



ساخت الکترو د چندسازه براساس گرافن / آهن-مس برای کاربرد در دستگاه‌های ذخیره‌ساز انرژی الکتریکی

موژان ظهیری راد، سید مجید محسنی*، سعادت مختاری، زهرا شیخی فرد

گروه فیزیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

چکیده: در این مقاله، الکترودی برای ابرخازن با استفاده از گرافن متورق شده و آلاییده شده با فلزات مغناطیسی و مشتقات اکسیدی آن‌ها ساخته شد. ماده‌ی سنتز شده به عنوان ماده‌ی فعال ذخیره‌ساز انرژی الکتریکی بر روی زیرلایه‌ی فوم نیکل قرار گرفت و خواص الکتروشیمیایی آن مورد بررسی قرار گرفت. ساختار و ترکیب‌های موجود در نمونه‌های سنتز شده با طیف‌سنجی پراش پرتوی ایکس (XRD)، پرتوی ایکس انرژی تفکیک شده (EDS) و طیف‌سنجی رامان مطالعه شد. همچنین برای شناسایی مورفولوژی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM و HRTEM) بهره گرفته شد. مطالعات ولتاژمتری چرخه‌ای و شارژ-دشارژ نشان دادند که رفتار ماده‌ی سنتز شده باتری‌گونه است. براساس نتایج حاصل از ظرفیت ویژه در سرعت‌های روبش ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۷۰ در الکترولیت ۱ مولار KOH، بالاترین ظرفیت مربوط به سرعت روبش ۵ mV/s است که ظرفیت در آن برابر با ۱۱۲۴/۶۳ F/g است.

واژگان کلیدی: ابرخازن، سیستم‌های باتری‌گونه، گرافن، اکسید آهن-مس

*m-mohseni@sbu.ac.ir

۱- مقدمه

برجسته، سازگاری با محیط زیست و آماده‌سازی آسان، ابرخازن‌ها به عنوان یکی از محتمل‌ترین دستگاه‌های ذخیره انرژی پاک برای عبور از بحران انرژی جهان محسوب می‌شوند [۲]. این دسته از خازن‌ها چگالی انرژی بیشتری نسبت به خازن‌های معمولی و چگالی توان بزرگتری نسبت به باتری‌ها دارند. در نتیجه، می‌توان گفت این نوع دستگاه‌های ذخیره‌ساز انرژی، یک راهکار مناسب برای افزایش عملکرد و کارایی باتری‌ها هستند. ابرخازن‌ها از نظر سازوکار ذخیره‌ی انرژی به سه دسته‌ی خازن‌های لایه دوگانه الکتروشیمیایی، شبه‌خازن‌ها و خازن‌های هیبریدی تقسیم می‌شوند. در مقایسه با خازن‌های لایه دوگانه الکتروشیمیایی که ذخیره‌ی بار در آن‌ها به صورت الکترواستاتیکی است، شبه‌خازن‌ها بار الکتریکی را به صورت فارادی ذخیره

انرژی از مهم‌ترین مباحث قرن اخیر است. سیستم‌های ذخیره-سازی انرژی نقشی مهم و اساسی در دنیای امروز دارند. بیشترین نیاز انرژی ما از طریق سوخت‌های فسیلی تامین می‌شود که برای محیط زیست بسیار مخرب هستند. از آنجایی که نگرانی‌ها درباره استفاده از سوخت‌های فسیلی به دلیل گرم شدن جهان و کاهش منابع طبیعی افزایش یافته، تلاش‌ها برای استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر گسترش پیدا کرده است [۱].

ابرخازن‌ها به عنوان دستگاه‌های ذخیره‌سازی سبز و با بازده بالا، توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. با توجه به چگالی توان بالا (۱۰ kW/kg)، فرایندهای شارژ-دشارژ سریع، پایداری چرخه‌ای

می‌کنند. بنابراین، انتقال بار بین الکتروود و الکتروولیت از طریق واکنش‌های شیمیایی انجام می‌شود. فرایند فارادی موجب افزایش ظرفیت و چگالی انرژی شبه‌خازن‌ها نسبت به خازن‌های لایه دوگانه الکتروشیمیایی می‌شود. خازن‌های هیبریدی به دلیل داشتن مزایای بسیار زیاد و نداشتن معایب خازن‌های لایه دوگانه الکتروشیمیایی و شبه‌خازن‌ها، دارای کارایی بهتری هستند. استفاده از هر دو فرایند فارادی و غیرفارادی در ذخیره‌ی بار الکتریکی باعث شده است که خازن‌های هیبریدی توانایی دستیابی به چگالی انرژی و توان بالاتری نسبت به خازن‌های لایه دوگانه الکتروشیمیایی و همچنین، پایداری چرخه‌ای بهتری نسبت به شبه‌خازن‌ها داشته باشند [۳]. با این حال، توسعه ابرخازن‌ها به دلیل چگالی انرژی ($5-10 \text{ Wh/kg}$) کمتر از باتری‌های لیتیومی - یونی بسیار عقب است و ابرخازن‌ها اغلب برای ذخیره‌ی انرژی با باتری‌های لیتیومی-یونی ترکیب شده‌اند. اخیراً، نوعی ابرخازن باتری‌گونه برای تامین نیازهای الکترونیکی چندمنظوره، وسایل نقلیه‌ی الکتریکی هیبریدی و تجهیزات صنعتی طراحی شده است [۲]. در ابرخازن‌ها، به خصوص مواد باتری‌گونه امیدوارکننده هستند، زیرا ویژگی‌های برجسته‌ای مانند چگالی انرژی بالا و ثبات چرخه‌ای طولانی مدت را نشان می‌دهند. آن‌ها همچنین آلودگی زیست محیطی ایجاد نمی‌کنند و هزینه‌ی ساخت آن‌ها نیز پایین است [۴]. یکی از زمینه‌های فعال در علم مواد، توسعه مواد جدید برای کاربردهای انرژی است که شامل مواد با ویژگی‌های ویژه به عنوان ماده الکتروود برای باتری‌های لیتیومی-یونی، ابرخازن‌ها و پیل‌های سوختی است [۵]. مواد الکتروود نقش مهمی را در عملکرد ابرخازن ایفا می‌کنند. این مواد باید ظرفیت بالا به منظور به‌دست آوردن بهترین نتایج عملکرد را فراهم آورند. ظرفیت ابرخازن به مساحت سطح موثر مواد بستگی دارد. از نظر الکتروشیمیایی مساحت سطح موثر به وسیله اندازه‌ی حفره‌ی مواد رسانا تعیین می‌شود که در نانوساختارها این ویژگی قابل تنظیم است [۶]. مواد بر پایه‌ی کربن، بسپارهای هادی و اکسیدهای فلزی از جمله مواد فعال الکتروودی در ابرخازن‌ها هستند. کربن رایج‌ترین ماده‌ی الکتروودی است که به صورت تجاری در ابرخازن‌ها کاربرد دارد. از مزایای مواد کربنی می‌توان به رسانایی بالا، مساحت سطح زیاد، مقاومت در برابر خوردگی، فراوانی، پایداری در دمای بالا، ساختار منافذ کنترل شده، پردازش آسان و

سازگاری در مواد چندسازه اشاره کرد. افزون بر دو ویژگی هدایت زیاد و سطح زیاد، اندازه منافذ نقشی قابل توجهی دارد [۷]. کربن‌های فعال (AC)، نانولوله‌های کربنی (CNT) و گرافن اشکال متفاوتی از مواد کربنی هستند که معمولاً به‌عنوان مواد الکتروود ابرخازنی استفاده می‌شوند، که گرافن یکی از پرکاربردترین این دسته از مواد است. مواد گرافنی چگالی توان و عمر چرخه‌ای زیادی از خود نشان داده‌اند، اما هنوز ظرفیت ویژه آن‌ها بسیار کمتر از مقدار تئوری برای تک‌لایه‌های گرافنی است [۸]. یکی از روش‌هایی که به منظور افزایش ظرفیت مواد گرافنی استفاده می‌شود، هیبرید کردن این مواد با اکسیدهای فلزات واسطه است. در این چندسازه‌ها ماده‌ی کربنی باعث بهبود هدایت الکتروودها می‌شود و ذخیره بار را از طریق سازوکار غیرفارادی فراهم می‌سازد و اکسید فلزی نیز موجب افزایش ظرفیت کل می‌شود. به این ترتیب با بهره‌گیری از خواص هم‌افزایی در چندسازه می‌توان به عملکرد و کارایی بهتری دست یافت [۹]. مطالعات زیادی درباره‌ی مواد برپایه‌ی کربن و همراه با اکسیدهای فلزی به عنوان ماده فعال ابرخازن گزارش شده است. برای مثال Xia و همکارانش با سنتز نانوساختار گرافن/ Fe_2O_3 در الکتروولیت ۱ مولار KOH ظرفیت 638 F/g را در سرعت روبش 1 mV/s گزارش کردند [۱۰]. همچنین، Wang و همکارانش ظرفیت $151/8 \text{ F/g}$ را در چگالی جریان 1 A/g برای ترکیب نانوساختاری گرافن/ Fe_2O_3 به‌دست آوردند [۱۱]. در پژوهشی دیگر Wang و همکارانش، ترکیب گرافن/ Fe_2O_3 را با روش آب گرمای سنتز کرده و ظرفیت 226 F/g را در چگالی جریان 1 A/g به‌دست آوردند [۱۲]. در این مقاله، با استفاده از روش الکتروشیمیایی، گرافن متورق شده و در کنار آن همزمان با فلزات و مشتقات اکسیدی آن‌ها و فلزات مغناطیسی آلائیده شده است. مواد به‌دست آمده به صورت چندسازه برای استفاده برای الکتروود شناسایی و بررسی شده‌اند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- دستگاه‌های مورد استفاده

برای شناسایی مواد سنتز شده از پراش پرتوی ایکس (XRD, Cu $\lambda=0.154 \text{ nm}$) و طیف‌سنجی رامان (RM N1-541, 532)

برای تهیه الکترولیت از نمک‌های سولفات آهن و سولفات مس استفاده شد. الکترولیت با ترکیب محلول ۰/۱ مولار سولفات آهن ۷ آبه ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) و محلول ۰/۰۲۵ مولار سولفات مس ۵ آبه ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) تهیه شد. در پایان ۰/۰۱ گرم سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات (SDS) به الکترولیت افزوده و در آن به مدت یک دقیقه حل شد.

طبق الگویی که در شکل ۱-ب مشاهده می‌شود، جریان اعمال و این سیکل ۱۲ مرتبه تکرار شده است. پس از کامل شدن روند لایه‌برداری، ماده انباشت شده به داخل محلول تراشیده شد و به طور مکرر با آب دوبار تقطیر شده شسته شد تا نمک‌های باقیمانده از بین برود. ماده بدست آمده به مدت ۲۱ ساعت در کوره در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتیگراد بازپخت شد.

۲-۳- ساخت الکتروود ابرخازن

ساخت الکتروود از طریق نشانند ماده‌ی فعال بر روی زیرلایه‌ی موردنظر انجام شد. ماده‌ی فعال در الکتروود ابرخازن پودر ترکیب گرافن/آهن-مس بدست آمده از سنتز است. برای ساخت الکتروود با استفاده از مواد به شکل پودر به یک چسب بسپاری نیاز است. در این آزمایش از ترکیب بسیار پلی وینیل الکل (PVA) و حلال متیل‌پیرولیدون (N-Methyl-2-pyrrolidone) با نسبت ۱ به ۱۰ چسب موردنظر تهیه شد. برای ساخت الکتروود، ۰/۵ میلی‌گرم از ترکیب گرافن/آهن-مس با یک قطره از چسب PVA مخلوط شد تا جایی که ذرات پودری ماده کاملاً در چسب به‌طور همگن توزیع و یکدست شد. سپس، با افزودن یک تا دو قطره اتانول با خلوص ۹۶٪ ترکیب به‌دست آمده جمع و با ضربه‌های متوالی به صفحه‌ای چسبنده تبدیل شد. ماده مسطح چسبنده بر روی یک قطعه ۱×۱ سانتی‌متر فوم نیکل قرار داده و به وسیله دستگاه پرس کاملاً چسبانده شد. این الکتروود به عنوان الکتروود کار در اندازه‌گیری‌های الکتروشیمی مورد استفاده قرار گرفت.

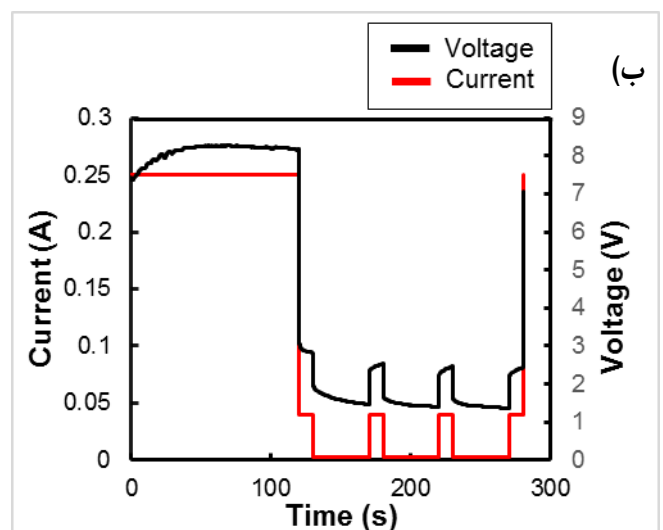
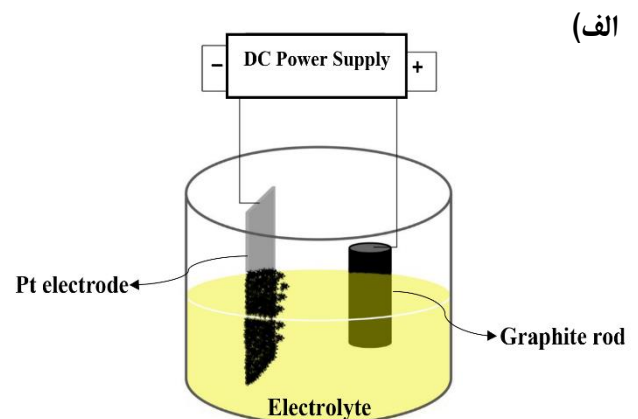
۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی

nm laser beam) استفاده شده است. همچنین برای شناسایی مورفولوژی و بررسی عناصر موجود در ترکیب از میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف‌سنجی پرتوی ایکس انرژی تفکیک شده (EDS) (MIRA3, TESCAN) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (FEI Tecnai G2 F20, Philips Co., Netherlands) بهره گرفته شده است. مطالعات الکتروشیمیایی به‌وسیله‌ی دستگاه الکتروشیمی μ AutoLab III انجام شده است.

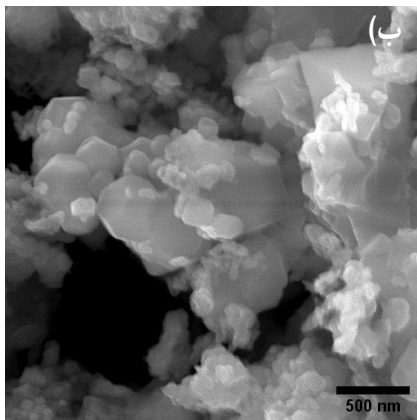
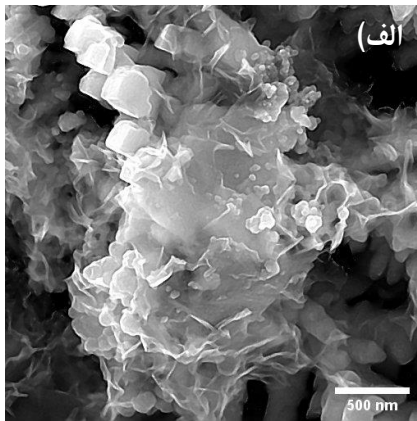
۲-۲- سنتز چندسازه گرافن/آهن-مس

سنتز گرافن به‌وسیله‌ی لایه‌برداری قرص گرافیت انجام شد. لایه‌برداری الکتروشیمیایی گرافیت در یک سیستم دو الکترودی انجام شد که در آن از پلاتین به عنوان کاتد و از گرافیت به عنوان آند استفاده شد (شکل ۱-الف).

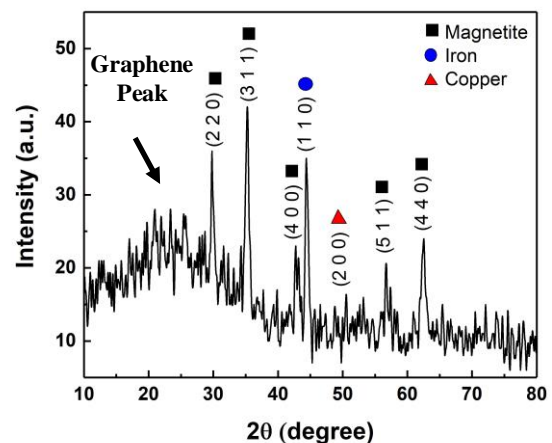


شکل ۱: الف) شکل طرح‌واره لایه‌نشانی ترکیب گرافن/آهن-مس، ب) نمودار جریان و ولتاژ برحسب زمان فرایند سنتز

از زاویه‌ی دیگر ورقه‌های گرافن را نشان می‌دهد که با ذرات اکسید آهن و مس پوشانده شده است و این نکته را تایید می‌کند. شکل ۳-ج تصویر TEM از نمونه را نشان می‌دهد و ریخت-شناسی ترکیب را با بزرگنمایی بیشتری نشان می‌دهد.

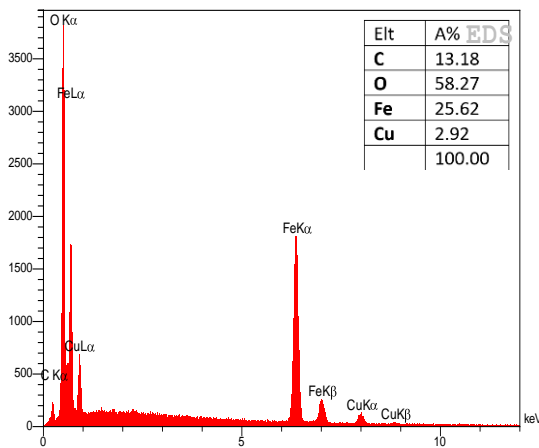


به منظور بررسی ساختار نمونه‌های سنتز شده، الگوی پراش پرتوی ایکس آن مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۲، طیف XRD اجزای تشکیل‌دهنده‌ی نمونه‌ی سنتز شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است ماده‌ی سنتز شده شامل آهن، اکسید آهن و مس است. پیک‌های پراش در 2θ های $29/85$ ، $35/30$ ، $42/70$ ، $44/33$ ، $50/56$ ، $62/46$ قابل مشاهده است. سری پیک‌های پراش مگنتیت Fe_3O_4 در 2θ های $29/85$ ، $35/30$ ، $42/70$ ، $56/98$ ، $62/46$ به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (220) ، (311) ، (400) ، (511) و (440) مکعبی آن است (JCPDS No: 01-077-1545) و پیک‌های پراش در 2θ های $44/33$ مرتبط با صفحه‌ی بلوری (110) با شماره کارت (JCPDS No: 01-85-1410) و $50/56$ مرتبط با صفحه‌ی بلوری (511) (با شماره کارت (JCPDS No: 01-85-1326) به ترتیب مربوط به ساختارهای مکعبی آهن و مس است.



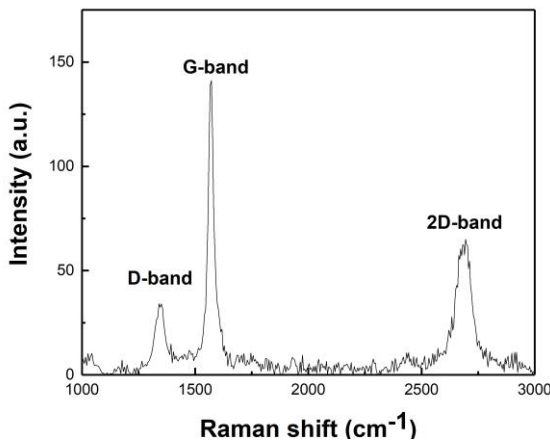
شکل ۲: الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) نمونه‌ی سنتز شده

ریخت‌شناسی و ساختار ترکیب گرافن/آهن-مس سنتز شده با تصاویر به‌دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۳-الف، مشاهده می‌شود، ساختارهای مکعبی مانند اکسید آهن و مس در بین ورقه‌های گرافن و همچنین در سطح ورقه‌های گرافن قرار گرفته‌اند، که قطر آن‌ها از حدود ۳۲ نانومتر تا ساختارهای بزرگ‌تر با قطر ۲۰۹ نانومتر متغیر است. به عبارت دیگر ذرات بین ورقه‌های گرافن ساندویچ شده‌اند. شکل ۳-ب نیز



شکل ۴: طیف سنجی پرتوی ایکس انرژی تفکیک شده نمونه‌ی گرافن/آهن-مس

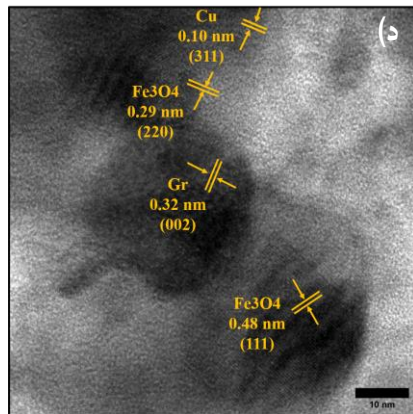
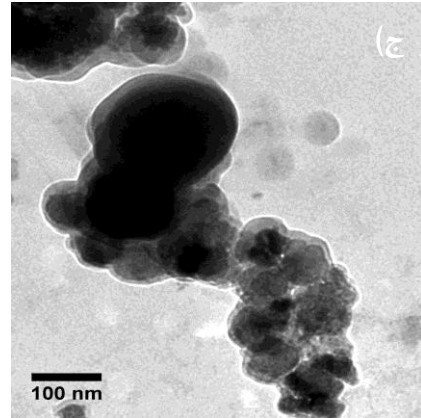
برای بررسی ساختاری و شناسایی گرافن، طیف‌سنجی رامان به-کار گرفته شد (شکل ۵). در این طیف سه پیک در 1340 cm^{-1} (باند D)، 1572 cm^{-1} (باند G) و 2695 cm^{-1} (باند 2D) دیده می‌شود. نسبت شدت پیک 2D به شدت پیک G (I_{2D}/I_G) برابر است با $0/46$ که نشان‌دهنده‌ی گرافن چندلایه است [۱۳].



شکل ۵: طیف رامان نمونه‌ی گرافن/آهن-مس

۲-۳- بررسی خواص الکتروشیمیایی

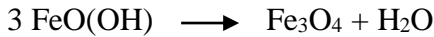
برای مطالعه عملکرد نمونه سنتز شده به عنوان ابرخازن از یک سیستم سه الکترودی استفاده شد، که در آن الکترودهای تهیه شده به عنوان الکتروود کار، الکتروود پلاتین و الکتروود Ag/AgCl به ترتیب به عنوان الکتروود شمارنده و مرجع، به کار گرفته شدند. برای انجام بررسی‌های الکتروشیمیایی این ترکیب به عنوان ماده-ی فعال ابرخازنی از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای در سرعت روش‌های متفاوت و شارژ-دشارژ در چگالی جریان‌های ثابت در



شکل ۳: (الف) و (ب) تصاویر FESEM، (ج) TEM، (د) HRTEM ترکیب گرافن/آهن-مس

تصویر HRTEM (شکل ۳-د)، رفتار کریستالی ترکیب سنتز شده را نشان می‌دهد. فاصله‌ی اندازه‌گیری شده فرانت‌های شبکه، $0/29$ نانومتر است که مربوط به فاصله‌ی صفحات (۲۲۰) Fe_3O_4 است که با نتایج XRD مطابقت دارد. همچنین فاصله‌ی $0/48$ نانومتر مربوط به صفحه‌ی (۱۱۱) Fe_3O_4 است. برای مس فاصله‌ی $0/10$ نانومتر مربوط به صفحه‌ی (۳۱۱) و نیز فاصله‌ی $0/32$ نانومتر مربوط به صفحه (۰۰۲) گرافن را نشان می‌دهد.

شکل ۴، نشان‌دهنده‌ی طیف EDS نمونه‌ی چندسازه گرافن/آهن-مس است. درصد اتمی عناصر سازنده‌ی چندسازه نیز با استفاده از این روش مشخص شده است. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، عناصر کربن، اکسیژن، مس و آهن در طیف وجود دارد که تشکیل چندسازه مورد نظر را تایید می‌کند.



با افزایش سرعت روبش، هیچ تغییر شکلی در منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای رخ نمی‌دهد و قله‌های اکسایش-کاهش را می‌توان حتی در سرعت‌های روبش بالا (۷۰ یا ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه) به خوبی مشاهده کرد، که نشان‌دهنده‌ی سرعت بالا و واکنش‌های اکسایشی-کاهشی در فصل مشترک الکتروکترولیت است. در همین حال، همراه با افزایش سرعت روبش قله‌های آندی به سمت مثبت و قله‌های کاتدی به سمت منفی تغییر مکان می‌دهند، که می‌تواند ناشی از افزایش مقاومت در برابر نفوذ داخلی باشد [۱۷].

مقدار ظرفیت ویژه ابرخازن الکتروشیمیایی طبق رابطه (۱) محاسبه می‌شود [۱۸]:

$$C_s = \frac{\int I(V) dV}{m \nu \Delta V} \quad (1)$$

که در آن C_s ظرفیت ویژه بر حسب فاراد بر گرم (F/g)، m جرم ماده‌ی فعال نشانده بر روی الکتروکد بر حسب گرم (g)، ΔV بازه‌ی ولتاژی اعمال شده بر حسب ولت (V)، I جریان اندازه‌گیری شده بر حسب آمپر (A) و ν سرعت روبش بر حسب ولت بر ثانیه (V/s) است. برای محاسبه‌ی $\int I(V) dV$ ، مساحت داخل سطح نمودار ولتامتری چرخه‌ای اندازه‌گیری شده، برای ν سرعت‌های روبش متفاوت ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۷۰ mV/s ، ΔV برابر با ۰/۷ ولت و جرم نمونه برابر با ۰/۵ mg قرار داده شد.

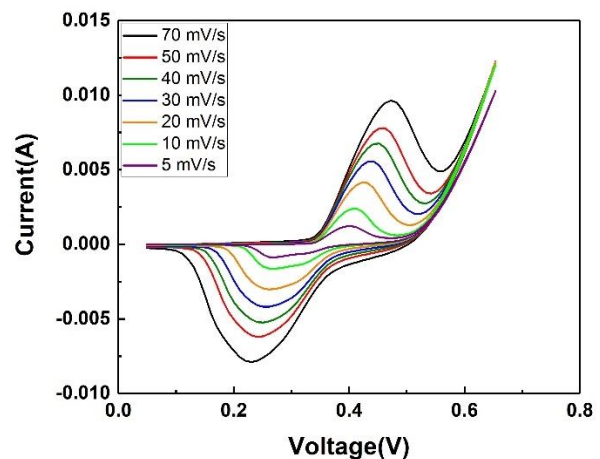
بالاترین ظرفیت ویژه به‌دست آمده در سرعت روبش ۵ mV/s برابر با ۱۱۲۴/۶۳ F/g است.

ظرفیت‌های به‌دست آمده مطابق جدول ۱ است.

جدول ۱: ظرفیت‌های حاصل از نمودارهای ولتامتری چرخه‌ای در سرعت‌های روبش متفاوت

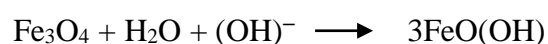
محلول ۱ مولار KOH استفاده شد. تحرک یونی بالای OH^- در آب، در بین آنیون‌ها و رسانندگی یونی بالای K^+ در بین کاتیون‌ها، KOH را برای ساخت الکترولیت ابرخازن مناسب می‌سازد.

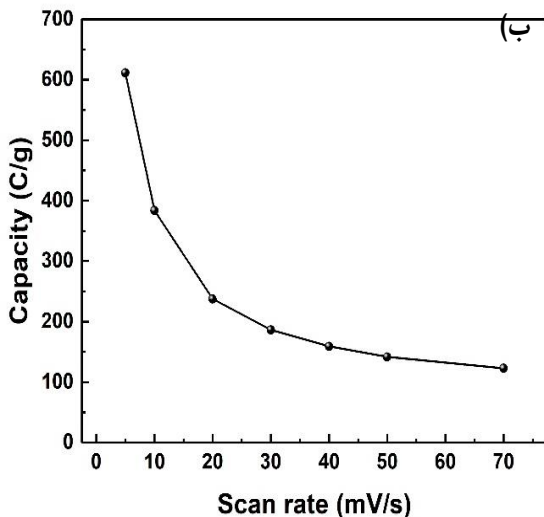
منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای برای بررسی کارایی ذخیره‌سازی الکتروکد در بازه‌ی پتانسیل ۰ تا ۰/۷ ولت (در برابر الکتروکد مرجع Ag/AgCl) در سرعت روبش‌های متفاوت ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۷۰ ثبت شد (شکل ۶). در این منحنی‌ها همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، وجود قله‌ها نمایانگر صورت گرفتن واکنش‌های اکسایش-کاهش است و همچنین سیکل‌ها به‌طور کامل انجام می‌شود که نشان‌دهنده‌ی برگشت‌پذیر بودن واکنش‌های اکسایش-کاهش است. قله‌های اکسایش-کاهش برگشت‌پذیر در منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای که به وضوح مشاهده می‌شوند، ویژگی ابرخازن‌های باتری‌گونه را ثابت می‌کنند [۱۴]. به عبارت دیگر قله‌های اکسایش-کاهش بدست آمده‌ی دارای پهنا، نشان می‌دهند که سازوکار ذخیره‌سازی بار در مواد، براساس واکنش‌های فارادی (باتری‌گونه) است [۱۵].



شکل ۶: نمودار ولتامتری چرخه‌ای الکتروکد ساخته شده در سرعت‌های روبش متفاوت

باتوجه به نتایج مشخصه‌یابی که نشان می‌دهد اکسید آهن بالاترین درصد را در ماده‌ی سنتز شده دارد و همچنین، وجود قله‌های اکسایش-کاهش در نمودارهای ولتامتری چرخه‌ای، سازوکار ذخیره‌سازی بار در الکتروکد را می‌توان به صورت زیر نوشت [۱۶]:





شکل ۷: الف) نمودار ظرفیت ویژه (SC)، ب) ظرفیت (Capacity) برحسب سرعت‌های روبش

Scan rate (mV/s)	Capacitance (F/g)
5	1124.63
10	705.74
20	436.54
30	342.76
40	292.74
50	260.67
70	225.86

ظرفیت ویژه‌ی خازنی با افزایش سرعت روبش کاهش پیدا می‌کند. به‌طور کلی در سرعت روبش بالا سرعت انتقال جرم کاهش می‌یابد (شکل ۷)، در نتیجه انتشار الکترولیت به داخل الکتروود محدود می‌شود.

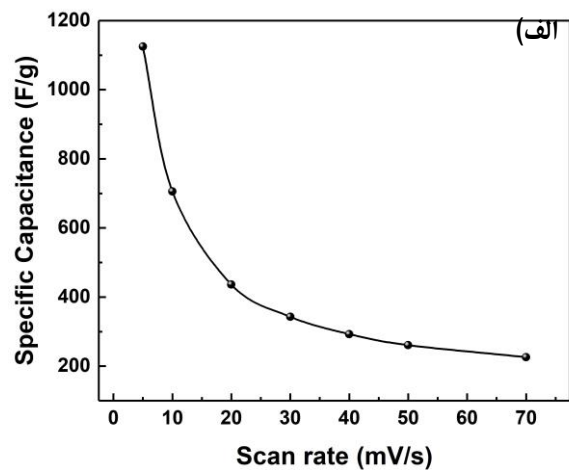
بنابراین، با افزایش سرعت روبش دسترسی یون‌ها به مواد فعال محدود می‌شود و یا می‌توان گفت برهمکنش الکترولیت و الکتروود کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، در سرعت‌های روبش پایین‌تر، سطح فعال بیشتری از الکتروود برای ذخیره‌سازی بار الکتریکی در دسترس است و بنابراین نفوذ یون هیدروکسید یا پروتون از الکترولیت به آسانی انجام می‌شود [۱۹].

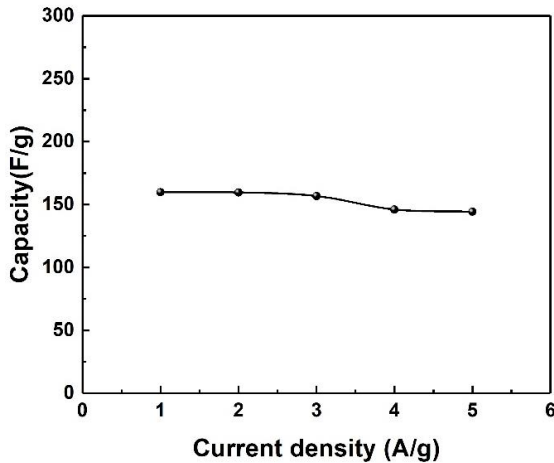
تست شارژ و دشارژ در جریان ثابت برای تایید رفتار ابرخازنی و محاسبه‌ی ظرفیت ویژه در سیستم مشابه ولتامتری چرخه‌ای انجام شد. برای بررسی بیشتر عملکرد الکتروشیمیایی الکتروود گرافن/آهن-مس اندازه‌گیری‌های شارژ و دشارژ گالوانوستات در چگالی جریان ۵-۱ A/g در بازه‌ی پتانسیل ۰ تا ۰/۶ ولت انجام گرفت (شکل ۸).

ظرفیت ابرخازن‌های باتری‌گونه از عبارت زیر حاصل می‌شود [۲۰]:

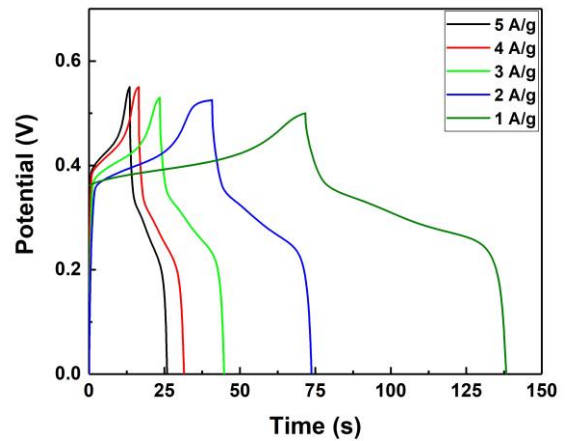
$$C = \frac{2I \int_{t_{D,i}}^{t_{D,f}} V dt}{mV_{max}^2} \quad (2)$$

که در آن C ظرفیت ویژه بر حسب فاراد بر گرم (F/g)، I جریان دشارژ بر حسب آمپر (A)، m جرم ماده‌ی فعال نشانه بر روی الکتروود بر حسب گرم (g)، V ولتاژ در هر نقطه بر حسب ولت (V)، $t_{D,i}$ مبدا زمانی دشارژ، $t_{D,f}$ زمان نهایی دشارژ و V_{max} پتانسیل کات‌آف است. محاسبه‌ی $\int_{t_{D,i}}^{t_{D,f}} V dt$ از طریق اندازه‌گیری مساحت زیر نمودار دشارژ انجام گرفت، برای عبارت I/m چگالی جریان‌های ۱ تا ۵ A/g و V_{max} پتانسیل ۰/۵۵ ولت قرار داده شد.





شکل ۹: نمودار ظرفیت برحسب چگالی جریان

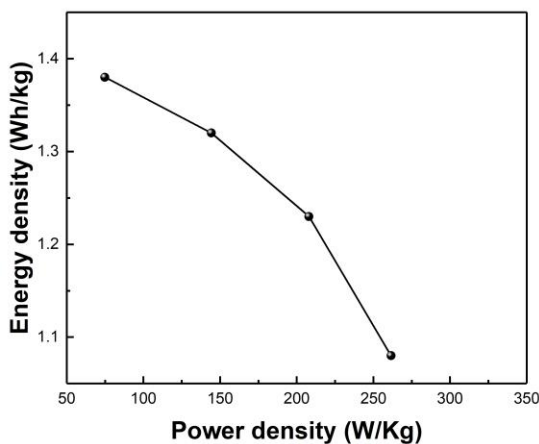


شکل ۸: نمودارهای شارژ-دشارژ در چگالی جریان‌های متفاوت

جدول ۲ ظرفیت‌های بدست آمده را نشان می‌دهد.

شکل ۱۰، مقایسه‌ی بین چگالی انرژی و چگالی توان ترکیب گرافن/آهن-مس را نشان می‌دهد.

جدول ۲: ظرفیت‌های حاصل از نمودارهای شارژ-دشارژ در چگالی جریان‌های ۱ تا ۵ A/g



شکل ۱۰: نمودار مقایسه‌ی چگالی انرژی و چگالی توان

Current density (A/g)	Capacity (F/g)
۱	۱۵۹.۶۹
۲	۱۵۹.۶۳
۳	۱۵۶.۷۶
۴	۱۴۶.۰۷
۵	۱۴۴.۲۵

شکل ۸ منحنی‌های شارژ-دشارژ جریان ثابت (CD) را در یک پنجره‌ی ولتاژی ۰ تا ۰/۶ ولت (در مقابل Ag/AgCl) در چگالی جریان‌های متفاوت ارائه می‌دهد. شکل متقارن منحنی‌های شارژ-دشارژ با دو بخش نسبتاً مسطح ولتاژ تأیید می‌کند که واکنش‌های فارادی بسیار برگشت‌پذیر هستند و بزرگ بودن این بخش مسطح دلالت بر واکنش‌های اکسایشی-کاهش‌ی در حین مرحله‌ی شارژ و دشارژ و باتری‌گونه بودن نمونه دارد [۱۵ و ۲۱]. این نتیجه به خوبی نتایج منحنی‌های CV را تأیید می‌کند.

مقادیر چگالی انرژی (E) و چگالی توان (P) از روابط زیر محاسبه می‌شود.

$$E = \frac{1}{8} C(\Delta V)^2 \quad (۳)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (۴)$$

که در آن C ظرفیت، ΔV پتانسیل اعمال شده، E چگالی انرژی و Δt زمان دشارژ است [۲۲].

شکل ۹، نشان‌دهنده‌ی وابستگی ظرفیت‌های به‌دست آمده برحسب چگالی جریان اعمالی است. با وجود این‌که چگالی جریان از ۱ تا ۵ A/g تغییر کرده است، ظرفیت بدست آمده از ۱۵۹/۶۹ به ۱۴۴/۲۵ F/g کاهش یافته است. این مطلب به این معنی است که ماده دارای قابلیت پایداری است [۱۵].

مراجع

[1] C. Liu, F. Li, M. Lai-Peng, and H. M. Cheng, "Advanced materials for energy storage," *Adv. Mater.*, 22, 28–62, 2010.

[2] H. Liu, J. Zhu, Z. Li, Z. Shi, J. Zhu, and H. Mei, "Fe₂O₃/N doped rGO anode hybridized with NiCo LDH/Co(OH)₂ cathode for battery-like supercapacitor," *Chem. Eng. J.*, 403, 126325, 2021.

[3] Vangari, M., Pryor, T. & Jiang, L. Supercapacitors: Review of materials and fabrication methods. *J. Energy Eng.* 139, 72–79 2013.

[4] S. K. Shinde et al., "Designing of nanoflakes anchored nanotubes-like MnCo₂S₄/halloysite composites for advanced battery like supercapacitor application," *Electrochim. Acta*, 341, 135973, 2020.

[5] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, and B. Z. Jang, "Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density," *Nano Lett.*, 10, 4863–4868, 2010.

[6] S.Z. Inamuddin, Mohammad Faraz Ahmer, Abdullah M. Asiri, *Electrochemical Capacitors: Theory, Materials and Applications*. 2018.

[7] E. Frackowiak and F. Béguin, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors," *Carbon N. Y.*, 39, 937–950, 2001.

[8] A.G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors," *J. Power Sources*, 157, 11–27, 2006.

[9] L. Wang, Y. Li, Z. Han, L. Chen, B. Qian, X. Jiang, J. Pinto, and G. Yang, "Composite structure and properties of Mn₃O₄/graphene oxide and Mn₃O₄/graphene," *Journal of Materials Chemistry A*, 2013.

[10] X. Xia, Q. Hao, W. Lei, W. Wang, D. Sun, and X. Wang, "Nanostructured ternary composites of graphene/Fe₂O₃/polyaniline for high-performance supercapacitors," *J. Mater. Chem.*, 22, 16844–16850, 2012.

در ساخت چندسازه‌هایی با خاصیت‌های ابرخازنی، از روش‌های شیمیایی و یا چندمرحله‌ای استفاده می‌شود که نیازمند صرف هزینه و زمان طولانی است [۲۳]. درحالی‌که در این پژوهش توانستیم با یک روش ساده و تک مرحله‌ای ماده‌ای مناسب برای استفاده در سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی تولید کنیم. مقایسه‌ی کار حاضر با دیگر مطالعات انجام شده‌ی مشابه در جدول ۳ گردآوری شده است.

جدول ۳: مقایسه‌ی نتایج کار حاضر با کارهای پیشین

Materials	Synthesis method	C (F/g)	Current density (A/g)	Ref
Fe ₂ O ₃ /GA	Hydrothermal	81.3	1	[24]
Fe ₂ O ₃ -graphene	Hydrothermal	151.8	1	[11]
Eu-IONPs	Electrosynthesis	153.2	2	[25]
RGO-Fe ₃ O ₄	Electrophoretic deposition	154	1	[23]
Gr/Fe/Cu	Exfoliation	159.69	1	This work

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، به وسیله‌ی یک روش ساده و یک مرحله‌ای لایه‌برداری الکتروشیمیایی ترکیبی از گرافن/آهن-مس از قرص گرافیت در محلول سولفات آهن و مس سنتز شد و رفتار الکتروشیمیایی آن به عنوان ماده‌ی فعال در ابرخازن بررسی شد. جهت بررسی ساختار ماده‌ی سنتز شده از روش‌های رامان، XRD، EDS، SEM، TEM و HRTEM استفاده شد. تست‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV) و شارژ-دشارژ گالوانواستات (GCD) برای بررسی رفتار ابرخازنی انجام شد. قله‌های اکسایش-کاهش به‌دست آمده‌ی دارای پهنا در نمودارهای ولتامتری چرخه‌ای و همچنین، شکل متقارن و دارای بخش‌های مسطح منحنی‌های شارژ-دشارژ، نشان‌دهنده‌ی سازوکار ذخیره‌سازی بار در مواد به صورت باتری‌گونه است. ترکیب گرافن/آهن-مس سنتز شده ظرفیت ویژه‌ی برابر با F/g با ۱۱۲۴/۶۳ در سرعت روبش ۵ mV/s از خود نشان داد.

- [19] Z. Fahimi and O. Moradlou, "Fabrication of ZnO @ C foam: A flexible free-standing electrode for energy storage devices," *Mater. Des.*, 189, 108525, 2020.
- [20] L. Abbasi, M. Arvand, and S. E. Moosavifard, "Facile template-free synthesis of 3D hierarchical ravine-like interconnected MnCo₂S₄ nanosheet arrays for hybrid energy storage device," *Carbon* 10, 299–308, 2020.
- [21] J.B. Cook, T. C. Lin, H.S. Kim, A. Siordia, B. S. Dunn, and S. H. Tolbert, "Suppression of Electrochemically Driven Phase Transitions in Nanostructured MoS₂ Pseudocapacitors Probed Using Operando X-ray Diffraction," *ACS Nano*, 13, 1223–1231, 2019.
- [22] M. D. Stoller and R. S. Ruoff, "Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors," *Energy Environ. Sci.*, 3, 1294–1301, 2010.
- [23] S. Ghasemi and F. Ahmadi, "Effect of surfactant on the electrochemical performance of graphene / iron oxide electrode for supercapacitor," *J. Power Sources*, 289, 129–137, 2015.
- [24] Z. Song, W. Liu, P. Xiao, Z. Zhao, G. Liu, and J. Qiu, "Nano-iron oxide (Fe₂O₃)/ three-dimensional graphene aerogel composite as supercapacitor electrode materials with extremely wide working potential window," *Mater. Lett.*, 1–4, 2015.
- [25] M. Aghazadeh and I. Karimzadeh, "Fabrication of high performance metal ion doped iron-oxide electrode for supercapacitor applications through a novel platform," *Mater. Res. Express*, 4, 105505, 2017.
- [11] D. Wang, Y. Li, Q. Wang, and T. Wang, "Nanostructured Fe₂O₃-graphene composite as a novel electrode material for supercapacitors," *J. Solid State Electrochem.*, 16, 2095–2102, 2012.
- [12] Z. Wang, C. Ma, H. Wang, Z. Liu, and Z. Hao, "Facilely synthesized Fe₂O₃-graphene nanocomposite as novel electrode materials for supercapacitors with high performance," *J. Alloys Compd.*, 552, 486–491, 2013.
- [13] V.B. Mohan, M. Nieuwoudt, K. Jayaraman, and D. Bhattacharyya, "Quantification and analysis of Raman spectra of graphene materials," *Graphene Technol.*, 2, 47–62, 2017.
- [14] H. Qian, B. Wu, Z. Nie, T. Liu, P. Liu, H. He, J. Wu, Z. Chen, and S. Chen, "A flexible Ni₃S₂/Ni@CC electrode for high-performance battery-like supercapacitor and efficient oxygen evolution reaction," *Chemical Engineering Journal*, 30, 127646, 2020.
- [15] A.E. Elkholy, A.S. Dhmees, F.E.T. Heakal, and M. A. Deyab, "Mesoporous ZnMoS₄ as a supercapacitor electrode material with battery-like behavior," *New J. Chem.*, 43, 4, 1987–1992, 2019.
- [16] A. V. Thakur and B.J. Lokhande, "Electrolytic anion affected charge storage mechanisms of Fe₃O₄ flexible thin film electrode in KCl and KOH: a comparative study by cyclic voltammetry and galvanostatic charge–discharge," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 28, 11755–11761, 2017.
- [17] L. Xie, S. Chen, Y. Hu, Y. Lan, X. Li, Q. Deng, J. Wang, Z. Zeng, and S. Deng, "Construction of phosphatized cobalt nickel-LDH nanosheet arrays as binder-free electrode for high-performance battery-like supercapacitor device," *Journal of Alloys and Compounds*, p. 157652, 2020.
- [18] S. Vijayakumar, S.-H. Lee, and K.-S. Ryu, "Hierarchical CuCo₂O₄ nanobelts as a supercapacitor electrode with high areal and specific capacitance," *Electrochimica Acta*, 182, 979–986, 2015.



Fabrication of composite electrode based on graphene / iron / copper for use in electrical energy storage devices

M. Zahiri Rad, S.M. Mohseni, S. Mokhtari, Z. Sheykhifard

Department of Physics, Faculty of Physics, Shahid Beheshti University, Tehran

Abstract: In this paper, Graphene was exfoliated and doped simultaneously with magnetic metals and their oxide derivatives based on electrochemical method. The electrochemical properties of the as-prepared samples are investigated as advanced electrode materials for supercapacitors which was coated on nickel foam substrate. The structure and composition of the synthesized samples were studied by X-ray diffraction (XRD), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and Raman spectroscopy. The morphologies were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), Transmission electron microscopy (TEM) and High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge measurements have shown that the behavior of the synthesized material is battery-like. According to the results of the specific capacity at different scan rates of 5, 10, 20, 30, 40, 50 and 70 mV/s in 1 M KOH, the highest capacity related to the scan rate of 5 mV/s, which has a capacity equal to 1124.63 F/g.

Keywords: Supercapacitor, Battery-like systems, Graphene, Iron/Copper oxides.