



تهیه و شناسایی نانوذرات پیریت و بررسی خاصیت ابرخازنی آن در الکترولیت‌های متفاوت در بستر الکتروکربن شیشه‌ای

الهام تمری | شاهد حسن پور*

گروه نانو فناوری، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، گیلان

چکیده: در این پژوهش، نانوذرات پیریت (FeS_2) با استفاده از یک روش جدید تهیه شد. نانوذرات مذکور با استفاده از روش‌های طیف سنجی فرسوخ تبدیل فوریه، طیف سنجی پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخصه یابی شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی اندازه تقریبی ذرات را حدود ۲۰ نانومتر نشان داد. نانوذرات مورد نظر بر بستر الکتروکربن شیشه‌ای پوشش داده شد و رفتار خازنی الکتروشیمیایی الکتروکربن با روش ولتامتری چرخه‌ای در سرعت‌های روبش و در الکترولیت‌های متفاوت شامل Na_2SO_4 1M، NaOH 3M، H_2SO_4 1M، KOH 6M مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشگاهی و محاسبات سطح زیر منحنی ولتامتری نشان داد که الکتروکربن در الکترولیت H_2SO_4 1M با ظرفیت ویژه ۱۷/۱۸ فاراد بر گرم دارای بهترین عملکرد ابرخازنی است.

واژگان کلیدی: نانوذرات پیریت، الکترولیت، ابرخازن.

۱- مقدمه

*S_hassanpoor@guilan.ac.ir

بین باتری و خازن‌های الکتروشیمیایی (ابرخازن) در ساز و کار ذخیره شارژ نهفته است. یک باتری معمولی بارهای عمده الکتروکربن را از طریق واکنش‌های فارادیک درون خود ذخیره می‌کند، در حالی که خازن الکتروشیمیایی بار را درجایی نزدیکی سطح ذخیره می‌کند. از این رو، باتری‌ها انرژی ویژه بیشتری دارند در حالی که خازن‌های الکتروشیمیایی از توان ویژه بالاتری برخوردار هستند. مورد نخست، در صورت نیاز به تأمین مداوم انرژی به صورت کامل استفاده می‌شود، در حالی که مورد دوم در کاربردهایی که به شارژ / تخلیه با فرکانس بالا نیاز باشد، مورد استفاده دارد. در این موارد رسیدن به تراکم انرژی بالاتر، سرعت حرکت بیشتر، عمر با چرخه طولانی‌تر، افزایش ایمنی و هزینه کمتر از اهداف محققان است که سبب توسعه دستگاه‌های ذخیره انرژی الکتروشیمیایی شده است. در مدت دو دهه گذشته، مواد نوساختار با موفقیت در دستگاه‌های ذخیره انرژی الکتروشیمیایی

اهمیت توسعه انواع جدید انرژی از آنجا مشهود است که مصرف جهانی انرژی به دلیل گسترش سریع اقتصادی در سراسر جهان، افزایش جمعیت جهان و افزایش روزافزون وابستگی انسان به تجهیزات با انرژی، با سرعت نگران کننده‌ای شتاب گرفته است. پیش‌بینی شد که جهان باید تأمین انرژی خود را تا سال ۲۰۵۰ دو برابر کند [۱]. به همین منظور، فناوری‌های پیشرفته هم برای تبدیل انرژی (به عنوان مثال، سلول‌های خورشیدی و پیل‌های سوختی) و هم برای ذخیره‌سازی (به عنوان مثال، ابرخازن‌ها و باتری‌ها) به طور گسترده در سراسر جهان در حال بررسی هستند. فناوری نانو برای رفع این چالش مرزهای جدیدی در علوم و مهندسی مواد گشوده است [۲-۴]. تلاش‌های روزافزون جهانی در جهت انرژی‌های تجدیدپذیر و پاک، نیاز فوری به پیشرفت‌های عمده در فناوری ذخیره انرژی ایجاد می‌کند [۵]. تفاوت اساسی

استفاده شده است [۸-۶]. ابرخازن‌ها دارای ظرفیت بالایی نسبت به خازن‌های معمولی هستند اما دارای محدودیت ولتاژ پایین است. ابرخازن‌ها در مقایسه با خازن‌های معمولی ۱۰ تا ۱۰۰ برابر بیشتر انرژی در واحد حجم یا جرم ذخیره می‌کنند، خیلی سریع تر از باتری‌ها شارژ و تخلیه میشوند و چرخه‌های شارژ و تخلیه بیشتری نسبت به باتری‌های قابل شارژ انجام می‌دهند [۹]. اجزا تشکیل دهنده ابرخازن از سه قسمت اصلی الکتروود، الکترولیت و جداکننده تشکیل شده است. کارایی ابرخازن‌ها به واسطه خصوصیات فیزیکی الکتروود و مواد الکترولیت مشخص می‌شود. یکی از اجزای اصلی ذخیره بار الکتروود است و در تعیین چگالی انرژی و توان نقش اصلی را دارد. به منظور بررسی عملکرد الکتروشیمیایی الکتروودها از آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای و شاز-تخلیه گالوانو استاتیک استفاده می‌شود [۱۰]. ابرخازن‌ها جایگاه قابل توجهی در صنعت خودرو و الکترونیک دارند. با توجه به ساز و کار ذخیره انرژی، ابرخازن‌ها را می‌توان به سه دسته الکترواستاتیک، فرادیک و شبه خازن‌ها تقسیم کرد. در ابرخازن الکترواستاتیک واکنش انتقال بار بین الکتروود و الکترولیت است. در ابرخازن فرادیک انرژی الکتروود را از طریق جذب برگشت پذیر و اکسایش-کاهش یون‌ها بر سطح آنها ذخیره می‌شود که منجر به تحویل انرژی بالا با هزینه چگالی انرژی کم می‌شود [۱۱]. در شبه خازن‌ها این فرآیند می‌تواند با واکنش‌های اکسایش سریع و برگشت‌پذیر در سطح یا مناطق نزدیک به سطح الکتروود برای ذخیره بار الکتروود تحقق یابد اما معمولاً نمودارهای ولتامتری مشابه با حالت الکترواستاتیک به دست می‌آید [۱۲].

پیریت دارای فرمول شیمیایی FeS_2 است و به فراوانی در پوسته زمین یافت می‌شود. این ماده معدنی از خانواده دی کلکوژنید فلز گذار در موارد متفاوتی ذخیره انرژی الکتروشیمیایی، ابرخازن‌ها، باتری‌ها کاربرد دارد [۱۳]. رنگ پیریت زرد است و به خاطر اینکه از لحاظ ظاهری به طلا شباهت دارد به آن طلای ابلهان گویند. ریشه پیریت یونانی است و از واژه $Pyrit$ به معنی آتش گرفته شده است [۱۴ و ۱۵]. طبق نظریه شیمی معدنی کلاسیک که حالت های اکسیداسیون را به اتم های مخصوص نسبت می‌دهد، برای پیریت به صورت $Fe^{2+}S_2^{2-}$ معرفی کرده است و بر طبق این الگو در پیریت اتم‌های گوگرد پیوند S-S را تشکیل می‌دهند. می-

توانیم بگوییم که پیریت تعریف کامل‌تری از پرسولفید آهن است [۱۶]. از مزایای این ماده تهیه آسان در ابعاد نانو است. پیریت در برابر خوردگی نور بسیار پایدار است و به عنوان جاذب سلول‌های خورشیدی با لایه نازک کاربرد دارد. [۱۷]. روش‌های تهیه کم هزینه که اکثر آنها بر اساس گوگرد، سولفیدهای آهن و اکسیدهای آهن است مد نظر است [۱۸]. انواع متفاوتی از سولفید آهن در طبیعت مانند پیریت و مارکازیت، پیروتیت و گرگیت موجود است که فراوانی پیریت از بقیه سولفیدهای آهن در سطح زمین بیشتر است. پیریت به صورت طبیعی ناخالصی در خود دارد و برای اینکه این ناخالصی‌ها به کمترین مقدار خود برسند لازم است آن را تولید کنند تا کارایی مطلوب‌تری داشته باشد [۱۹]. با توجه مزایای پیریت، تولید آن در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. به عنوان مثال، در سال ۲۰۱۸ ساندا و همکارانش، با استفاده از $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ، پودر گوگرد (S)، NaOH، پلی وینیل پیرولیدون (PVP) و اتیلن گلیکول به روش حلال گرمایی نانوذرات پیریت را تهیه کردند. پس از آماده‌سازی، مواد را به داخل اتوکلاو انتقال دادند و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد در داخل کوره نگه‌داری شد [۲۰]. در سال ۲۰۱۹ چن و همکارانش، با کمک قالب‌های نانوسیم ZnO و روش آب گرمایی، نانولوله‌های پیریت را در مدت زمان یک ساعت و در دمای ۴۳۰ درجه سانتی‌گراد با استفاده از $FeCl_3$ و پودر گوگرد (S) تهیه کردند [۲۱].

در این مطالعه، هدف تهیه نانوذرات پیریت با یک روش شیمیایی جدید و آسان بر پایه باز روانی بوده است. تهیه نانوذرات پیریت به روش مذکور دارای مزیت‌هایی شامل زمان کم‌تر (۳۰ دقیقه)، دمای پایین‌تر مورد استفاده ($130^\circ C$)، کوچک تر بودن اندازه نانوذرات تولید شده (۲۰ نانومتر)، سادگی و هزینه پایین است. نانوذرات تهیه شده با روش‌های مناسب مورد مشخصه‌یابی قرار گرفت. سپس، این نانوذرات بر روی بستر الکتروود کربن شیشه‌ای پوشش داده شد و با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای میزان ظرفیت ویژه الکتروود مورد نظر در الکترولیت های متفاوت به منظور دستیابی به بالاترین عملکرد ابرخازنی برای سیستم مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- ابزار شناسایی

از سیستم سه الکترودی شامل یک الکتروود مرجع Ag/AgCl در اشباع و الکتروود مقابل پلاتین و الکتروود کار کربن شیشه‌ای (قطر ۲ میلی متر، شرکت آذرالکتروود، ایران) به منظور آزمایش‌های الکتروشیمی با دستگاه پتانسیو استات /گالوانو استات مدل Zennium ساخت کمپانی Zahner کشور آلمان و دارای نرم افزار Thales استفاده شد. برای شناسایی نمونه‌ها و تعیین فاز آنها از دستگاه طیف سنجی پراش پرتو ایکس مدل PW 1730 و ساخت شرکت PHILIPS کشور هلند با عنصر Cu و طول موج ۱/۵۴ آنگستروم ولتاژ ۴۰ KV و جریان ۳۰mA استفاده شد. به منظور تعیین ویژگی‌های سطحی، شناسایی مورفولوژی و اندازه ذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت FEI و مدل Quanta 200 FEG که دارای قدرت تفکیک ۳ نانومتر در ولتاژ ۳۰۰ کیلو ولت استفاده شد. از دستگاه FTIR مدل JASCO 4700 برای شناسایی نمونه‌های تهیه شده و تشخیص پیوندها استفاده شد. از یک حمام فراصوت مدل Sigma sonic ساخت ایران برای پخش کردن نانوذرات در حلال استفاده شد.

گرم سدیم سولفید را به ۲۰ میلی‌لیتر آب اضافه نمودیم. هنگامی که دما به ۷۰ درجه سانتیگراد رسید محلول سدیم سولفید به آرامی به محلول شماره ۱ اضافه شد. پس از اتصال مبرد به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد همراه با هم زدن سریع تحت بازروانی قرار می‌گیرد. در انتها، پس از جداسازی با کاغذ صافی و شست و شو با آب مقطر، پودر حاصله به مدت ۲۴ ساعت داخل کوره دمای ۵۰ درجه سانتیگراد قرار داده می‌شود تا خشک شود.

۳-۳- آماده سازی الکتروود

در این مطالعه، از الکتروود کربن شیشه ای به منظور بستری برای پوشش‌دهی نانوذرات و بررسی عملکرد ابرخازنی آنها استفاده شد. برای این منظور ۱۵ میلی‌گرم از نانوذرات تهیه شده را به ۳ میلی‌لیتر اتانول و ۳۰ میکرولیتر محلول نافیون اضافه نموده و به مدت ۲۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار می‌دهیم تا به خوبی پخش شود. سپس، مقدار ۱/۵ میکرولیتر از نمونه را روی الکتروود در سه مرحله (هر مرحله ۰/۵ میکرولیتر) به کمک نمونه بردار قرار می‌دهیم و اجازه می‌دهیم که حلال تبخیر شود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی نانوذرات پیریت

به منظور شناسایی نانوذرات تهیه شده از روش‌های طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه، طیف سنجی پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. در شکل ۱ الف، طیف FT-IR مربوط به نمونه پیریت تهیه شده مشاهده می‌شود. گستره وسیع در 3000 cm^{-1} تا 3700 cm^{-1} مربوط به حضور گروه هیدروکسیل به علت جذب فیزیکی آب در نمونه است. قله‌های جذب در گستره 1000 cm^{-1} تا 1200 cm^{-1} مربوط به پیوند Fe-S است و ناحیه بین 607 cm^{-1} تا 622 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای S-S و Fe-S است [۲۲].

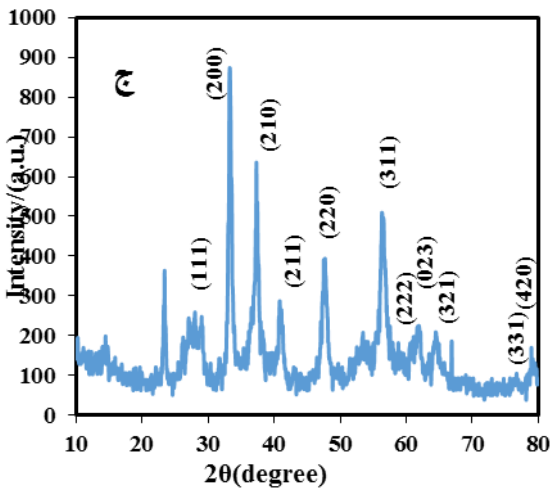
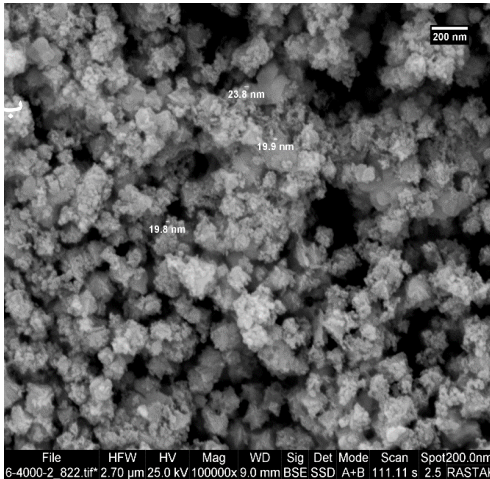
در شکل ۱ ب، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نانوذرات پیریت با پوشش دهی طلا مشاهده می‌شود. همان‌گونه که مشهود است، ریخت‌شناسی پیریت تهیه شده به صورت

۲-۲- مواد شیمیایی و معرف‌ها

موادی که برای تهیه پیریت استفاده شد، شامل $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%)، $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98%) از شرکت مرک آلمان و $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (60%) به عنوان منبع گوگرد از شرکت آکروس خریداری شد. محلول ۵ درصد نافیون در اتانول از شرکت سیگما خریداری شد. مواد شیمیایی دیگر شامل اسیدهای معدنی، حلال‌ها و نمک فلزات نیز از شرکت مرک آلمان خریداری شد و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۳- تهیه پیریت

در این کار، ۰/۲۵ گرم آهن (III) کلرید را به همراه ۰/۰۹۲ گرم آهن (II) کلرید را به ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر در بالن تقطیر افزوده و در حمام روغن قرار داده شد (محلول شماره ۱). سپس، ۰/۱۵۶



شکل ۱: الف) طیف FT-IR مربوط به نانوذرات پیریت، ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه نانوذرات پیریت، ج) الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه نانوذرات پیریت.

۳-۲- آزمون‌های الکتروشیمیایی

برای این منظور، از سیستم سه الکترودی شامل الکترود کار کربن شیشه‌ای پوشش داده شده، الکترود مرجع Ag/AgCl و الکترود مقابل پلاتین برای آزمون ولتامتری چرخه‌ای استفاده شد. با استفاده از نمودارهای ولتامتری چرخه‌ای در الکترولیت‌های متفاوت (KOH 6M، H₂SO₄ 1M، NaOH 3M، Na₂SO₄ 1M) و سرعت‌های روبش متفاوت و براساس رابطه ۲، ظرفیت ویژه الکترود محاسبه می‌شود:

$$C = \int Idv / \theta m \Delta V \quad (2)$$

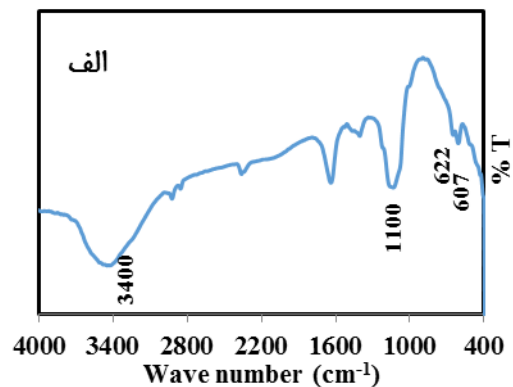
در این رابطه، Idv مساحت زیر نمودار ولتامتری چرخه‌ای در بازه‌های پتانسیلی بسیار کوچک بر حسب آمپر در ولت، m جرم

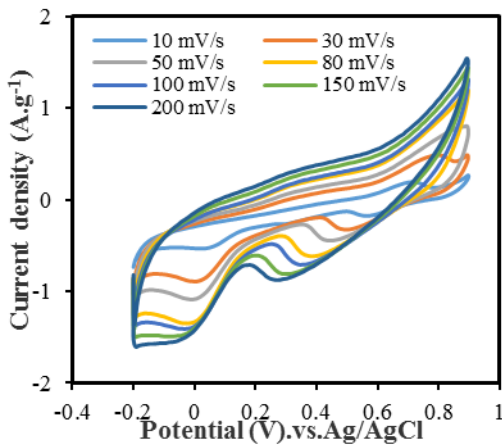
نانوذرات در اندازه تقریبی ۲۰ نانومتر است که تهیه موفقیت آمیز محصولات در مقیاس نانو تصدیق می‌شود.

شکل ۱ ج، الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات پیریت تهیه شده با استفاده از روش باز روانی را نشان می‌دهد. قله‌های مشاهده شده در زاویه‌های ۲۸/۵۱، ۳۳/۰۸، ۳۷/۱۰، ۴۰/۷۸، ۴۷/۴۱، ۵۶/۲۷، ۵۹/۰۱، ۶۱/۶۹، ۶۴/۲۸، ۷۶/۵۹، ۷۸/۹۶ درجه در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به پیریت با صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۱۰)، (۲۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۰۲۳)، (۳۲۱)، (۳۳۱) و (۴۲۰) ساختار مکعبی و ثابت شبکه $a=b=c= 5/4179$ را تأیید می‌کند (JCPDS Card no: 00-042-1340). همچنین، وجود قله‌های قوی و نوک تیز نشان‌دهنده ساختار کریستالی بالا این محصول است [۲۳]. دو قله اضافی و ضعیف در حدود ۲۳ و ۲۶ درجه به وجود مقدار کمی ماده اولیه Na₂S نسبت داده می‌شود. اندازه تقریبی نانوبلورک‌های پیریت از صفحه (۲۰۰) الگوی پراش و بر اساس قانون شرر (رابطه ۱) محاسبه شد:

$$d = 0.9 \lambda / \beta_{1/2} \cos \theta \quad (1)$$

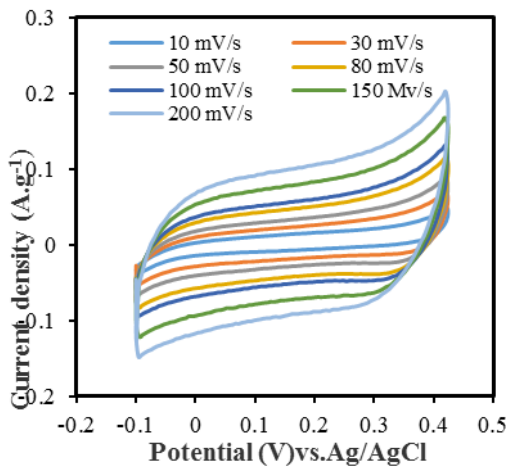
در این رابطه، λ طول موج منبع تابش پرتو x، $\beta_{1/2}$ عرض قله در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و θ زاویه پراش است [۲۴]. اندازه میانگین نانوبلورک‌های پیریت معادل با ۱۳/۸ نانومتر محاسبه شد که با اندازه تقریبی مشاهده شده در عکس برداری میکروسکوپ الکترونی مطابقت خوبی نشان می‌دهد.





شکل ۳: نمودار ولتامتری چرخه‌ای مربوط به الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با ۱/۵ میکرو لیتر از مخلوط ماده‌ی فعال کاتدی (۱۵ میلی گرم پیریت، ۳ میلی لیتر اتانول و ۳۰ میکرو لیتر نافیون) در سرعت‌های روبش متفاوت در الکترولیت اسید سولفوریک با غلظت ۱ مولار

شکل ۴: نمودار ولتامتری چرخه‌ای مربوط به الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده در سرعت‌های روبش متفاوت در الکترولیت هیدروکسید سدیم با غلظت ۳ مولار را در بازه ۰/۱- تا ۰/۴۲۵ ولت نشان می‌دهد. شکل مستطیلی نمودار نشان دهنده رفتار شبه خازنی در این محیط است.

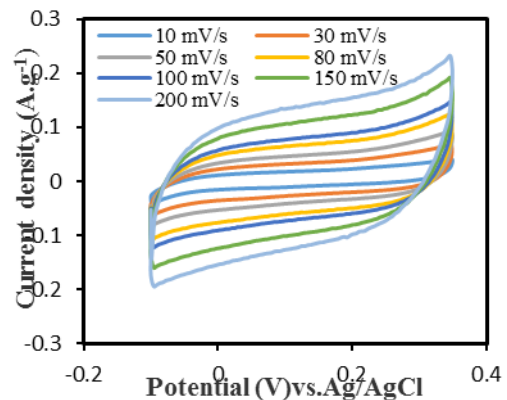


شکل ۴: نمودار ولتامتری چرخه‌ای مربوط به الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با ۱/۵ میکرو لیتر از مخلوط ماده‌ی فعال کاتدی (۱۵ میلی گرم پیریت، ۳ میلی لیتر اتانول و ۳۰ میکرو لیتر نافیون) در سرعت‌های روبش متفاوت در الکترولیت سدیم هیدروکسید با غلظت ۳ مولار.

شکل ۵: نمودار ولتامتری چرخه‌ای مربوط به الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده در سرعت‌های روبش متفاوت در الکترولیت

ماده فعال بر حسب گرم، ΔV اختلاف پتانسیل بر حسب ولت و $\frac{dQ}{dt}$ سرعت روبش بر حسب ولت بر ثانیه است [۲۵].

شکل ۲، نمودار ولتامتری چرخه‌ای مربوط به الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده در سرعت‌های روبش متفاوت در الکترولیت پتاسیم هیدروکسید با غلظت ۶ مولار را در بازه ۰/۱- تا ۰/۳۵ ولت نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، نمودار دارای شکل مستطیلی است که به علت رفتار شبه خازنی [۲۶] پیریت است.



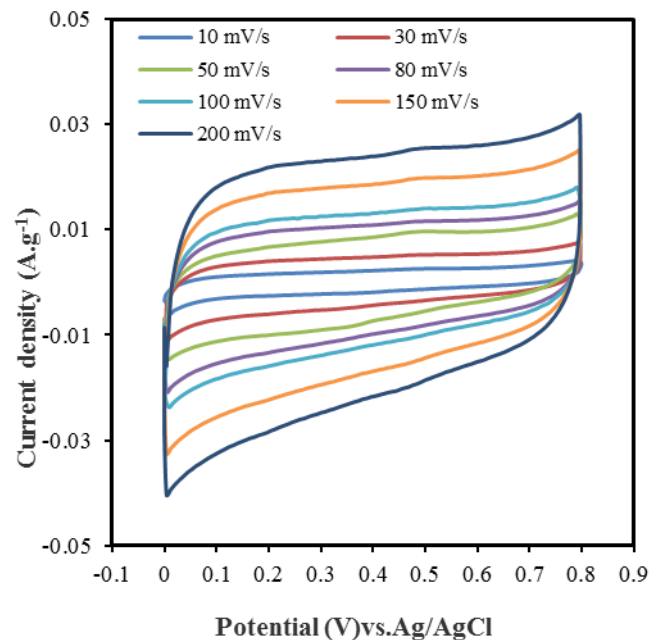
شکل ۲: نمودار ولتامتری چرخه‌ای مربوط به الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با ۱/۵ میکرو لیتر از مخلوط ماده‌ی فعال کاتدی (۱۵ میلی گرم پیریت، ۳ میلی لیتر اتانول و ۳۰ میکرو لیتر نافیون) در سرعت‌های روبش متفاوت در الکترولیت پتاسیم هیدروکسید با غلظت ۶ مولار.

شکل ۳، نمودار ولتامتری چرخه‌ای مربوط به الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده در سرعت‌های روبش متفاوت در الکترولیت اسید سولفوریک با غلظت ۱ مولار را در بازه ۰/۲- تا ۰/۹ ولت نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود پیک‌های اکسایش کاهش نشان دهنده رفتار خازنی فارادیک در این محیط است. احتمالاً پیک‌های مشاهده شده را می‌توان به اکسایش Fe^{2+} به Fe^{3+} و یا کاهش Fe به Fe در محیط اسید سولفوریک نسبت داد. این پدیده سبب افزایش سطح زیر منحنی، افزایش چگالی جریان و افزایش ظرفیت شده است [۲۷].

جدول ۱: ظرفیت محاسبه شده در سرعت‌های روبش متفاوت به ترتیب در الکترولیت‌های پتاسیم هیدروکسید ۶ مولار، اسید سولفوریک ۱ مولار، سدیم هیدروکسید ۳ مولار، سدیم سولفات ۱ مولار.

ظرفیت ویژه (F/g)	سرعت روبش (mv/s)	الکترولیت (پنجره پتانسیل)
۲/۴۳	۱۰	پتاسیم هیدروکسید ۶ مولار
۱/۶۷	۳۰	
۱/۴۵	۵۰	
۱/۳۰	۸۰	
۱/۲۲	۱۰۰	
۱/۰۹	۱۵۰	
۱/۰۱	۲۰۰	
۱۷/۱۷	۱۰	اسید سولفوریک ۱ مولار
۱۲/۶۹	۳۰	
۱۰/۵۸	۵۰	
۸/۶۰	۸۰	
۷/۵۵	۱۰۰	
۵/۰۵	۱۵۰	
۴/۳۷	۲۰۰	سدیم هیدروکسید ۳ مولار
۱/۹۴	۱۰	
۱/۵۹	۳۰	
۱/۱۸	۵۰	
۱/۰۴	۸۰	
۰/۸۱	۱۰۰	
۰/۴۷	۱۵۰	
۰/۸۳	۲۰۰	سدیم سولفات ۱ مولار
۰/۳۹	۱۰	
۰/۳۹	۳۰	
۰/۲۹	۵۰	
۰/۲۵	۸۰	
۰/۲۴	۱۰۰	
۰/۲۳	۱۵۰	
۰/۲۲	۲۰۰	

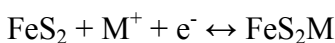
سولفات سدیم با غلظت ۱ مولار را در بازه ۰ تا ۰/۸ ولت نشان می‌دهد. شکل مستطیلی نمودار نشان دهنده رفتار شبه خازنی در این محیط است.



شکل ۵: نمودار ولتامتری چرخه‌ای مربوط به الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با ۱/۵ میکرو لیتر از مخلوط ماده ی فعال کاتدی (۱۵ میلی گرم پیریت، ۳ میلی لیتر اتانول و ۳۰ میکرو لیتر نافیون) در سرعت‌های روبش متفاوت در الکترولیت سدیم سولفات با غلظت ۱ مولار.

در جدول ۱، ظرفیت‌های محاسبه شده در سرعت‌های روبش متفاوت بر اساس سطوح زیر منحنی در الکترولیت‌های پتاسیم هیدروکسید ۶ مولار، اسید سولفوریک ۱ مولار، سدیم هیدروکسید ۳ مولار، سدیم سولفات ۱ مولار به همراه پنجره پتانسیل آن‌ها مشاهده می‌شود. همان طور که مشاهده می‌شود، با افزایش سرعت روبش، شاهد کاهش ظرفیت ویژه هستیم که این موضوع می‌تواند به علت فرصت کمتر یون‌ها جهت تبادلات اکسایش-کاهش در تمام الکترولیت‌ها باشد. بالاترین مقدار ظرفیت ویژه در اسید سولفوریک ۱ مولار دیده می‌شود که این موضوع به علت عملکرد خازنی فارادیک الکتروکربن در این الکترولیت‌ها است و در سایر الکترولیت‌ها با عملکرد شبه خازنی ظرفیت بالایی مشاهده نمی‌شود.

به طور کلی واکنش‌های اکسایش-کاهش درگیر با نانوذرات پیریت و الکترولیت‌های متفاوت را می‌توان به صورت زیر نوشت:



در این معادله M نشان دهنده پروتن و یا کاتیون فلزات قلیایی مانند Na^+ و K^+ است [۲۸]. در مورد کاتیون‌های با بار مشابه، کاتیون دارای اندازه کوچکتر حلال پوشی شدیدتری دارد و سرعت انتقال به سطح الکتروکربن کاهش می‌یابد. این موضوع سبب کاهش

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوذرات پیریت با استفاده از یک روش شیمیایی جدید بر پایه بازروانی تهیه شد. نانوذرات تهیه شده با روش‌های مناسب مورد مشخصه یابی قرار گرفت و تایید شد. نتایج میکروسکوپ الکترونی اندازه میانگین حدود ۲۰ نانومتر را نشان داد. سپس این نانوذرات بر بستر الکتروکربن شیشه‌ای پوشش داده شد و با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای و اندازه‌گیری سطح زیر منحنی، میزان ظرفیت ویژه الکتروکربن مورد نظر در الکترولیت‌های متفاوت به منظور دستیابی به بالاترین عملکرد ابرخازنی برای سیستم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی‌ها نشان داد که بالاترین مقدار ظرفیت ویژه در اسیدسولفوریک ۱ مولار به علت تحرک بیشتر پروتون و رفتار خازنی فارادیک قابل دستیابی است.

مراجع

- [1] T.G. Doung, "2002 Annual progress report for energy storage research and development," 2003.
- [2] P. V. Kamat, G. C. Schatz, "Quantum dot solar cells. Freedom car & vehicle technologies program. Semiconductor nanocrystals as light harvesters," J. Phys. Chem. C, 48, 18737-18753, 2008.
- [3] U. Sahaym, N. M. Grant, "Advances in the application of nanotechnology in enabling a hydrogen economy," J. Mater. Sci, 43, 5395- 5429, 2008.
- [4] P. V. Kamat, "The principles of conversion of light energy using graphene-based assemblies," J. Phys. Chem. Lett, 2, 242-251, 2011.
- [5] S. Chu, A. Majumdar, "Opportunities and challenges for a sustainable energy future," Nature, 488, 294-303, 2012.
- [6] Y. G. Guo, J. S. Hu, L. J. Wan, "Nano structured materials for electrochemical energy conversion and storage devices," Adv. Mater, 20, 2878-2887, 2008.
- [7] A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, W. Van Schalkwijk, "Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices," Nat. Mater, 4, 366-377, 2005.
- [8] S. Hassanpoor, B. Baradaran, "Morphology-controlled synthesis of RGO/LiMn₂O₄

ظرفیت ابرخازنی در این موارد خواهد شد. بر این اساس مشاهده ظرفیت بالاتر در مورد الکترولیت 1M H₂SO₄ به علت توانایی انتقال آسان پروتون در بین مولکول‌های آب از یک مولکول به مولکول دیگر در صورت آبپوشی است. پس از آن بیشترین ظرفیت در الکترولیت 6M KOH به علت شعاع بیشتر کاتیون پتاسیم نسبت به سدیم در 3M NaOH است. در انتها کمترین ظرفیت در 1M Na₂SO₄ مشاهده می‌شود، که این موضوع می‌تواند به بار بیشتر آنیون سولفات نسبت به هیدروکسید باشد که باز از تحرک کاتیون می‌کاهد و باعث کاهش ظرفیت ابرخازنی می‌شود [۲۹]. در جدول ۲ مقایسه‌ای از روش‌های متفاوت تهیه پیریت با روش مذکور ارائه شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، این روش نسبت به مطالعات پیشین در زمینه تهیه پیریت دارای مزیت‌هایی از جمله در زمان و دمای مورد استفاده، اندازه نانوذرات تولید شده، سادگی و هزینه پایین است.

جدول ۲: مقایسه روش‌های متفاوت تهیه پیریت با روش مذکور.

منبع	اندازه متوسط	ریخت شناسی	روش تهیه	زمان و دما	پیش ماده
۲۰	۳۹ nm	هشت وجهی	حلال گرمایی	۱۲ ساعت ۱۸۰°C	آهن (II) کلرید، سدیم هیدروکسید، پلی وینیل پیرولیدین، گوگرد، اتیلن گلیکول
۲۱	-	نانولوله	آب گرمایی	۱ ساعت ۴۳۰°C	آهن(III) کلرید، نانو سیم اکسید روی، گوگرد
۳۰	۵ μm	توده	آب گرمایی	۲۴ ساعت ۲۰۰°C	آهن(II) سولفات، سدیم تیوسولفات
۳۱	۱۰۰ nm	پوسته مانند	آب گرمایی	۴۸ ساعت ۲۰۰°C	آهن (III) نترات، آل سیستین، ۳-اتانول آمین
۳۲	-	میله مانند	آب گرمایی	۲ ساعت ۱۸۰°C	آهن(II) سولفات، سدیم سولفات
مطالعه حاضر	۲۰ nm	نانوذره	بازروانی	۳۰ دقیقه ۱۳۰°C	آهن(III) کلرید، آهن(II) کلرید، سدیم سولفید

- [20] S. Venkateshalu, G. Kumar P, P. kollu, S. K. Jeong, A. N. Grace, "Solvothermal synthesis and electrochemical properties of phase pure pyrite FeS₂ for supercapacitor applications," *Electrochim. Acta*, 18, 1-36, 2018.
- [21] Y. C. Chen, J. H. Shi, Y. K. Hsu, "Multifunctional FeS₂ in binder-independent configuration as high-performance supercapacitor electrode and non-enzymatic H₂O₂ detector," *Applied Surface Science*, 19, 1-35, 2019.
- [22] M. Khabbaz, M. H. Entezari, "Simple and versatile one-step synthesis of FeS nanoparticles by ultrasonic irradiation," *J. Colloid Interface Sci*, 16, 1-26, 2016.
- [23] S. Venkateshalu, P. G. Kumar, P. kollu, S. K. Jeong, A. N. Grace, "Bifunctional iron disulfide nano ellipsoid for high energy density supercapacitor and electrocatalytic oxygen evolution *Electrochim. Acta*, 18, 1-36, 2018.
- [24] K. He, N. Chen, C. Wang, L. Wei, J. Chen, "Method for determining crystal grain size by X-ray diffraction," *Cryst. Res. Technol*, 20, 1700157 - 1700163, 2018.
- [25] S. Chander, M. Mangal, "rGo nano structure electrode material for high-performance supercapacitor application," *To Chemistry Journal*, 6, 52-62, 2020.
- [26] S. Hassanpoor, F. Aghely, "Sonochemical synthesis of NiCo₂O₄/NRGO nanocomposite as a cathodic material for the electrochemical capacitor application," *J. Iran. Chem. Soc.* 18, 993-1003, 2021.
- [27] S. Hassanpoor, F. Aghely, "Hierarchically self-assembled NiCo₂O₄ nano pins as a high-performance supercapacitor cathodic material: A morphology controlled study." *RSC Advances* 10, 35235-35244, 2021.
- [28] H. Heydari, M. B. Gholivand, "A novel high-performance supercapacitor based on high-quality CeO₂/nitrogen-doped reduced graphene oxide nanocomposite." *Appl. Phys. A* 123, 1-10, 2017.
- [29] R. Wang, Q. Li, L. Cheng, H. Li, B. Wang, X.S. Zhao, P. Guo, "Electrochemical properties of manganese ferrite-based supercapacitors in aqueous electrolyte: The effect of ionic radius." *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 457, 94-99, 2014.
- [30] L. Li, A. Ghahreman, "Hydrothermal monodisperse microspherulite pyrite: novel nanocomposite as cathodic Li-ion battery materials and its lithium insertion/extraction study," *J. Iran. Chem. Soc.* 18, 1289-1302, 2021.
- [9] F. Haggstrom, J. Delsing, "IoT energy storage – A forecast," *Energy harvesting and systems*, 5, 43-51, 2018.
- [10] T. Chen, L. Dai, "Carbon nanomaterials for high performance supercapacitors," *Mater Today*. Vol, 16, 272-280, 2013.
- [11] F. Su, C. K. Poh, J. S. Chen, G. Xu, D. Wang, Q. Li, J. Lin, X. W. Lou, "Nitrogen containing microporous carbon nanospheres with improved capacitive properties," *Energy Environ. Sci*, 4, 717-724, 2011.
- [12] P. Simon, Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors," *Nat. Mater*, 7, 845-854, 2008.
- [13] B. Balamuralitharan, S. K. Balasingam. S. N. Karthick, A. Ramadoss, M. Kundu, J. S. Bak, I. H. Cho, K. Prabakar, Y. Jun, H. J. Kim, "Facile synthesis of pristine FeS₂ micro flowers and hybrid rGO-FeS₂ microsphere electrode materials for high performance symmetric capacitors," *J. Ind. Eng. Chem*, 18, 1-27, 2018.
- [14] J. A. Jackson. M, James. N. Klaus, "Glossary of Geology," American geological institute 82, via Google Books, ISBN 9780922152766, 2005.
- [15] A. H. Fay, "A glossary of the mining and mineral industry," United States Bureau of Mines. via Google books, pp. 103–104, 1920.
- [16] D. J. Vaughan, J. R. Craig, "Mineral chemistry of metal sulfides," Cambridge, UK: Cambridge University Press. ISBN 978-0-521-21489-6, 1978.
- [17] S, Venkateshalu. P. G, Kumar. P, kollu. S. K, Jeong. A. N. Grace, "Solvothermal synthesis and electrochemical properties of phase pure pyrite FeS₂ for supercapacitor applications," *Electrochim. Acta*, 18, 1-36, 2018.
- [18] P. Prabukanthan, R. Lakshmi, T. R. Kumar, S. Thamaraiselvi, G. Harichandran, "Electrochemical deposition of p-type FeS₂ thin films absorber layer for photovoltaic cell," *Advanced Materials Proceedings*, 8, 521-525, 2017.
- [19] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, "A review of electrolyte materials and compositions," *Chem. Soc. Rev* 44, 7484-7539, 2015 .

synthesis process and electrochemical study of its oxidation,” ACS Omega, 5, 24871-24880, 2020.

[31] B. Yuan, W. Luan, S. T. Tu, J. Wu, “ One-step synthesis of pure pyrite FeS₂ with different morphologies in water, ” New J. Chem, 16, 3-9, 2015.

[32] V. G. Morales, A. M Ayala, M. Pal, M. A. Cortes, J. A. Toledo, N. R. Mathews, “ Synthesis of pyrite FeS₂ nanorods by simple hydrothermal method and its photocatalytic activity, ” Chem. Physics Letters, 16, 1-20, 2016.



Synthesis and characterization of pyrite nanoparticles and its supercapacitor properties study in different electrolytes on the glass carbon electrode substrate

Elham Tamri, Shahed Hassanpoor*

Department of Nanotechnology, Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

Abstract: In this study, pyrite nanoparticles (FeS_2) were prepared using a new method. The nanoparticles were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction spectroscopy and scanning electron microscopy. Electronic microscope images showed an approximate particle size of about 20 nm. The nanoparticles were coated on a glass-carbon electrode as substrate and the electrochemical capacitive behavior of the electrode was investigated by cyclic voltammetry at different scan rates and different electrolytes including KOH 6M, H_2SO_4 1M, NaOH 3M, Na_2SO_4 1M. Experimental results and surface calculations below the voltammetry curves showed that the electrode in H_2SO_4 1M electrolyte with a specific capacity of 17.18 farads per gram has the best supercapacitor performance.

Keywords: Pyrite nanoparticles, Electrolyte, Supercapacitor.