

نانوکامپوزیت کبالت اکسید/ نانولوله ی کربنی چند لایه ترسیب شده بر روی نانولوله

های تیتانیم دی اکسید برای کاربردهای ابرخازنی

مسعود فرجی*، سمیه نادری

دانشگاه ارومیه، گروه شیمی، ارومیه، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۱/۰۹

تاریخ تصحیح: ۹۵/۱۲/۱۷

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۰/۰۹

چکیده

نانوکامپوزیت کبالت اکسید-نانولوله های کربنی چندلایه از طریق آبرکاری الکتروشیمیایی بر روی نانولوله های تیتانیم دی اکسید ترسیب شد. مطالعات مورفولوژی وجود نانوکامپوزیت ترسیب شده با مساحت بالا را تایید کردند. مطالعات خازنی توسط تکنیک های ولتامتری چرخه ای، شارژ/دشارژ و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی انجام گرفت. بررسی های الکتروشیمیایی نانو کامپوزیت ها نشان داد که رفتار خازنی این الکتروود در مقایسه با الکتروودی که تنها کبالت اکسید بر روی نانولوله های تیتانیم دی اکسید ترسیب شده است بسیار بهتر است. مطالعات امپدانس تاکید کرد که وجود نانولوله کربنی در نانوکامپوزیت باعث بهبود پارامترهای خازنی چون مقاومت اهمی، مقاومت انتقال بار و عنصر فاز ثابت می شود. **واژگان کلیدی:** ابرخازن، ترسیب الکتروشیمیایی، نانولوله های تیتانیم دی اکسید، نانولوله های کربنی چندلایه، کبالت اکسید.

۱- مقدمه

ابر خازن ها مانند خازن های معمولی، وسایل ذخیره کننده انرژی الکتریکی هستند با این تفاوت که انرژی الکتریکی زیادی را می توانند در خود ذخیره کنند. در واقع، ابر خازن ها حد واسط بین باطری ها و خازن های معمولی هستند چراکه در حد خازن های معمولی توان بالایی دارند و در حد باطری ها انرژی الکتریکی بالایی را در خود ذخیره می کنند و بنابراین می توانند به عنوان یک ابزار مناسب برای مبادله انرژی الکتریکی در کاربردهایی که توان بالا مورد نیاز است؛ به کار روند [۱،۲]. ابر خازن ها بر اساس مکانیسم ذخیره انرژی به دو دسته بزرگ تقسیم می شوند:

خازن های دو لایه الکتریکی و شبه خازن ها. در خازن های الکتروشیمیایی دو لایه الکتریکی، جدایی بارهای الکتریکی (غیر فارادیک) مختلف علامت در فصل مشترک های الکتروودهای خازن/الکتروولیت سبب ذخیره سازی انرژی می شود. آلوتروپی های کربن مانند گرافیت، گرافن و نانولوله های کربنی رفتار خازنی دو لایه الکتریکی دارند [۳، ۴].

شبه خازن ها ذخیره بار بر روی سطح الکتروود را با مکانیسم کاملاً متفاوتی انجام می دهند. مکانیسم ذخیره بار در شبه خازن ها مشابه باتری ها است که طی یک فرایند فارادیک انجام می شود و شامل انتقال بار در طول دولایه الکتریکی است. اما برخلاف باتریها که به صورت ایده آل در یک پتانسیل خاص انتقال بار انجام میشود در شبه خازنهای الکتروشیمیایی، بار عبور کرده از فصل مشترک تابع پیوسته ای از پتانسیل می باشد. . اکسیدهای فلزی M_xO_y مانند NiO ، RuO_2 ، Co_3O_4 ، MnO_2 و همچنین پلیمرهای هادیمانند پلی آنیلین و پلی پیروول رفتار شبه خازنی دارند [۷-۵]. شبه خازن ها به دلیل وجود فرایند فارادیکی، ظرفیت بیشتری نسبت به خازن های لایه دوگانه داشته (حدود ۱۰۰ برابر) اما به دلیل تغییرات فازی در حین فرایند فارادیک، پایداری شارژ- دشارژ آنها نسبت به خازن های لایه دوگانه کمتر است [۸]. بنابراین با سنتز کامپوزیت های شامل ابرخازنهای لایه دو گانه و شبه خازن ها می توان به ظرفیت بیشتر و پایداری شارژ- دشارژ بالا دست یافت. ظرفیت خازن های لایه دوگانه و همچنین شبه خازن ها به مساحت سطح و تخلخل الکتروود بستگی دارد. افزایش مساحت سطح الکتروود سبب ذخیره شدن بارهای بیشتری در سطح شده و در نتیجه ظرفیت بیشتر خواهد بود. تخلخل الکتروود موجب افزایش سطح تماس الکتروولیت با الکتروود شده که در کاهش مقاومت اهمی و همچنین مقاومت انتقال بار در شبه خازن ها موثر است. کاهش مقاومت اهمی نوید افزایش توان در ابرخازن و کاهش مقاومت انتقال بار موجب تسهیل فرایند فارادیک در شبه خازن ها می شود. تخلخل و مساحت بالا وابستگی زیادی به نحوه نشانیدن مواد فعال خازنی بر روی بستر و همچنین نوع بستر دارد [۹،۱۰]. محققان به این نتیجه رسیده اند که پس از نشستن مواد فعال ابرخازنی بر روی بسترهای متخلخل با مساحت سطح بالا، الکتروودهایی ایجاد می شوند که به تبعیت از بستر، مساحت و تخلخل بالایی داشته و رفتار خازنی بسیار مطلوبی در مقایسه با حالت بستر غیر متخلخل دارد [۱۱،۱۲]. از میان بسترهای مختلف، بستر نانولوله های تیتانیم دی اکسید ساخته شده به روش آندایزینگ به دلیل تخلخل و مساحت سطح زیاد، ثبات حرارتی، ساختار مناسب، هزینه پایین و همچنین پایداری بالا ترجیح داده می شود [۱۳، ۱۴].

در این کار، ابتدا نانو لوله های تیتانیم دی اکسید از طریق آندایزینگ الکتروشیمیایی تیتانیم سنتز شده و سپس این الکتروود به عنوان یک بستر برای پوشش نانوکامپوزیت کبالت اکسید- نانولوله های کربنی چندلایه به کار برده شد. مورفولوژی و آنالیز سطح نانو لوله ها و همچنین پوشش ها با استفاده از میکروسکوب الکترونی و آنالیز عنصری مورد بررسی قرار گرفت. بررسی رفتار خازنی الکتروود های سنتز شده با استفاده از تکنیکهای امپدانس الکترو شیمیایی، کرونیوتانسیمتری و ولتامتری چرخه ای مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- آندایزینگ تیتانیم و سنتز نانو لوله های تیتانیم دی اکسید (TiO₂-NTs/Ti)

ابتدا ورقه های تیتانیم (با ضخامت 1 mm) با خلوص ۹۹٪ به ابعاد ۱×۳cm بریده و سمباده شده تا سطح نمونه تیتانیم کاملاً صاف و صیقلی شوند و سپس این نمونه ها به ترتیب با استون، الکل و در نهایت با آب مقطر شسته شده تا سطح الکتروود چربی زدایی شده و تمام ناخالصی ها از روی سطح برداشته شوند. به منظور فعال سازی سطح برای فرایند آندایزینگ و زدودن لایه های اکسید احتمالی، نمونه های آماده شده تیتانیم به مدت ۱۰ ثانیه در محلول تیزاب شامل HF, HNO₃, H₂O به ترتیب با درصد حجمی ۴۰، ۵۰، ۱۰ قرار گرفتند. فرایند آندایزینگ طبق جدول ۱ به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق با ولتاژ ثابت ۲۰ ولت در محلول گلیسرول و آب با درصد حجمی به ترتیب ۷۵ به ۲۵ و شامل ۰/۵ درصد وزنی NH₄F صورت گرفت. نمونه تیتانیم اچ شده، به قطب مثبت تامین کننده ولتاژ مستقیم به عنوان آند متصل گردید، در حالی که قطب منفی تامین کننده ولتاژ به عنوان کاتد به صفحه پلاتینی با مساحت ۲۰cm² متصل بود. در حین آندایزینگ به منظور ثابت ماندن لایه انتشار و در نهایت ثابت ماندن گرادیان غلظت F⁻، محلول با سرعت ۳۵۰ rpm به هم زده شد.

جدول ۱- شرایط آندایزینگ برای سنتز نانو لوله های تیتانیم دی اکسید (TiO₂ - NTs) در محلول گلیسرول

ترکیب حمام	ولتاژ V	دمای حمام °C	سرعت هم زدن (rpm)	زمان آندایزینگ (ساعت)
آب/گلیسرول V% (۷۵/۲۵) + ۰/۵W% NH ₄ F	۲۰	۲۵	۳۵۰	۴

۲-۲- ترسیب الکتروشیمیایی نانو کامپوزیت اکسید کبالت- نانو لوله کربنی چندلایه (Co₃O₄-MWCNT)

برای ترسیب الکتروشیمیایی بهتر MWCNT بر روی بستر TiO₂-NTs/Ti، نانولوله های کربنی چند لایه عامل دار گردید. ۰/۵ گرم نانولوله های کربنی را در ۲۰ ml اسید سولفوریک و ۲۰ ml اسید نیتریک مخلوط کرده و بعد از قرار دادن در اولتراسونیک به مدت یک ساعت، در دمای ۱۲۰ درجه سیلسیوس به مدت سه ساعت تحت شرایط رفلکس قرار داده و در نهایت نانولوله های کربنی چند لایه عامل دار شده (fMWCNT) خالص سازی گردید. ترسیب الکتروشیمیایی نانو کامپوزیت Co₃O₄-MWCNT بر روی بستر TiO₂-NTs/Ti به صورت مرحله ای انجام گردید. ابتدا ترسیب MWCNT تحت شرایط گالوانوایستاتیک در یک جریان کاتدی ۳ میلی آمپر به مدت ۱۰۰۰ s در محلول شامل TiO₂-fMWCNT ۰/۳ g l⁻¹ و ۱/۰ M KNO₃ در دمای اتاق تحت سیستم دو الکترودی انجام گرفت که در آن

NTs/Ti کترود کار و کترود پلاتین با ابعاد 20 cm^2 کترود کمی بودند. سپس آبرکاری الکتروشیمیایی Co روی سطوح MWCNT/TiO₂-NTs/Ti به صورت گالوانواستاتیکی با دانسیته جریان 10 mA cm^{-2} طبق جدول ۲ به مدت ۱۰ دقیقه صورت گرفت. این مراحل دو بار تکرار شد تا کترود Co-MWCNT/TiO₂-NTs/Ti سنتز شود. در نهایت، به منظور سنتز Co₃O₄-MWCNT/TiO₂-NTs/Ti فعال به عنوان ابرخازن ها، این کترودها به مدت ۲ ساعت در دمای 400°C قرار گرفت.

جدول ۲- حمام آبرکاری الکتروشیمیایی Co روی سطوح MWCNT/TiO₂-NTs/Ti

ترکیب حمام آبرکاری	غلظت (g l^{-1})	شرایط آبرکاری
ZnCl ₂	۰/۰۰	دما: 25°C
CoCl ₂ . 6(H ₂ O)	۳/۰۰	pH: ۵/۵
H ₃ BO ₃	۳/۵۰	آند: Zn
KCl	۲۱/۰۰	دانسیته جریان: 10 mA cm^{-2} زمان آبرکاری: ۱۰ min

۳-۲- مشخصه یابی الکترودها

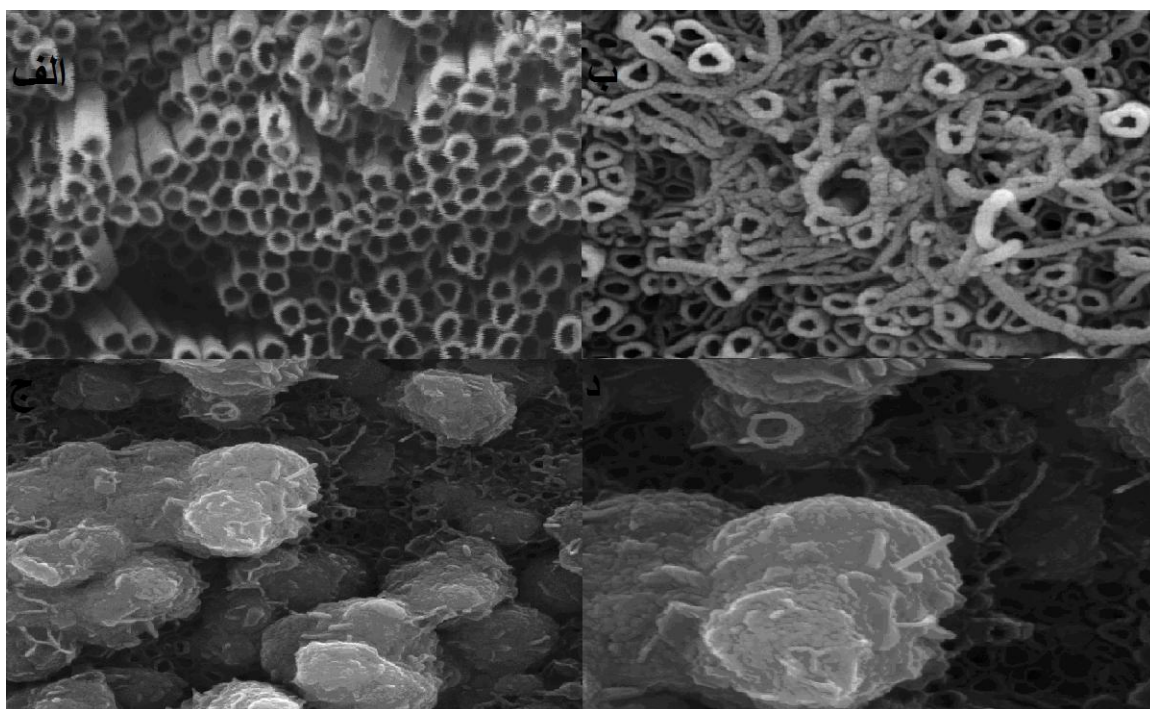
بررسی مورفولوژی و آنالیز عنصری الکترودها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل Philips XL30 انجام گرفت. بررسی های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه Autolab PGSTAT302N potentiostat انجام گرفت.

۳-۳- بحث و نتیجه گیری

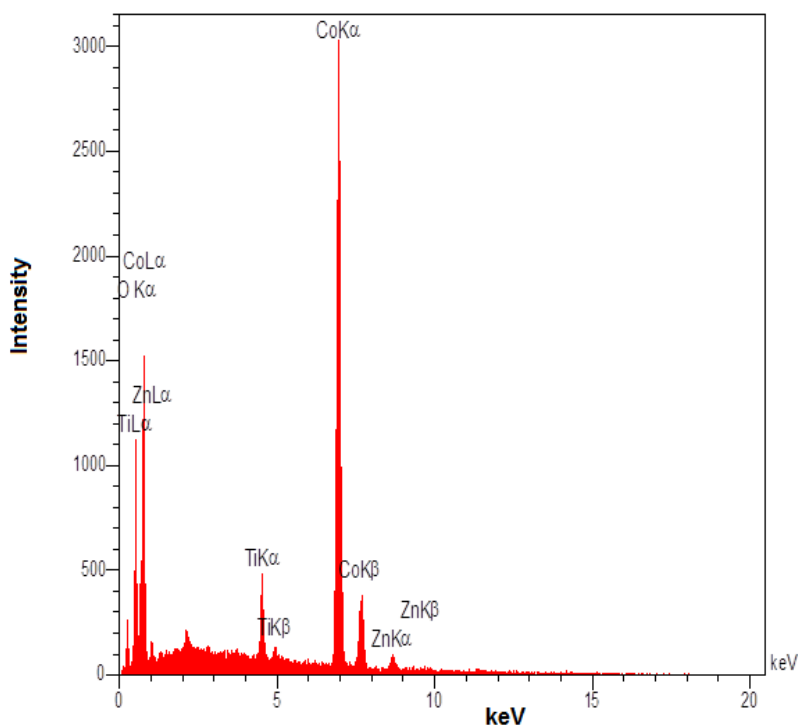
۳-۱- مطالعه مورفولوژی الکترودهای سنتز شده

به منظور مطالعه مورفولوژی نانولوله های TiO₂ و نانو کامپوزیت ترسیب شده بر روی آن، تکنیک SEM مورد استفاده قرار گرفت. در شکل ۱-الف، تصاویر SEM مربوط به نانولوله های تیتانیوم دی اکسید (TiO₂-NTs) سنتز شده از آندایزینگ تیتانیوم در محلول گلیسرول آورده شده است. متوسط قطر نانولوله های بدست آمده در محدوده $50-80 \text{ nm}$ ، متوسط ضخامت دیواره ها در محدوده $10-5 \text{ nm}$ و طول نانوله ها بیشتر از $3 \mu\text{m}$ می باشد. نانولوله های سنتز شده به دلیل تخلخل ذاتی، مکان مناسبی را برای پوشش مواد خازنی فراهم می کنند و موجب می شوند که سطح فعال الکترودها اصلاح شده به مراتب زیاده تر از سطح ظاهری الکترودها باشد و همین امر موجب متفاوت بودن رفتار خازنی الکترودها شده در مقایسه با الکترودهایی می شوند که در آن پوشش مستقیماً بر روی تیتانیوم ایجاد شده است. در شکل ۱-ب تصاویر

SEM مربوط به $\text{TiO}_2\text{-NTs}$ بعد از ترسیب الکتروشیمیایی نانولوله های کربنی (MWCNT) آورده شده است. همان طور که از تصاویر مشاهده می شود نانولوله های کربنی سطوح $\text{TiO}_2\text{-NTs}$ را پوشانده است. شکل ۱-ج و ۱-د نانوکامپوزیت های $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ ترسیب شده بر روی سطوح $\text{TiO}_2\text{-NTs}$ را نشان می دهد. همان طور که مشخص است کامپوزیت یکنواختی از $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ بر روی نانولوله های تیتانیوم دی اکسید ترسیب شده است و MWCNT موجود در ساختار کامپوزیت به دلیل هدایت الکتریکی بالا می تواند کانالهای انتقال الکترون محسوب شود و در نتیجه با کاهش مقاومت انتقال بار کل الکتروود، رفتار شبه خازنی را بهبود ببخشد. شکل ۲، آنالیز EDS مربوط به الکتروود $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MWCNT/TiO}_2\text{-NTs/Ti}$ را نشان می دهد. مطابق شکل، عناصر تیتانیوم، کبالت و کربن تایید کننده نتایج SEM می باشد.



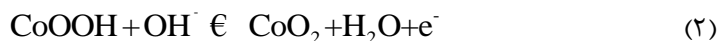
شکل ۱- تصاویر SEM مربوط به الکتروودهای $\text{TiO}_2\text{-NTs/Ti}$ (الف)، $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MWCNT/TiO}_2\text{-NTs/Ti}$ (ب) و $\text{MWCNT/TiO}_2\text{-NTs/Ti}$ (ج و د)



شکل ۲- طیف EDX الکترونی $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}/\text{TiO}_2 \text{ NTs}/\text{Ti}$

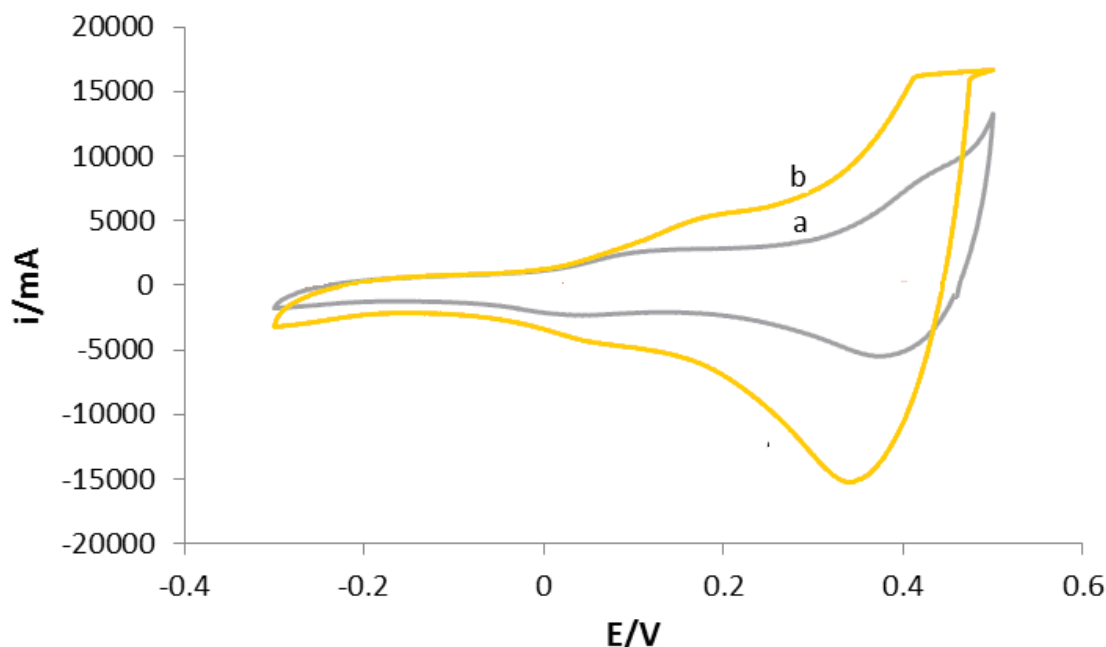
۲-۳- مطالعه رفتار خازنی الکترودهای $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}/\text{TiO}_2\text{-NTs}/\text{Ti}$

مطالعه رفتار خازنی الکترودهای ساخته شده با سیستم سه الکترودی در محلول $1/0 \text{ M NaOH}$ انجام گرفت و الکترودهای سنتز شده به عنوان الکترو کربن، الکترو پلاتین با ابعاد 20 cm^2 الکترو کمکی و Ag/AgCl الکترو مرجع بودند. مطالعات خازنی نشان می دهد که Co_3O_4 رفتار خازنی مطلوبی داشته و فرایندهای انتقال الکترون زیر منجر به بروز این رفتار شبه خازنی می شود [۱۵].



ظرفیت ویژه تئوری Co_3O_4 3560 Fg^{-1} است که بیشترین سهم این ظرفیت را رفتار شبه خازنی دارد [۱۶]. شکل ۳، ولتاموگرامهای الکترودهای $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{-NTs}/\text{Ti}$ و $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}/\text{TiO}_2\text{-NTs}/\text{Ti}$ در محدوده پتانسیل -0.1 V تا 0.5 V نسبت به الکترو Ag/AgCl با سرعت اسکن $10/0 \text{ mV s}^{-1}$ در محلول $1/0 \text{ M NaOH}$ را نشان می دهد. برای هر کدام از الکترودها پیک اکسیداسیون و احیای پهن که نشان دهنده وجود رفتار شبه خازنی مطابق فرایندهای انتقال بار در معادلات ۱ و ۲ است، مشاهده می شود. گرچه شکل ولتاموگرامها در هر دو الکترو مشابه هم می باشد اما دانسیته جریان پیک های مربوط به الکترو $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}/\text{TiO}_2\text{-NTs}/\text{Ti}$ بیشتر است. بهبود در دانسیته جریان

الکتروود ذکر شده مربوط به MWCNT موجود در ساختار نانوکامپوزیت می باشد که با ایجاد کانال های انتقال الکترون، مقاومت انتقال کل الکتروود را کاهش داده و در نتیجه رفتار شبه خازنی را بهبود می بخشد.



شکل ۳- مقایسه‌ی ولتاموگرام چرخه‌ای الکترودهای $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{NTs}/\text{Ti}$ و $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}/\text{TiO}_2\text{NTs}/\text{Ti}$ در محلول

الکتروولیت هیدروکسید پتاسیم ۱ مولار و سرعت اسکن 0.01 V s^{-1} .

شکل ۴ منحنیهای شارژ-دشارژ گالوانواستاتیک الکترودهای $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{NTs}/\text{Ti}$ و $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}/\text{TiO}_2\text{-}$

NTs/Ti با جریان یک میلی آمپر در محلول 0.1 M NaOH را نشان می دهد. در هر دو الکتروود، منحنی های شارژ-

دشارژ خطی و تقریباً متقارن بوده که این نشان دهنده رفتار خازنی الکترودهای ذکر شده است. ظرفیت ویژه الکترودهای

ذکرشده با استفاده از معادله ۳ در دانسیته جریان های مختلف محاسبه و نتایج نشان می دهد که ظرفیت ویژه الکتروود

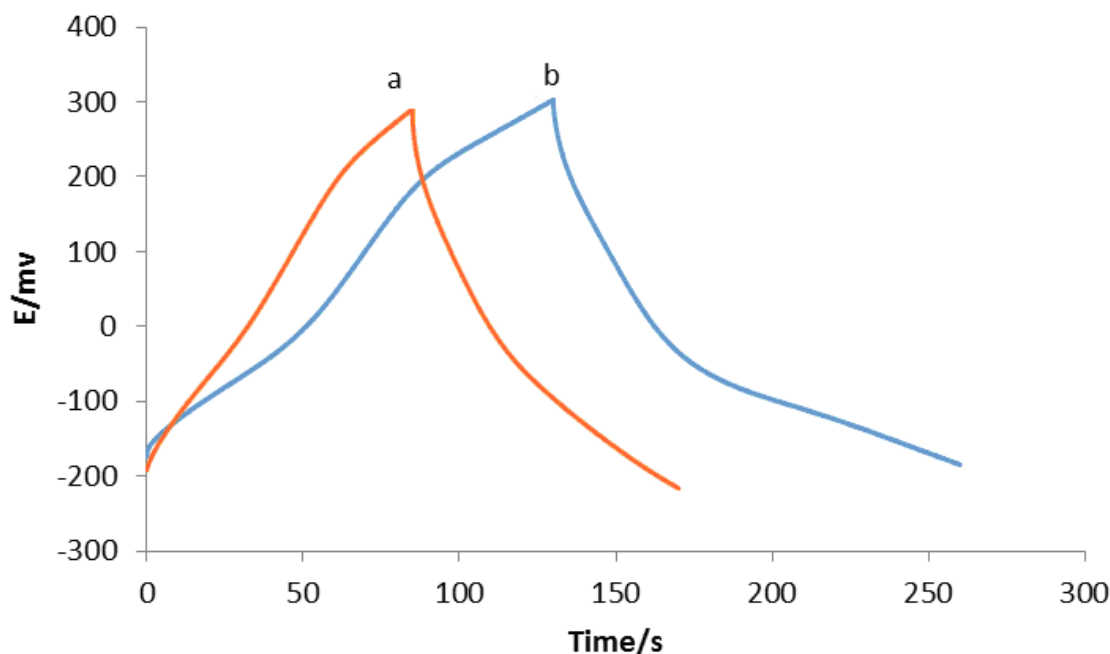
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}/\text{TiO}_2\text{-NTs}/\text{Ti}$ 130 mF cm^{-2} در حالی که ظرفیت ویژه الکتروود $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{-NTs}/\text{Ti}$

80 mF cm^{-2} است. در رابطه (۳)، i جریان دشارژ (1 mA)، A بر حسب $(2 \text{ cm}^{-2}) \text{ cm}^{-2}$ ، t زمان دشارژ (130) و

80 ثانیه برای الکتروود های ساخته شده، ΔV عرض پنجره پتانسیل (0.5 V) و C_S ظرفیت ویژه (بر حسب F cm^{-2})

می باشند [۱۷].

$$C_{SP} = (I \times \Delta t) / (\Delta V \times A) \quad (3)$$

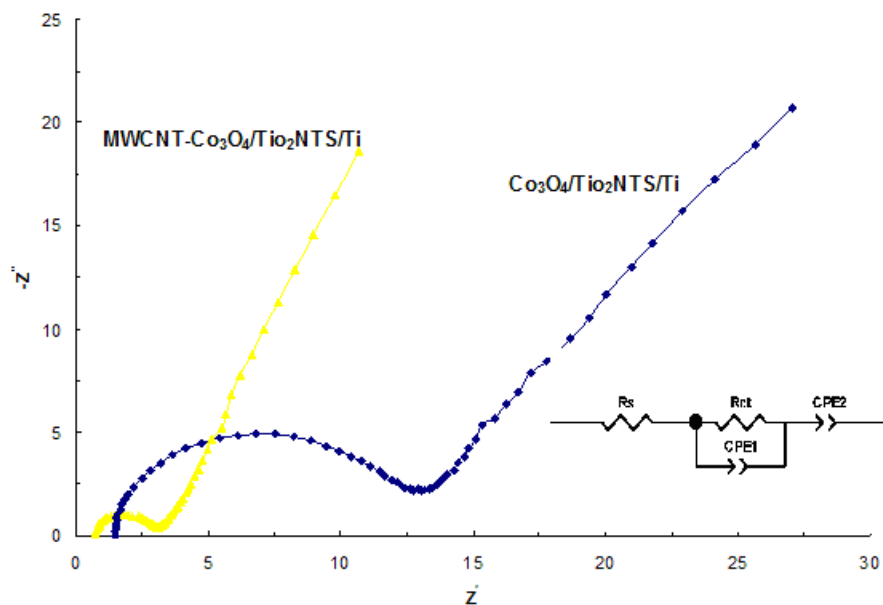


شکل ۴- مقایسه ی نمودارهای شارژ- دشارژ الکترودهای $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{-NTs/Ti}$ و $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MWCNT/TiO}_2\text{-NTs/Ti}$ در محلول الکترولیت هیدروکسید پتاسیم ۱ مولار و جریان ثابت 0.1 mA

شکل ۵، طیف های امپدانس (منحنی های نایکویست^۱) الکترودهای $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MWCNT}$ و $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{-NTs/Ti}$ را در پتانسیل ۰/۳ V نسبت به الکترودهای Ag/AgCl با محدوده فرکانسی ۱۰۰ kHz تا ۵۰ mHz در محلول ۱/۰ M NaOH را نشان می دهد. طیف های امپدانس شامل یک نیم دایره ناکامل در فرکانس های زیاد و یک خط راست عمودی در فرکانس های پایین است. قطر نیم دایره معادل مقاومت انتقال بار (R_{ct}) و خط راست در فرکانس های پایین نماینده رفتار شبه خازنی سیستم مورد بررسی است. در مدار معادل ارائه شده در داخل شکل ۵، مقاومت اهمی (R_s) وابسته به مقاومت ذاتی الکترودها و الکترولیت است، عنصر فاز ثابت (CPE_1) از مشخصه های خازن لایه دو گانه بوده و در حالت موازی با مقاومت انتقال بار (R_{ct}) قرار دارد و CPE_2 مشخصه رفتار شبه خازنی فارادیک در الکترودهای بر پایه کبالت اکسید است [۱۹، ۱۸]. داده های امپدانس با نرم افزار Zview فیت و پارامترها در جدول ۳ آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود، مقاومت انتقال بار (R_{ct}) برای الکترودهای $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MWCNT/TiO}_2\text{-NTs/Ti}$ کوچکتر است. کاهش محسوس R_{ct} در الکترودهای $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MWCNT/TiO}_2\text{-NTs/Ti}$ حاکی از بالا بودن فرایند انتقال بار فارادیک در فصل مشترک الکترودها/الکترولیت است که به دلیل وجود نانولوله های کربنی در بطن نانو کامپوزیت است. امپدانس اهمی در فرکانس های بالا مربوط مقاومت ذاتی الکترودها و الکترولیت می باشد. از آنجا که در ساختار الکترودهای $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MWCNT/TiO}_2\text{-NTs/Ti}$ یک لایه نانولوله کربنی در بطن نانو کامپوزیت قرار دارد، انتظار می رود که مقاومت انتقال بار (R_{ct}) در این الکترودها نسبت به الکترودهای $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{-NTs/Ti}$ کاهش یابد.

¹ Nyquist Plots

MWCNT/TiO₂-NTs/Ti، نانولوله های کربنی با هدایت بالایی وجود دارند انتظار می رود که مقاومت اهمی کمتری نسبت به الکتروود Co₃O₄/TiO₂-NTs/Ti داشته باشد که در تطابق با داده های امپدانس است.



شکل ۵- نمودار نایکوئیست امپدانس برای الکتروود Co₃O₄/TiO₂ NTs/Ti و Co₃O₄/MWCNT/TiO₂ NTs/Ti در محلول الکترولیت هیدروکسید پتاسیم ۱ مولار و در پتانسیل ۰/۳V

جدول ۳- داده های خروجی فیت شدن داده های امپدانس با نرم افزار Zview

Element	Value
$R_s (\Omega)$.85
$R_{ct} (\Omega)$.36
$PE_1 (\Omega^{-1}s)$.00513
1	.69
$PE_2 (\Omega^{-1}s)$.134
2	.89
$R_s (\Omega)$.44
$R_{ct} (\Omega)$	2.61
$PE_1 (\Omega^{-1} s)$.00043
1	.68
$PE_2 (\Omega^{-1} s)$.034
2	.81

۴- نتیجه گیری

مطالعه رفتار خازنی الکترودهای $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MWCNT/TiO}_2\text{-NTs/Ti}$ نشان داد که نانولوله های کربنی در بطن نانوکامپوزیت می توانند به عنوان کانال های انتقال الکترون عمل کرده و با کاهش مقاومت انتقال بار موجب افزایش رفتار شبه خازنی الکترودها شوند. ظرفیت ویژه این الکترودها 130 mF cm^{-2} بود که در مقایسه با الکترودهای $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{-NTs/Ti}$ بسیار بهتر است.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه ارومیه-گروه شیمی صمیمانه تشکر می نمایند.

۶-مراجع

- [1] M.A. Bavio, G.G. Acosta, T. Kessler, J. Power Sources **245** (2014) 475.
- [2] Y. Jiang, L. Chen, H. Zhang, Q. Zhang, W. Chen, J. Zhu, D. Song, Chem. Eng. J. **292** (2016) 1.
- [3] Y. Yang, Y. Hao, J. Yuan, L. Niu, F. Xia, Carbon **78** (2014) 279.
- [4] X. Cui, R. Lv, R.U. Rehman Sagar, C. Liu, Z. Zhang, Electrochim. Acta **169** (2015) 342.
- [5] J. Li, H. Xie, Y. Li, J. Liu, Z. Li, J. Power Sources **196** (2011) 10775.
- [6] A.I. Inamdara, Y-S. Kima, S.M. Pawarb, J.H. Kimb, H. Ima, H. Kim, J. Power Sources **196** (2011) 2393.
- [7] T. Cottineau, M. Toupin, T. delahaye, T. Brousse, D. Belanger, Appl. Phys. A **82** (2006) 599.
- [8] Z. Gao, F. Wang, J. Chang, D. Wu, X. Wang, X. Wang, F. Xu, S. Gao, K. Jiang, Electrochim Acta **133** (2014) 325.
- [9] T.C. Girija, M.V. Sangaranarayanan, J. Power Sources **156**(2006) 705.
- [10] S.R. Sivakumar, W.J. Kima, J.A. Choi, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, D.W Kim, J. Power Sources **171** (2007) 1062.
- [11] D.P. Dubal, V.J. Fulari, C.D. Lokhande, Micropor. Mesopor. Mat. **151** (2012) 511.
- [12] G.X. Pana, X. Xia, F. Cao, P.S. Tang, H.F. Chen, Electrochim. Acta **63** (2012) 335.
- [13] F.Gobal, M. Faraji, J. Electroanal. Chem. **691** (2013) 51-56.
- [14] F.Gobal, M. Faraji, Appl. Phys. A **117** (2014) 2087.
- [15] Y.Q. Zhang, X.H. Xia, J. Kang, J.P. Tu, Chin. Sci. Bull. **57** (2012) 32.
- [16] Y. Gao, S. Chen, D. Cao, G. Wang, J. Yin, J. Power Sources **195** (2010) 1757.
- [17] Y. Liu, G. Yuan, Z. Jiang, Z. Yao, M. Yue, Ionics **21** (2015) 801.
- [18] X. Chen, X. Chen, F. Zhang, Z. Yang, S. Huang, J. Power Sources **243** (2013) 555.
- [19] Y. Wei, H. Liu, Y. Jin, K. Cai, H. Li, Y. Liu, Z. Kang, Q. Zhang, New J. Chem. **37** (2013) 886.