

تهیه ماده الکترودی بر پایه نانوصفحات هیدروکسید کبالت به روش ترسیب الکتروشیمیایی کاتدی الکتروشیمیایی و بررسی عملکرد ابرخازنی

مصطفی اقازاده*، محمد قنادی مراغه

پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده چرخه سوخت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۰/۱۲ تاریخ تصحیح: - تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۲/۰۷

چکیده

در این تحقیق، نانوصفحات هیدروکسید کبالت به روش ترسیب الکتروشیمیایی از حمام نیتراتی تهیه شدند. آزمایش های ترسیب الکتروشیمیایی در دمای اتاق و در دانسیته جریان ثابت ۰/۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع انجام شدند. ساختار و مورفولوژی پودر هیدروکسیدی تهیه شده با آنالیزهای پراش پرتو X، طیف سنجی زیر قرمز (IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مطالعات ساختاری نشان داد که محصول تهیه شده فاز کاملاً خالص β هیدروکسید کبالت می باشد. همچنین، مشاهدات SEM و TEM نشان داد که نمونه تهیه شده دارای مورفولوژی صفحه ای شش ضلعی در ابعاد نانومتری می باشد. اندازه اضلاع نانوصفحات ۱۰۰-۲۰۰ نانومتر می باشد. رفتار ابرخازنی نانوصفحات تهیه شده به تکنیک های ولتامتری چرخه ای و شارژ-دشارژ ارزیابی شد. برای این منظور، ولتامتری چرخه ای و تست های شارژ-دشارژ الکترودهای ساخته شده از نانوصفحات تهیه شده در الکترولیت ۱ مولار KOH و پنجره ی پتانسیلی ۰/۲- تا ۰/۵۵ ولت نسبت به الکترود رفرنس Ag/AgCl گرفته شد. مقدار ظرفیت محاسبه شده برای سیکل اول در تست های شارژ-دشارژ برابر با ۹۱۵/۵ فارد بر گرم بود که به مقادیر محاسبه شده از منحنی های CV بسیار نزدیک بود. همچنین برای سیکل ۵۰۰ام ظرفیتی برابر با ۸۹۴/۷ فارد بر گرم محاسبه شد که تنها ۲ درصد کاهش نسبت به ظرفیت محاسبه شده از سیکل اول را نشان داد. این نتایج تایید کرد که نانوصفحات β -Co(OH)₂ ظرفیت ابرخازنی بسیار خوب و عمر سیکلی کاملاً بالایی دارند بطوریکه می توانند کاندیدای خوبی برای استفاده در ابرخازن ها باشند.

واژگان کلیدی: نانوصفحات، هیدروکسید کبالت، ترسیب الکتروشیمیایی، رفتار ابرخازنی

۱-مقدمه

هیدروکسید کبالت به عنوان ماده افزودنی برای بهبود فعالیت الکتروشیمیایی باتری های آلکالاین ثانویه استفاده می شود [۱ و ۲]. فیلم های لایه نازک آن خواص کاتالیستی و الکتروکرومیک برگشت پذیر نشان می دهند [۳ و ۴]. این ماده دارای ساختار هگزاگونال لایه ای بوده و در دو فرم کریستالیزه می شود که عبارتند از: β -Co(OH)₂ و α . فرم β از ساختار بروکیتی تشکیل شده است. این ساختار متشکل از پکیج های هگزاگونال یون های هیدروکسیدی است که کاتیون های Co^{2+} یک در میان ردیف های از سایت های اکتاهدرال را اشغال می کنند [۵]. این هیدروکسید صورتی رنگ است. اما فرم α هم ساختار با ترکیبات هیدروتالکیت مانند است و شامل لایه های از Co(OH)_{2-x} است که روی هم قرار گرفته و برای خنثی شدن بار کل،

آنیونهایی نظیر نیترات، کربنات و سولفات در داخل این لایه‌ها درج شده اند [۵]. رنگ این هیدروکسید از صورتی تا آبی-سبز متغیر است. فرم α هیدروکسید کبالت فضای بین لایه‌ای بزرگ ($>7 \text{ \AA}$) دارد که متاثر از نوع یون درج شده است درحالیکه فرم β فضای بین لایه ای کوچکتر ($4/6 \text{ \AA}$) دارد. به همین دلیل نفوذ الکترولیت در داخل ساختار فرم α بهتر صورت گرفته و در نتیجه فعالیت الکتروشیمیایی بالاتری خواهد داشت. با این حال، فرم α در محیط قوی قلیایی بسیار ناپایدار بوده و پراحتی به فرم β تبدیل می‌شود [۶-۸]. بر این اساس، اغلب $\beta\text{-Co(OH)}_2$ بعنوان افزودنی در باتری های آلکالاین ثانویه انتخاب می‌شود که به دلیل پایداری آن در محیط قلیایی داخل باتری است. همچنین وقتی که در اثر واکنش الکتروشیمیایی به $\beta\text{-CoOOH}$ تبدیل می‌شود هدایت این ماده افزایش می‌یابد [۹]. روشهای مختلفی برای تهیه هیدروکسید کبالت نانوساختار بکار برده شده است که مهم‌ترین آنها عبارتند از: هیدروترمال [۱۰ و ۱۱]، سالوترمال [۱۲-۱۴]، تجزیه حرارتی [۱۵ و ۱۶] و هم‌رسوبی شیمیایی [۱۷ و ۱۸]. ترسیب الکتروشیمیایی نیز می‌تواند بعنوان یک روش کارآمد در تهیه هیدروکسید کبالت نانوساختار بکاربرده شود [۱۹-۳۰]. برای مثال، از ترسیب کاتدی پتانسیواستات هیدروکسید کبالت در محلول ۰/۱ مولار نیترات کبالت روی بستر کریستال مایع Brij 56، نانوساختارهای منظم مزوپروس از $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ تهیه شده و ظرفیت الکتروشیمیایی ساختارهای به دست آمده نیز بررسی شده است [۱۹]. فیلم ترسیب شده ظرفیت خازنی برابر با 1084 F g^{-1} نشان داده است که این عملکرد الکتروشیمیایی فوق العاده خوب به ساختار منظم و میکروپروس آن نسبت داده شده است. لازم به ذکر است که ظرفیت تئوری هیدروکسید کبالت با توجه به ساختار کریستالی آن متفاوت است. ظرفیت الکتروشیمیایی تئوریتیکی $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ و $\beta\text{-Co(OH)}_2$ به ترتیب برابر با 2526 F g^{-1} و 1945 F g^{-1} می‌باشد. فیلم‌های نازک α و β هیدروکسید کبالت به روش ترسیب کاتدی از محلول‌های رقیق نیترات کبالت در حضور الکترولیت کمکی KNO_3 در دماهای به ترتیب 60°C و 95°C سنتز شده است [۲۰]. فیلم ترسیب شده در 60°C ، ساختار هیدروتالکیت مانند و دارای نقص هیدروکسیلی به فرمول $[\text{Co(OH)}_{2-x}(\text{H}_2\text{O})]^{x+}$ بوده که یون‌های NO_3^- در فضای بین لایه ای و در بین مولکول‌های آب درج شده است. اما در 95°C ، $\beta\text{-Co(OH)}_2$ با ساختار بروکیتی به دست آمده است. همچنین سنتز نانوساختارهای α و β هیدروکسید کبالت با استفاده از افزایش محلی اسیدیته در سطح کاتد ITO در محلول نیترات کبالت و الکترولیت های کمکی نیترات پتاسیم (KNO_3) و نیتريت پتاسیم (KNO_2) انجام شده است [۲۱]. نتایج این مطالعه نشان داده است که دما نقش مهمی در ترسیب کاتدی هیدروکسید کبالت داشته و می‌توان با کنترل دما فازهای مختلفی از این هیدروکسید را سنتز کرد. همچنین دما و نوع الکترولیت کمکی تاثیر زیادی در مورفولوژی ساختارهای به دست آمده دارد. در بسیاری از مقالات رفتار ابرخازنی نانوساختار هیدروکسید کبالت تهیه شده ارزیابی نشده [۱۹-۲۴] و همچنین بسیاری از این کارها در شرایط سه الکترودی با پتانسیل ثابت

انجام شده است [۲۱-۲۸]. لذا در این مقاله، سنتز جریان ثابت (دو الکترودی) هیدروکسید کبالت نانوساختار انجام و همچنین رفتار ابرخازنی نمونه به دست آمده با روش های مدرن الکتروشیمیایی بررسی شده است.

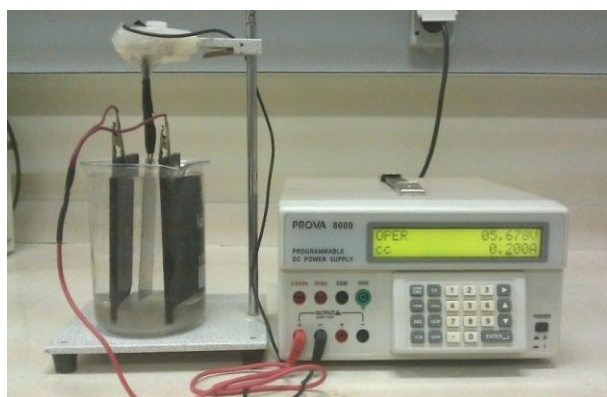
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

نیتрат کبالت شش آبه با جرم مولکولی 3/291 g.mol⁻¹، پلی تترافلورواتیلن (PTFE)، استیلن بلک ساخت شرکت Merck، و آب مقطر در تهیه نانوصفحات هیدروکسید کبالت و بررسی رفتار ابرخازنی آنها مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- روش انجام ترسیب الکتروشیمیایی و تهیه پودر هیدروکسیدی

برای انجام ترسیب الکتروشیمیایی جریان ثابت، یک سیستم دو الکترودی طراحی شد. از منبع تغذیه جریان مستقیم مدل PROVA 8000 (۵ آمپر - ۴۰ ولت) در تمام سنتزها استفاده شده که قابلیت برنامه‌دهی در طول سنتز و دارای دقت یک میلی آمپری می‌باشد (شکل (۱)).



شکل ۱- سیستم آزمایشگاهی طراحی شده برای انجام آزمایشات ترسیب کاتدی

ورق فولاد زنگ نزن ۳۱۶L بعنوان کاتد در سنتز الکتروشیمیایی نمونه ها انتخاب شد. کاتد فولادی زنگ نزن ۳۱۶L قبل از استفاده ابتدا در استون چربی زدایی و سپس مطابق شرایط گفته شده در جدول (۱) الکتروپولیش شد.

جدول ۱- شرایط الکتروپولیش کاتد فولادی ۳۱۶ L

ترکیب حمام	دمای حمام	دانسیته جریان	زمان
Phosphoric acid (50% Vol.) Sulfuric acid (25% Vol.) Deionized water (25% Vol.)	۷۰ °C	۰/۵ A/cm ²	۱۰ min

آند گرافیتی قبل از استفاده، طی دو مرحله زبر سازی سطحی شد. ابتدا صفحات گرافیتی با سمباده مش ۱۵۰۰ پولیش زده و به مدت ۱۲ ساعت در آب مقطر قرار داده شدند. در مرحله ی بعدی در محلول یک مولار اسید سولفوریک به مدت ۴ ساعت زبر سازی شدند. در نهایت صفحات گرافیتی به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر قرار داده شدند. محلول ۰/۰۱ مولار نیترات کبالت ۶ آبه [Co(NO₃)₂.6H₂O] به عنوان الکترولیت استفاده شد. تمامی آزمایش های ترسیب الکتروشیمیایی با اعمال دانسیته جریان ثابت ۰/۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع انجام شدند.

۲-۳- دستگاه های مورد استفاده

برای تهیه الگوی پراش اشعه X از دستگاه Philips X-ray Diffractometer مدل PW-1800 با منبع تابش تک رنگ Cu K α و توان ۳۰ kV استفاده شد. سرعت روبش در طول طیف گیری ۵ degree/min بوده و مقادیر پراش در محدوده ی زاویه ی پراش 2 θ از ۵ تا ۸۰ درجه به دست آمد. طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) با دستگاه اسپکتروفوتومتر Bruker FTIR Vector 22 در محدوده ی عدد موجی 400-4000 cm⁻¹ با استفاده از آشکارساز DTGS ثبت شدند. برای تهیه تصاویر SEM از میکروسکوپ های الکترونی فیلیپس مدل LEO 1455VP استفاده شد. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی (Transmission Electron Microscopy) مدل Phillips EM 2085 با ولتاژ ۱۰۰ kV برای تهیه تصاویر TEM از نمونه ی سنتزی استفاده شد.

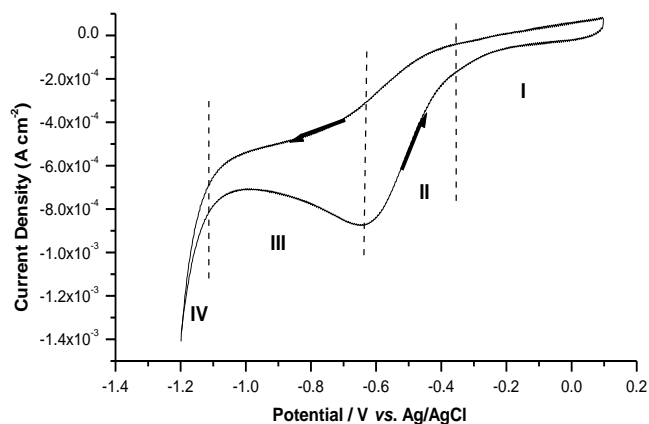
۲-۴- بررسی خواص الکتروشیمیایی

برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی هیدروکسید کبالت سنتز شده از دستگاه Auto Lab مدل (AUTOLAB®, Eco Chemie, PGSTAT 30) استفاده شد. سیستم سه الکترودی شامل الکترود Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع، پلاتین بعنوان الکترود کمکی و مواد اکتیو سنتز شده بعنوان الکترود کار استفاده شد. محلول الکترولیت شامل KOH یک مولار بود. به صورت زیر می باشد. برای آماده سازی الکترود حاوی مواد فعال هیدروکسیدی، مخلوطی از رسوب هیدروکسیدی، استیلن بلک، گرافیت بعنوان هادی و پلی تترافلورواتیلن (PTFE) بعنوان چسباننده به نسبت های وزنی به ترتیب ۷۵:۱۰:۱۰:۵ تهیه شد. مخلوط حاصل تحت فشار بر روی فوم نیکلی پرس و بعنوان الکترود کار در تست های ولتامتری چرخه ای و شارژ-دشارژ با جریان ثابت استفاده شد.

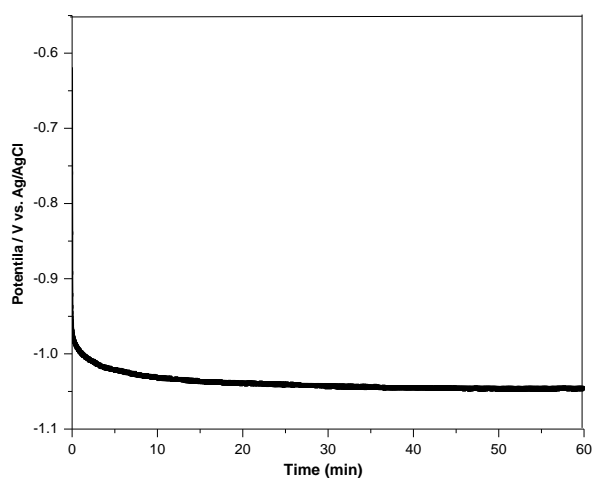
۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی شرایط و مکانیسم تشکیل هیدروکسید کبالت

قبل از انجام آزمایشات ترسیب کاتدی، شرایط سینتیکی و ترمودینامیکی سنتز هیدروکسید حمام نیتراتی با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای و منحنی‌های ولتاژ- زمان ارزیابی شد. بر همین اساس، مکانیسم تشکیل رسوب هیدروکسیدی در دماهای مختلف پیشنهاد شد.



شکل ۲- منحنی ولتامتری چرخه‌ای ناحیه کاتدی الکترواستیل در محلول ۰/۰۱ مولار $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ با سرعت روبش 30 mV s^{-1} در دمای 25°C

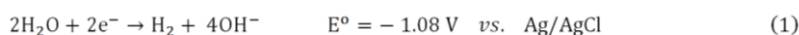


شکل ۳- منحنی پتانسیل- زمان در طول فرآیند ترسیب $\text{Co}(\text{OH})_2$

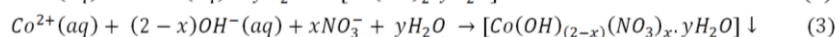
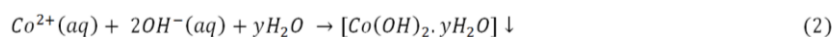
شکل (۲) منحنی ولتامتری چرخه‌ای ناحیه کاتدی برای الکترواستیل در محلول ۰/۰۱ مولار نیترات کبالت (II) را نشان می‌دهد. مناطق پتانسیلی در منحنی ولتامتری شکل (۲) به این صورت است که در پتانسیل‌های بزرگتر از -0.3 V ولت احیای همزمان مولکول‌های اکسیژن اتفاق می‌افتد. از -0.3 V تا -0.7 V ولت دانسیته جریان به سرعت افزایش می‌یابد و به نظر می‌رسد که در این ناحیه تغییری در واکنش‌های احیای اتفاق می‌افتد و گونه بعدی وارد واکنش می‌شود. ناحیه سوم در پتانسیل‌های -0.7 V تا -1.05 V ولت بوده که تقریباً یک حالت پایا یا پایدار برای دانسیته جریان مشاهده می‌شود. با تغییر پتانسیل تغییر

چندانی در دانسیته جریان مشاهده نمی‌شود. این موضوع به تشکیل لایه نازکی از رسوب هیدروکسیدی در سطح کاتد مربوط می‌شود. رسوب هیدروکسیدی عایق بوده و مقاومت در سطح کاتد افزایش یافته است. بنابراین نه تنها تغییر چندانی در دانسیته جریان به علت پوشیده شدن سایت‌های فعال واکنشی توسط فیلم هیدروکسیدی مشاهده نمی‌شود بلکه دانسیته جریان اندکی نیز کاهش می‌یابد. اما با افزایش پتانسیل ($E \geq -1/1V$) و آزاد شدن حباب‌های H_2 سایت‌های فعال واکنش ایجاد شده و دانسیته جریان به شدت افزایش یافته و به دیواره احیای آب می‌رسد. منحنی پتانسیل-زمان در طول ترسیب کاتدی نیز در شکل (۳) نشان داده شده است. مقدار ولتاژ در این منحنی نشان می‌دهد که واکنش احیای آب واکنش اصلی در تولید باز در سطح کاتد می‌باشد. با توجه به نتایج حاصل از ولتامتری چرخه‌ای و منحنی‌های پتانسیل-زمان می‌توان مکانیسم زیر را برای ترسیب فیلم هیدروکسیدی پیشنهاد داد:

- مرحله اول: تولید OH^-



- مرحله دوم: تشکیل رسوب

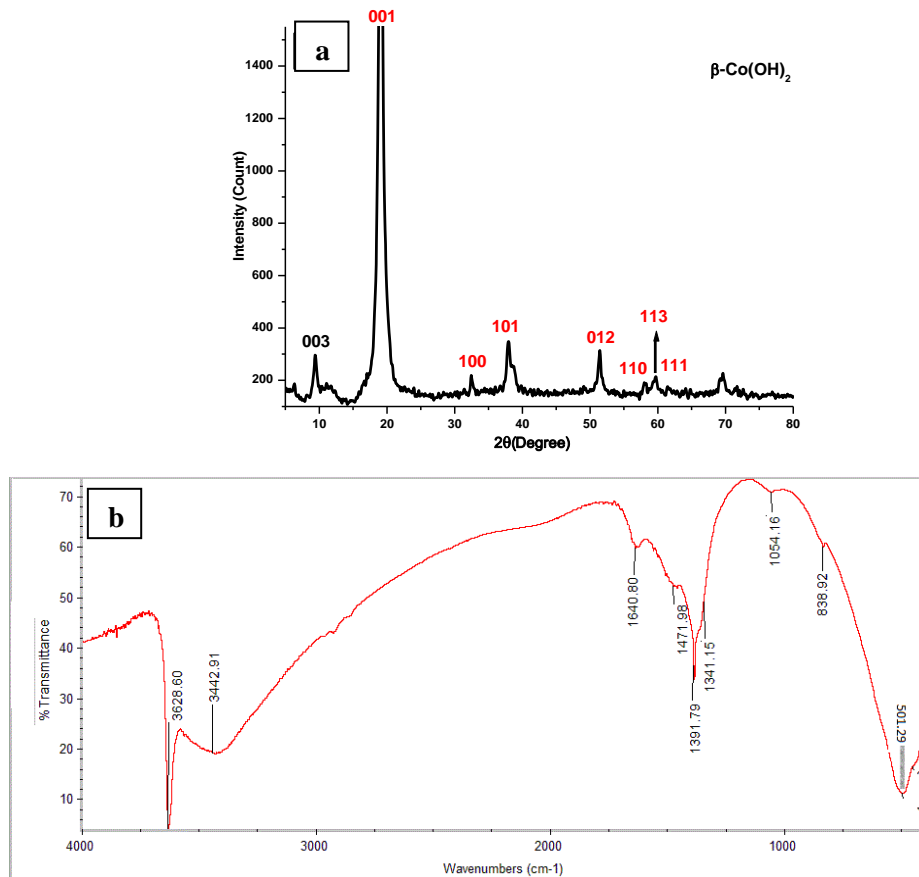


بطور کلی می‌توان نتیجه گرفت که شرایط سینتیکی و ترمودینامیکی برای ترسیب هیدروکسید کبالت در حمام نیتراتی کاملاً مهیا می‌باشد.

۲-۳- نتایج آنالیز پراش پرتو X و طیف سنجی FT-IR

الگوی XRD نمونه‌ی هیدروکسیدی سنتز شده در دماهای مختلف در شکل (۴a) ارائه شده است. پیک‌های مشاهده در تمامی طیف‌های نمونه‌های هیدروکسیدی با فاز هگزگونال β هیدروکسید کبالت (JCPDS File No. 30-443) مطابقت کامل دارد. هیچگونه پیکی مبنی بر وجود فاز α در طیف‌های XRD دیده نمی‌شود. برای شناسایی بهتر نمونه‌ی تهیه شده، از نمونه سنتزی در محدوده‌ی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} هرتر طیف FTIR گرفته شد. شکل (۴b) طیف IR نمونه سنتز شده را نشان می‌دهد. محل و مشخصات پیک‌های مشاهده شده در جدول (۲) لیست شده است. پیک واقع در 3628 cm^{-1} به ارتعاش کششی O-H متصل به Co در ساختار فاز β -Co(OH)₂ بوده و این پیک مختص این فاز هیدروکسید کبالت می‌باشد. پیک‌های مشاهده شده در 3442 cm^{-1} و 1640 cm^{-1} وجود آب سطحی در این نمونه را تایید می‌کند. پیک‌های مشاهده شده در 1391 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات گروه نیترات است. وجود این پیک‌ها نشان دهنده‌ی درج شده نیترات در فرآیند ترسیب و تاییدی بر مکانیسم پیشنهادی مطابقت دارد. پیک‌های مشاهده شده در 1341 cm^{-1} ، 1054 cm^{-1} ، 838 cm^{-1} و 1471 cm^{-1} مربوط به

گروه کربنات است که احتمالاً از طریق هوا توسط نمونه (واکنش هیدروکسید با CO_2 هوا) جذب شده اند. پیک مشاهده شده در 501 cm^{-1} به مد ارتعاشی Co-O مربوط بوده و تاییدی بر هیدروکسید بودن نمونه‌ی تهیه شده می باشد.



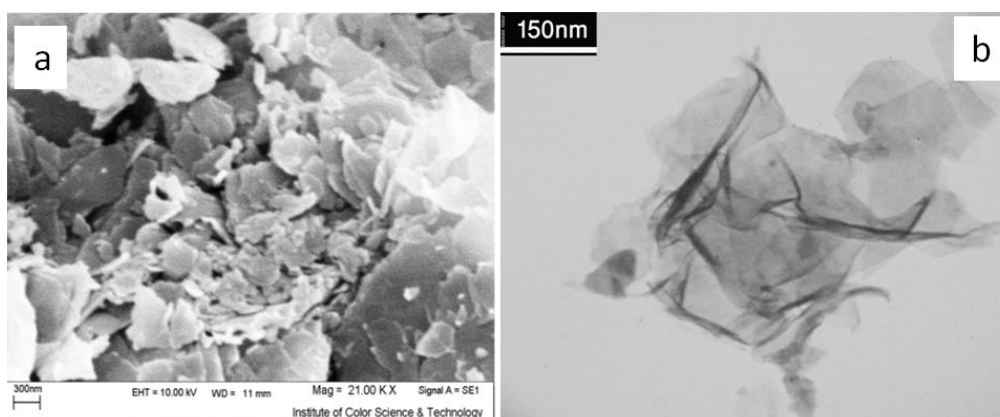
شکل ۴- (a) الگوی XRD و (b) طیف FT-IR نانوصفحات هیدروکسید کبالت تهیه شده

جدول ۲- منشا و محل پیک های مشاهده شده در طیف های IR

Peak position (cm^{-1})	Assignment
3460-3470	H-O-H stretching
1630-1640	H-O-H bending
1520-1525	Carbonate group stretching
1395-1410	Carbonate group stretching
1380-1385 and 820-840	Nitrate group stretching
1070-1075	CO symmetric stretching
855-860	CO deformation
510- 530 and 425-445	Co-O-H vibrational modes

۳-۳- نتایج تصویر برداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری

تصاویر SEM و TEM نمونه‌ی تهیه شده در شکل (۵) نشان داده شده است. در تصاویر SEM صفحات فشرده و متراکم شش ضلعی یا هگزاگونالی شکل دیده می‌شود شکل (۵a). تصاویر TEM در شکل (۵b) نشان می‌دهد که این صفحات هگزاگونال دارای شکل منظمی بوده و اندازه اضلاع یا لبه های این صفحات از ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر متغیر است.



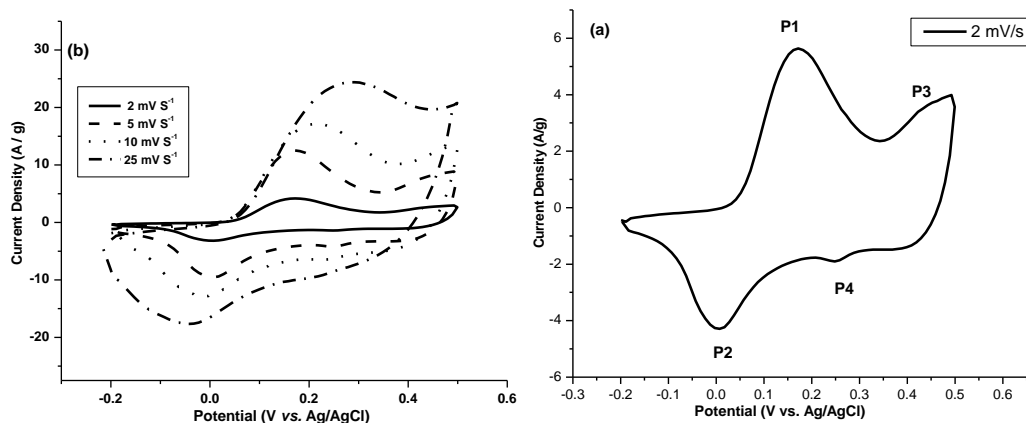
شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی (a) روبشی (SEM) و (b) عبوری (TEM) نانوصفحات هیدروکسید کبالت تهیه شده

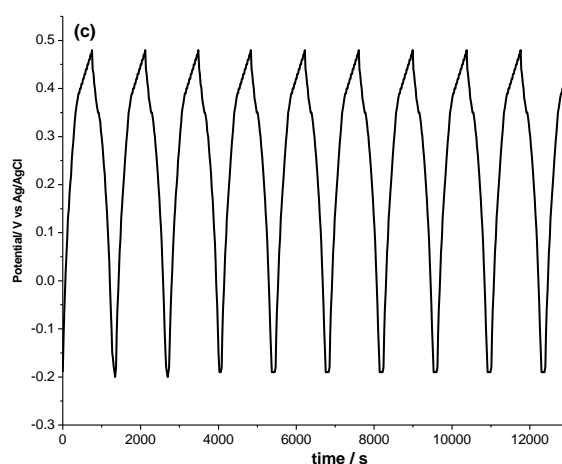
همانطور که مشاهده می‌شود، در سطح الکتروود اصلاح نشده پاسخی ضیف برای اکسایش فولیک اسید حاصل می‌گردد در حالیکه در سطح الکتروود اصلاح شده بهبود چشمگیر در جریان پیک اکسایش فولیک اسید مشاهده شد که بیانگر تاثیر مثبت ترکیب اصلاحگر در بهبود پاسخ می‌باشد. با توجه به جابه‌جائی اندک پیک آندی در سطح الکتروود اصلاح شده نسبت به الکتروود عریان، افزایش چشمگیر مشاهده شده در پاسخ ولتامتری به افزایش سطح موثر الکتروود و جذب موثر ملکول‌های فولیک اسید بر سطح الکتروود اصلاح شده با نانو ذرات کربنی نسبت داده می‌شود.

۳-۴- بررسی خواص الکتروشیمیایی

۳-۴-۱- نتایج ولتامتری چرخه ای

شکل ۶ منحنی‌های CV و شارژ-دشارژ الکترودهای ساخته شده از نانوساختارهای تهیه شده را در الکتروولیت ۱ مولار KOH در پنجره‌ی پتانسیلی ۰/۲- تا ۰/۵۵ ولت نسبت به الکتروود رفرنس Ag/AgCl نشان می‌دهد.





شکل ۶- (b) و (a) منحنی‌های ولتامتری چرخه ای الکتروود تهیه شده از نانوصفحات β -Co(OH)₂ با سرعت روبش‌های متفاوت و (c) شارژ-دشارژ با جریان ثابت ۲ A/g (ده سیکل اول) در محلول ۱ مولار KOH

بر اساس مرجع های [۲۴-۲۶]، پیک های ردوکسی که در منحنی های ولتامتری هیدروکسید کبالت دیده می شوند مطابق با واکنش های زیر هستند:



در حقیقت پیک آندی مربوط به اکسیداسیون β -Co(OH)₂ به β -CoOOH و پیک کاتدی مربوط به فرآیند برعکس می باشد که مبین فرآیند انتقال تک الکترونی شبه برگشت پذیر هستند. بنابراین، می توان گفت که ظرفیت خازنی مشاهده شده برای این نمونه منحصر بر اساس مکانیسم ردوکس بوده و رفتار خازنی مشاهده شده از نوع خازن فارادی است. عموماً در خازن لایه دوگانه الکتریکی، منحنی‌های CV مستطیلی شکل بوده و رفتار خازنی از جدایی بار در سطح مشترک الکتروود/الکترولیت نشأت می گیرد. بنابراین ذخیره بارهای الکتریکی اساساً غیر فارادی بوده و تجمع بارهای یونی در لایه دوگانه در این سطح مشترک اتفاق می افتد. نکته مهمی که در این منحنی‌ها دیده می شود این است که شکل این منحنی‌ها با افزایش سرعت روبش تغییر کرده است. با افزایش سرعت روبش، جریان آندی و کاتدی بیشتر شده ولی فرم منحنی‌های ولتامتری تغییری نکرده است که نشان دهنده‌ی سریع بودن واکنش‌های اکسیداسیون و احیا در سطح نمونه سنتز شده می باشد (شکل (5b)). با استفاده از فرمول (۶) و با انتگرال گیری از سطح زیر منحنی‌های شکل (5b) می توان میانگین ظرفیت خازنی β -Co(OH)₂ سنتز شده محاسبه نمود [۲۸]:

$$C = \frac{1}{mv(V_a - V_c)} \int_{V_a}^{V_c} I(V) dV \quad (6)$$

ظرفیت خازنی محاسبه شده در سرعت های روبش متفاوت برای هر نمونه در جدول (۳) آورده شده است.

جدول ۳- ظرفیت های خازنی محاسبه شده از منحنی های CV و شارژ-دشارژ

ظرفیت تئوریتیکی (F/g)	ظرفیت محاسبه شده از منحنی های شارژ-دشارژ (F/g)			ظرفیت محاسبه شده از منحنی های CV (F/g) سرعت روبش پتانسیل (mV s ⁻¹)			
	Capacity decay (%)	500th cycle	1th cycle	۲۵	۱۰	۵	۲
۱۹۴۵	۲/۱	۸۹۴/۷	۹۱۵/۵	۷۳۱/۶	۸۲۶/۸	۹۰۴/۲	۹۹۵/۱

با توجه به مقادیر محاسبه شده می توان گفت که نانوساختار تهیه شده دارای عملکرد خوبی است. همچنین مقادیر ظرفیت ارائه شده توسط نانوساختار تهیه شده با مقادیر گزارش شده برای انواع نانوساختارهای تهیه شده از هیدروکسید کبالت قابل مقایسه است. برای مثال: ۶۰۹/۴ فاراد بر گرم برای ساختارهای فلز مانند متخلل در سرعت روبش ۱۰ میلی ولت بر ثانیه [۲۵]، ۱۰۴۷/۳ فاراد بر گرم برای نانورقه های متخلل در سرعت روبش ۱۰ میلی ولت بر ثانیه [۲۹]، ۷۷۲/۸ فاراد بر گرم برای ساختارهای برگی شکل در سرعت روبش ۱۰ میلی ولت بر ثانیه [۳۰]، ۷۱۱/۳ فاراد بر گرم برای نانورقه های هیدروکسید کبالت در سرعت روبش ۲۵ میلی ولت بر ثانیه [۳۱]، ۳۸۹/۵ فاراد بر گرم برای ساختارهای ستاره ای سه بعدی در سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه [۳۲]، ۵۳۰ فاراد بر گرم برای ساختارهای مخروطی شکل در سرعت روبش ۱۰ میلی ولت بر ثانیه [۳۳] و ۷۴۱/۴ فاراد بر گرم برای ساختارهای گل مانند هیدروکسید کبالت/نیکل در سرعت روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه [۳۴] در مقالات گزارش شده است. مقایسه ظرفیت ارائه شده توسط نانوساختار تهیه شده در این مقاله با مقادیر گزارش شده بالا نشان می دهد که نانوصفحات هیدروکسید کبالت تهیه شده عملکرد بسیار عالی ارائه کرده است

۳-۶- نتایج شارژ-دشارژ

ظرفیت الکتروشیمیایی این هیدروکسید با تکنیک شارژ-دشارژ و با اعمال جریان ثابت نیز اندازه گرفته شد. الکتروود ساخته شده از نانوصفحات هیدروکسیدی ۵۰۰ سیکل کاری با اعمال جریان ثابت ۲ A g⁻¹ در محدوده پتانسیلی ۰-۲ تا ۰/۵ ولت نسبت Ag/AgCl شارژ-دشارژ شد. ده سیکل اول شارژ-دشارژ این هیدروکسید در شکل (۵c) نشان داده شده است. شکل این منحنی ها موید رفتار خازنی فارادی این ماده می باشد. بر اساس این منحنی ها و با استفاده از فرمول زیر ظرفیت خازنی آن محاسبه شد:

$$C_m = \frac{C}{m} = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m} \quad (7)$$

در این رابطه، I جریان اعمالی بر حسب آمپر بر گرم (۰/۵)، ΔV محدوده پتانسیلی (V ۰/۵۵)، Δt زمان یک سیکل دشارژ بر حسب ثانیه و m مقدار وزنی ماده اکتیو بر حسب گرم می باشد. مقدار ظرفیت محاسبه شده برابر با ۹۱۵/۵ فاراد بر گرم بود که

به مقادیر محاسبه شده از منحنی‌های CV بسیار نزدیک می‌باشد. همچنین برای سیکل ۵۰۰ام ظرفیتی برابر با ۸۹۴/۷ فاراد بر گرم محاسبه شد که تنها ۲ درصد کاهش نسبت به ظرفیت محاسبه شده از سیکل اول را نشان می‌دهد. همچنین مقادیر ظرفیت ارائه شده توسط نانوساختار تهیه شده با مقادیر گزارش شده برای انواع نانوساختارهای تهیه شده از هیدروکسید کبالت قابل مقایسه است. برای مثال: ۵۶۲ فاراد بر گرم برای نانوساختار مخروطی شکل در دانسیته جریان دشارژی ۲ آمپر بر گرم و بقا ظرفیتی ۸۸ درصد بعد از ۳۰۰۰ سیکل کاری [۳۳]، ۴۹۷ فاراد بر گرم برای ساختارهای گل مانند هیدروکسید کبالت/نیکل در دانسیته جریان دشارژی ۲ آمپر بر گرم و بقا ظرفیتی ۷۴/۳ درصد بعد از ۳۵۰۰ سیکل کاری [۳۴]، ۳۰۱/۴ فاراد بر گرم برای کامپوزیت هیدروکسید کبالت/ کربن فعال در دانسیته جریان دشارژی ۱ آمپر بر گرم [۳۵]، ۳۵۸/۵ فاراد بر گرم برای نانوسیم‌های هیدروکسید کبالت در دانسیته جریان دشارژی ۲ آمپر بر گرم و ۸۶/۳ درصد بقا ظرفیت بعد از ۵۰۰۰ سیکل کاری [۳۶]، ۱۳۵۰/۲ فاراد بر گرم برای میکروکرات سه بعدی هیدروکسید کبالت در دانسیته جریان دشارژی ۰/۳ آمپر بر گرم و ۹۲/۳ بقا ظرفیت بعد از ۱۰۰۰ سیکل کاری [۳۷]، ۱۰۸۳/۱ فاراد بر گرم برای کامپوزیت هیدروکسید کبالت/ نانولوله‌های کربنی در دانسیته جریان دشارژی ۰/۸۳ آمپر بر گرم و ۸۲/۵ بقا ظرفیت بعد از ۲۰۰۰ سیکل کاری [۳۸] و ۴۱۶/۷ فاراد بر گرم برای نانوساختار لایه‌مانند هیدروکسید کبالت در دانسیته جریان دشارژی ۰/۵ آمپر بر گرم و ۹۷/۵ درصدی بقا ظرفیت بعد از ۲۵۰ سیکل کاری [۳۹] مشاهده شده است. با مقایسه مقادیر عملکرد ابرخازنی گزارش شده برای نانوساختارهای مختلف سنتز شده با نانوساختار تهیه شده در این مقاله، می‌توان دید که نانوصفحات β -Co(OH)₂ علاوه بر عملکرد الکتروشیمیایی بسیار خوب، دارای عمر سیکلی کاملاً بالایی نیز هستند.

۴- نتیجه‌گیری

سنتز الکتروشیمیایی نانوصفحات هیدروکسید کبالت با اعمال دانسیته جریان ۰/۵ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع در محلول ۰/۰۰۵ مولار نیترات کبالت انجام شد. مطالعات ساختاری بوسیله XRD و FT-IR تایید کرد که نمونه تهیه شده هیدروکسید کبالت کاملاً خالص با فاز کریستالی β می‌باشد. مشاهدات SEM و TEM مورفولوژی نانوصفحاتی هم شکل و هگزاگونال هیدروکسید تهیه شده را آشکار کرد. بررسی‌های الکتروشیمیایی با تکنیک‌های ولتامتری چرخه‌ای و شارژ-دشارژ بر روی الکتروود ساخته شده از نانوصفحات تهیه شده، عملکرد ابرخازنی آنها را تایید کرد.

۵- مراجع

- [1] K. Watanabe, T. Kikuoka and N. Kumagai, *Journal of Applied Electrochemistry*, **25** (1995) 219.
- [2] P. Elumalai, H. N. Vasan and N. Munichandraiah, *Journal of Power Sources*, **93** (2001) 201.
- [3] M. Dinamani and P. V. Kamath, *Journal of Applied Electrochemistry*, **305** (2000) 1157.
- [4] N. Jozer, D. G. Chen and T. Buyuklimanli, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **52** (1998) 223.

- [5] R. Ma, Z. Liu, K. Takada, K. Fukuda, Y. Ebina, Y. Bando and T. Sasaki, *Inorganic Chemistry*, **45** (2006) 3964.
- [6] C. Faure, C. Delmas and M. Fousassier, *Journal of Power Sources*, **35** (1991) 279.
- [7] P. V Kamath and N. Y. Vasanthacharya, *Journal of Applied Electrochemistry*, **22** (1992) 483.
- [8] P. V. Kamath, M. Dixit, L. Indira, A. K. Shukla, V. G. Kumar and N. Munichandraiah, *Journal of The Electrochemical Society*, **141** (1994) 2956.
- [9] P. V. Kamath and G. H. A. Therese, *Journal of Solid State Chemistry*, **128** (1997) 38.
- [10] Y. Hou, H. Kondoh, M. Shimojo, T. Kogure and T. Ohta, *Journal of The Physical Chemistry B*, **109** (2005) 19094.
- [11] J. Wu, H. Zhang, N. Du, X. Ma and D. Yang, *Journal of The Physical Chemistry B*, **110** (2006) 11198.
- [12] J. T. Sampanthar and H. C. Zeng, *Journal of The American Chemical Society*, **124** (2002) 6668.
- [13] W. Z. Wang, Q. Zhou, L. Wang, T. Yang and G. Zhang, *Journal of Crystal Growth*, **312** (2010) 3485.
- [14] R. Qiao, X.L. Zhang, R. Qiu, J.C. Kim and Y.S. Kang, *Chemistry - A European Journal*, **15** (2009) 1886.
- [15] S. Xiong, C. Yuan, X. Zhang, B. Xi and Y. Qian, *Chemistry - A European Journal*, **15** (2009) 5320.
- [16] F. Zhan, B. Geng and Y. Guo, *Chemistry - A European Journal*, **15** (2009) 6169.
- [17] J. Yang, H. Liu, W. N. Martens and R. L. Frost, *Journal of The Physical Chemistry C*, **114** (2010) 111.
- [18] Z. Liu, R. Ma, M. Osada, K. Takada and T. Sasaki, *Journal of The American Chemical Society*, **127** (2005) 13869.
- [19] W. Zhou, D.D. Zhao, M.W. Xu, C.L. Xu and H.L. Li, *Electrochimica Acta*, **53** (2008) 7210.
- [20] J. R. S. Brownson and C. Levy-Clement, *Physica Status Solidi*, **245** (2008) 1785.
- [21] J. R. S. Brownson and C. Levy-Clement, *Electrochimica Acta*, **54** (2009) 6637.
- [22] E. A. McNally, I. Zhitomirsky and D. S. Wilkinson, *Materials Chemistry and Physics*, **91** (2005) 391.
- [23] C. M. Wu, C. Y. Fan, I. W. Sun, W. T. Tsai and J. K. Chang, *Journal of Power Sources*, **196** (2011) 7828.
- [24] B. E. Prasad, P. V. Kamath and S. Upadhyaya, *Journal of The American Chemical Society*, **91** (2008) 3870.
- [25] S. L. Chou, J. Z. Wang, H. K. Liu and S. X. Dou, *Journal of The Electrochemical Society*, **155** (2008) A926.
- [26] J. K. Chang, C. M. Wu and I. W. Sun, *Journal of Materials Chemistry*, **20** (2010) 3729.

- [27] T. Zhao, H. Jiang and J. Ma, *Journal of Power Sources*, **196** (2011) 860.
- [28] L. B. Kong, M. C. Liu, J. W. Lang, M. Liu and Y. C. Luo, *Journal of Solid State Chemistry*, **15** (2011) 571.
- [29] A. A. Malek Barmi, M. Aghazadeh and B. Arhami, H. Mohammad Shiri, A. Amini Fazl, E. Jangju, *Chemical Physics Letters*, **541** (2012) 65.
- [30] M. Aghazadeh, A. A. Malek Barmi and T. Yousefi, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **9** (2012) 225.
- [31] W. Yang, Y. Feng, N. Wang, H. Yuan and D. Xiao, *Journal of Alloys and Compounds*, **644** (2015) 836.
- [32] X. Tan, H. Gao, M. Yang, Y. Luan, W. Dong, Z. Jin, J. Yu, Y. Qi, Y. Feng and G. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, **608** (2014) 278–282
- [33] F. Cao, G. X. Pan, P. S. Tang and H. F. Chen, *Journal of Power Sources*, **216** (2012) 395.
- [34] Y. Tang, Y. Liu, S. Yu, W. Guo, S. Mu, H. Wang, Y. Zhao, L. Hou, Y. Fan and F. Gao, *Electrochimica Acta*, **161**, **10** (2015) 279.
- [35] T. M. Masikhwa, J. K. Dangbegnon, A. Bello, M. J. Madito and D. Momodu and N. Manyala, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **88** (2016) 60.
- [36] Y. Tang, Y. Liu, S. Yu, S. Mu, S. Xiao, Y. Zhao and F. Gao, *Journal of Power Sources*, **256** (2014) 160.
- [37] D. Li, F. Yu, Z. Yu, X. Sun and Y. Li, *Materials Letters*, **158** (2015) 17.
- [38] J. Zhang, X. Wang, J. Ma, S. Liu and X. Yi, *Electrochimica Acta*, **104** (2013) 110.
- [39] Z. Hu, L. Mo, X. Feng, J. Shi, Y. Wang and Y. Xie, *Materials Chemistry and Physics*, **114** (2009) 53.