده کیفیت رفتار خازنی این الکتروود نسبت به دو الکتروود دیگر و تأثیر مناسب ورود پلی‌پیرول در ساختار این الکتروود است.

در ادامه الکتروود ساخته شده با الکتروودهای ساخته شده دیگر مقایسه شد این مقایسه در قالب جدول ۱ آورده شده است همان‌گونه که از نتیجه‌های جدول مشخص است این الکتروود نسبت به سایر الکتروودهای دیگر دارای ظرفیت بیش‌تری می‌باشد که می‌تواند ناشی از رسانایی بالا، ساختار متخلخل و تأثیر مثبت وارد کردن اکسید نیکل کبالت در ساختار پلی‌پیرول باشد.



شکل ۹ - الف) ولتاموگرام های چرخه ای مربوط به سرعت های روبش ۱۰ تا ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه ب) نمودار چرخه های متوالی شارژ - دشارژ در دانسیته جریان ۴٫۷ آمپر بر گرم مربوط به سامانه ی دو الکترودی نامتقارن نیکل کبالت اکسید/ پلی پیرول/ نیکل فوم // گرافن کاهش یافته/ نیکل فوم.



شکل ۱۰ - نمودارهای الف) راگون و ب) تغییرهای ظرفیت ویژه بر حسب تعداد سیکل (سرعت روبش ۱۵۰ میلی ولت بر ثانیه) پایداری سامانه ی دو الکترودی نامتقارن نیکل کبالت اکسید/ پلی پیرول/ نیکل فوم // گرافن کاهش یافته/ نیکل فوم.

جریان تا ۴٫۷، دانسیته انرژی به مقدار ۱٫۶۲ (که هنوز مقدار دانسیته انرژی بالایی می باشد) می رسد. این در حالی است که دانسیته توان برای این سامانه به مقدار ۴٫۱ کیلو وات بر کیلوگرم (kW/kg) رسیده است.

برای بررسی پایداری این ابرخازن از ولتامتری چرخه ای سرعت روبش ۱۵۰ میلی ولت بر ثانیه طی ۱۵۰۰ چرخه استفاده شد. همان گونه که در شکل ۱۰ ب نشان داده شده است، این سامانه حدود ۸۰٪ ظرفیت اولیه خود را حفظ کرده است که نشان دهنده پایداری بالای این سامانه می باشد. همه نتیجه ها و بررسی های الکتروشیمیایی در سامانه ی دو و سه الکترودی بیانگر عملکرد مناسب و قابلیت بالای الکترودی نیکل کبالت اکسید/ پلی پیرول/ نیکل فوم در زمینه ساخت ابرخازن های الکتروشیمیایی می باشد.

شکل ۹ ب منحنی های شارژ-دشارژ الکترودی در سامانه ی دو الکترودی نامتقارن (ابرخازن نامتقارن) با دانسیته جریان ۴٫۷ آمپر بر گرم را نشان می دهد. چرخه های متوالی شارژ- دشارژ گالوانواستاتیک در این حالت تقارن خوبی را نشان می دهد که این رفتار نشان دهنده بازده کولنی بالای این ابرخازن می باشد. مقدار مقاومت داخلی سل دو الکترودی نیز (کمتر از ۱۰ اهم) از روی نمودار شکل ۹ ب محاسبه شد. مقدار به دست آمده مقاومت داخلی پایین سل را نشان می دهد.

نمودار راگون برای این ابرخازن نامتقارن در شکل ۱۰ الف نشان داده شده است.

همان گونه که در شکل دیده می شود، این سامانه قابلیت ذخیره انرژی بالای ۱٫۸۲ کیلو وات ساعت بر کیلوگرم (Wh/kg) را در دانسیته جریان ۱٫۸۶ آمپر بر گرم (A/g) را دارد. با افزایش دانسیته

نتیجه گیری

فوم) و الکتروود منفی (گرافن کاهش یافته/ نیکل فوم) و یک جدا کننده‌ی سلولوزی بررسی شد این سامانه‌ی نامتقارن بیشترین ظرفیت F/g ۱۸۶ در دانسیته جریان A/g ۱/۸، پایداری چرخه ای حدود ۸۰ درصد پس از ۱۵۰۰ چرخه را از خود نشان داد. در کل ایجاد یک ساختار سه بعدی متخلخل (قاصدکی شکل)، تشکیل مستقیم این ساختار بر سطح نیکل فوم بدون استفاده از مواد چسبنده و استفاده از پلی پیروول به عنوان یک پلیمر با رسانایی بالا باعث افزایش سطح و رسانایی بالای در این الکتروود شده به گونه‌ای که (تا آنجایی که ما اطلاع داریم) ظرفیت های به دست آمده در این مقاله در دو سامانه‌ی دو و سه الکتروودی بالاتر از ظرفیت های گزارش شده در مقاله‌های پیشین می باشد. همه نتیجه‌ها و بررسی‌ها نشان دهنده قابلیت بالای الکتروود نیکل کبالت اکسید/ پلی پیروول/ نیکل فوم در زمینه ساخت ابرخازن های الکتروشیمیایی می باشد.

در این پژوهش نانو کامپوزیت نیکل کبالت اکسید / پلی پیروول بر روی بستر نیکل فوم به روش هیدروترمال سنتز شد از برتری‌های این روش سادگی، کارایی بالا و همچنین تثبیت ماده بر روی سطح بستر نیکل فوم به صورت مستقیم و بدون نیاز به استفاده از اتصال دهنده‌هایی (که باعث افزایش مقاومت می شوند) می باشد. نانو کامپوزیت تهیه شده، به عنوان یک ماده الکتروودی در ابرخازن‌ها به منظور بهبود رفتار خازنی پلی پیروول و به منظور افزایش پایداری چرخه‌ای و افزایش ظرفیت مورد استفاده قرار گرفت. بررسی های الکتروشیمیایی با روش های ولتامتری چرخه‌ای، شارژ-دشارژ گالوانوستاتیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی انجام گرفت. بیشترین ظرفیت F/g ۲۳۴۲ در دانسیته جریان A/g ۲/۳۳، در سامانه‌ی سه الکتروودی به دست آمد. همچنین الکتروود تهیه شده پایداری چرخه ای خوبی را نشان داد به طوری که پس از ۲۵۰۰ چرخه حدود ۷۸/۷۶ درصد از ظرفیت اولیه خود را حفظ کرد که نشان دهنده افزایش استحکام مکانیکی در پلی پیروول می باشد. افزون بر این رفتار واقعی نانو کامپوزیت تهیه شده توسط یک سامانه ابرخازن نامتقارن تشکیل شده از الکتروود مثبت (نیکل کبالت اکسید/ پلی پیروول / نیکل

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۲/۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۶/۱۱

مراجع

- [1] Miller J., Burke A., [Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications](#), *Electrochem. Soc. Interface.*, **17**: 53-57 (2008).
- [2] Aricò A.S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J.-M., van Schalkwijk W., [Nanostructured Materials for Advanced Energy Conversion and Storage Devices](#), *Nat. Mater.*, **4**: 366–377 (2005).
- [3] Yang Z., Zhang J., Kintner-Meyer M.C.W., Lu X., Choi D., Lemmon J.P., Liu J., [Electrochemical Energy Storage for Green Grid](#), *Chem. Rev.*, **111**: 3577–3613 (2011).
- [4] Conway B.E., [Electrochemical Supercapacitors](#), Springer US, Boston, MA (1999)
- [5] Platt M., Dryfe R.A.W., Roberts E.P.L.: [Electrodeposition of Palladium Nanoparticles at the Liquid-Liquid Interface Using Porous Alumina Templates](#), *Electrochim. Acta.*, **48**: 3037–3046 (2003).
- [6] Du C., Yeh J., Pan N., [High Power Density Supercapacitors Using Locally Aligned Carbon Nanotube Electrodes](#), *Nanotechnology*, **16**: 350–353 (2005).
- [7] Kazemi S.H., Tabibpour M., Kiani M.A., Kazemi H., [An Advanced Asymmetric Supercapacitor Based on a Binder-Free Electrode Fabricated from Ultrathin CoMoO₄ Nano-Dandelions](#), *RSC Adv.*, **6**: 71156–71164 (2016).

- [8] Xiong W., Hu X., Wu X., Zeng Y., Wang B., He, G., Zhu Z., [A flexible Fiber-Shaped Supercapacitor Utilizing Hierarchical NiCo₂O₄ @polypyrrole Core-Shell Nanowires on Hemp-Derived Carbon](#), *J. Mater. Chem. A.*, **3**: 17209–17216 (2015).
- [9] Liu X., Shi S., Xiong Q., Li L., Zhang Y., Tang H., Gu C., Wang X., Tu J., [Hierarchical NiCo₂O₄ @NiCo₂O₄ Core/Shell Nanoflake Arrays as High-Performance Supercapacitor Materials](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **5**: 8790–8795 (2013).
- [10] Yoon S., Lee J., Hyeon T., Oh S.M., [Electric Double-Layer Capacitor Performance of a New Mesoporous Carbon](#), *J. Electrochem. Soc.*, **147**: 2507 (2000).
- [11] Kazemi S.H., Hosseinzadeh B., Kazemi H., Kiani M.A., Hajati S., [Facile Synthesis of Mixed Metal-Organic Frameworks: Electrode Materials for Supercapacitors with Excellent Areal Capacitance and Operational Stability](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **10**: 23063–23073 (2018).
- [12] Kong D., Ren W., Cheng C., Wang Y., Huang Z., Yang H.Y., [Three-Dimensional NiCo₂O₄ @Polypyrrole Coaxial Nanowire Arrays on Carbon Textiles for High-Performance Flexible Asymmetric Solid-State Supercapacitor](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **7**: 21334–21346 (2015).
- [13] Kazemi S.H., Kiani M.A., Mohamadi R., Eskandarian L.: [Metal-Polyaniline Nanofibre Composite for Supercapacitor Applications](#), *Bull. Mater. Sci.*, **37**: 1001–1006 (2014).
- [14] Wen J., Xu B., Zhou J., Chen Y., [Novel High-Performance Asymmetric Supercapacitors Based on Nickel-Cobalt Composite and Ppy for Flexible and Wearable Energy Storage](#), *J. Power Sources.*, **402**: 91–98 (2018).
- [15] Jing Hu., Minchan Li., Fucong L., Mingyang Y., Pengpeng T., Yougen T., Hongtao L., Zhouguang L., [Heterogeneous NiCo₂O₄@polypyrrole Core/Sheath Nanowire Arrays on Ni foam for High Performance Supercapacitors](#), *J. Power Sources.*, **294**: 120–127 (2015).
- [16] Hoon K., Danyun L., Saravanakumar B., Min-Kang S., Yong-Sik Ch., Hak-Yong K., Byoung-Suhk K., [Polypyrrole-Decorated Hierarchical NiCo₂O₄ Nanoneedles/Carbon Fiber Papers for Flexible High-Performance Supercapacitor Applications](#), *Electrochim. Acta.*, **247**: 524–534 (2017).
- [17] Dezhi K., Weina R., Chuanwei Ch., Ye, W., Zhixiang H., Hui-Ying Y., [Three-Dimensional NiCo₂O₄@Polypyrrole Coaxial Nanowire Arrays on Carbon Textiles for High-Performance Flexible Asymmetric Solid-State Supercapacitor](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **7**: 21334–21346 (2015).
- [18] Kaibing X., Xiaojuan H., Qian L., Rujia Z., Wenyao L., Xijian L., Shijie L., Jianmao Y., Junqing H., [Understanding the Effect of Polypyrrole and Poly\(3,4-ethylenedioxythiophene\) on Enhancing the Supercapacitor Performance of NiCo₂O₄ Electrode](#), *J. Mater. Chem. A.*, **2**: 16731-16739 (2014).
- [19] Chen Ch., Ning Z., Xiaohu L., Yulu H., Hao W., Bo L., Renzhi M., Anqiang P., Vellaisamy A. L. R., [Polypyrrole-Modified NH₄NiPO₄·H₂O Nanoplate Arrays on Ni Foam for Efficient Electrode in Electrochemical Capacitors](#), *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**: 105578-5584 (2016).

- [20] Safavi A., Kazemi H., Kazemi S.H., [In Situ Electrodeposition of Graphene/Nano-Palladium on Carbon Cloth for Electrooxidation of Methanol in Alkaline Media](#), *J. Power Sources.*, **256**: 354–360 (2014).
- [21] Cheng J., Lu Y., Qiu K., Yan H., Xu J., Han L., Liu X., Luo J., Kim J.-K., Luo Y., [Hierarchical Core/Shell NiCo₂O₄@NiCo₂O₄ Nanocactus Arrays with Dual-functionalities for High-Performance Supercapacitors and Li-Ion Batteries](#), *Sci. Rep.*, **5**: 12099 (2015).
- [22] Huang L., Chen D., Ding Y., Wang Z.L., Zeng Z., Liu M., [Hybrid composite Ni\(OH\)₂@NiCo₂O₄ Grown on Carbon Fiber Paper for High-Performance Supercapacitors](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**: 11159-11162 (2013).
- [23] Changzhou Y., Jiaoyang L., Linrui H., Xiaogang Z., Laifa S., Xiong W. L., [Ultrathin Mesoporous NiCo₂O₄ Nanosheets Supported on Ni Foam as Advanced Electrodes for Supercapacitors](#), *Adv. Funct. Mater.*, **22**: 4592-4597 (2012).
- [24] Salunkhe R.R., Jang K., Yu H., Yu S., Ganesh T., Han S.-H., Ahn H., [Chemical Synthesis and Electrochemical Analysis of Nickel Cobaltite Nanostructures for Supercapacitor Applications](#), *J. Alloys Compd.*, **509**: 6677-6682 (2011).
- [25] Jiang H., Ma J., Li C., [Hierarchical Porous NiCo₂O₄ Nanowires for High Rate Supercapacitors](#), *Chem. Commun.*, **48**: 4465-4467 (2012).
- [26] Li X., Jiang L., Zhou C., Liu J., Zeng H., [Integrating Large Specific Surface Area and High Conductivity in Hydrogenated NiCo₂O₄ Double-Shell Hollow Spheres to Improve Supercapacitors](#), *NPG Asia Mater.*, **7**: 165-172 (2015).
- [27] Gao Z., Song N., Zhang Y., Li X., [Cotton Textile Enabled, Allsolid- State Flexible Supercapacitors](#), *RSC Adv.*, **5**: 15438–15447 (2015).
- [28] Gao G., Wu X., Ding H.B., Liu S.J., Lou L.M., [Hierarchical NiCo₂O₄ Nanosheets Grown on Ni Nanofoam as High-Performance Electrodes for Supercapacitors](#), *Small*, **11**: 804–808 (2015).
- [29] Hao C., Zhou S., Wang J., Wang X., Gao H., Ge C., [Preparation of Hierarchical Spinel NiCo₂O₄ Nanowires for High-Performance Supercapacitors](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**: 2517–2525 (2018).