

سنتر منگنز وانادات با ساختار کره‌ای پوشش برای استفاده به عنوان ماده الکترودی با عملکرد ابرخازنی زیاد

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مجید امیرزاده^۱، نادر قبادی^{۲*}، سید علی حسینی مرادی^۲

^۱ مدرس فیزیک دانشگاه افسری امام علی
^۲ دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، دانشگاه ملایر، همدان، ایران

* n.ghobadi@malayer.ac.ir

چکیده:

خازن‌های الکتروشیمیایی به دلیل داشتن دانسیته توان بالا، سیکل‌پذیری زیاد و دانسیته انرژی مطلوب در سال‌های اخیر برای استفاده در سیستم‌های ذخیره و انتقال انرژی مورد توجه قرار گرفته‌اند. اکسیدهای فلزی دوتایی به دلیل داشتن خواص مورفولوژیکی مطلوب و عملکرد ابرخازنی بهتر، مورد توجه محققان قرار برای ساخت الکتروود قرار گرفته‌اند. در این پژوهش ماده الکترودی منگنز وانادات ($Mn_2V_2O_7$) با استفاده از روش دو مرحله‌ای سل‌زل و هیدروترمال سنتز شد. سپس تست‌های مشخصه‌یابی $FT-IR$ ، XRD و SEM جهت تعیین خواص کریستالوگرافیکی و مورفولوژیکی مورد استفاده قرار گرفتند. تست‌های مشخصه‌یابی نشان دادند که ماده الکترودی $Mn_2V_2O_7$ با مورفولوژی کره‌ای پوشش به دست آمدند. با انجام تست‌های الکتروشیمیایی CV ، GCD و EIS مشخص شد که الکتروود $Mn_2V_2O_7$ دارای عملکرد عالی ابرخازنی با ظرفیت ویژه خازنی $401 F/g$ در دانسیته جریان $1 A/g$ است. این عملکرد مربوط به اثر هم افزایی اکسیدهای منگنز و وانادیوم می‌باشد که تخلخل و سایت‌های فعال لازم جهت انجام واکنش انتقال بار را فراهم می‌کنند.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۵ تیر ۱۴۰۱
پذیرش: ۴ بهمن ۱۴۰۱
صفحه ۳۵ تا صفحه ۴۵
در دسترس در نشانی:
www.ijcse.ir
زبان نشریه: فارسی
شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲
شاپا الکترونیکی:
۲۷۸۳-۳۰۰۳

کلیدواژه:

منگنز وانادات، ساختار کره‌ای، سل‌زل، هیدروترمال، خازن‌های الکتروشیمیایی.

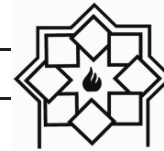
20.1001.1.23222352.1401.11.0.20.0

:DOR کد

۱- مقدمه

دهه اخیر مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند [۱-۳]. جهت دستیابی به یک سیستم ذخیره‌سازی انرژی مطلوب، این سیستم باید دارای مشخصه‌هایی مانند بالا بودن دانسیته توان و انرژی، به صرفه بودن از لحاظ اقتصادی و

به منظور برطرف‌سازی نیازهای مربوط به تأمین و ذخیره انرژی، سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی مانند باتری، خازن‌های الکتروشیمیایی (ابرخازن‌ها) و سل‌های سوختی در چند



سازگاری با محیط زیست باشد [۴]. معایب مربوط به باتری ها و سل‌های سوختی مانع از استفاده آن‌ها در شبکه‌های ذخیره‌سازی انرژی بزرگ با کاربرد صنعتی می‌شود [۵]. معایب اصلی این سیستم‌ها عبارت‌اند از دانسیته توان پایین، سیکل‌پذیری کم و پایین بودن نرخ ذخیره‌سازی انرژی. در مقابل، ابرخازن‌ها با توجه به مزایای قابل توجه از جمله دانسیته توان بالا، نرخ بالای ذخیره بار، سیکل‌پذیری بالا و دانسیته انرژی مطلوب، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته اند [۶]. ابرخازن‌ها به خصوص دارای دانسیته توان بیش‌تر از باتری‌ها و دانسیته انرژی بیش‌تر از خازن‌ها هستند، به همین دلیل می‌توان آن‌ها را پلی بین باتری‌ها و خازن‌ها دانست. با توجه به مکانیزم فرآیند ذخیره بار در ابرخازن‌ها، می‌توان آن‌ها را به دو دسته خازن‌های لایه مضاعف الکتریکی^۱ (EDLCs) و شبه خازن‌ها^۲ تقسیم کرد [۷]. در خازن‌های لایه مضاعف الکتریکی ذخیره بار از طریق ایجاد جاذبه الکترواستاتیکی بین یون‌های موجود در الکترولیت و سطح الکترود انجام می‌شود [۸]. در شبه خازن‌ها نیز ذخیره بار از طریق واکنش‌های اکسایش-کاهش (ردوکس^۳) در سطح مشترک الکترولیت و الکترود انجام می‌شود [۹]. مواد کربنی مانند کربن فعال، گرافن، نانولوله کربنی و غیره به دلیل داشتن سطح ویژه زیاد، پایداری حرارتی زیاد و هدایت الکتریکی بالا در خازن‌های لایه مضاعف الکتریکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. مواد اکسید فلزی و پلیمرهای رسانا نیز بدلیل داشتن سرعت بالای واکنش‌های ردوکس سطحی در شبه خازن‌ها استفاده می‌شوند. بنابراین عملکرد ابرخازن‌ها تا حد خیلی

زیادی به ماده الکترودی بستگی دارد [۱۰]. علاوه بر اهمیت ماده الکترودی در عملکرد ابرخازن‌ها، خواص مورفولوژیکی این ماده نیز از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. به همین دلیل تا کنون انواع مختلف مواد الکترودی ترکیبی میکرو/نانو ساختار اکسید فلزی، اکسید فلزی دوتایی و هیدروکسید فلزی به شکل‌های مختلف نانوذره، نانو صفحه، نانو کره و غیره سنتز گردیده و بعنوان ماده الکترودی در ابرخازن‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۱، ۱۲]. به منظور دستیابی به بهترین عملکرد ابرخازنی با بیش‌ترین ظرفیت ویژه و نرخ ذخیره بار، ساختارهای ترکیبی سه‌بعدی با حفرات سلسله مراتبی مورد توجه زیاد محققان قرار گرفته‌اند. استفاده از این ماده الکترودی ترکیبی باعث بوجود آمدن ساختاری با سطح ویژه بالا می‌شود که نه تنها تماس بین الکترود و یون‌های الکترولیت را بیش‌تر می‌کند، بلکه باعث تشدید واکنش‌های ردوکس الکتروشیمیایی می‌شود [۱۳].

در میان انواع اکسیدهای فلزی استفاده شده در ابرخازن‌ها، گونه‌های مختلف اکسیدهای مگنز به دلیل ظرفیت تئوری خازنی بالا، نرخ برگشت‌پذیری زیاد و سازگاری با محیط زیست در ابرخازن‌ها و باتری‌ها مورد توجه و استفاده قرار گرفته‌اند. همچنین مواد بر پایه اکسید وانادیوم به دلیل داشتن ظرفیت اکسیداسیون مختلف (V^{3+} - V^{5+}), ظرفیت ویژه زیاد و هدایت الکتریکی بالا در موارد زیادی از تحقیقات به کار گرفته شده‌اند [۱۴]. طی یک تحقیق، NaOI و همکاران با ساخت الکترود $MnFeO_2$ به ظرفیت ویژه خازنی ویژه ۱۲۶ F/g دست یافتند [۱۵]. همچنین در تحقیقی دیگر بر روی اکسید

³ Redox

¹ Electrical double layer capacitors (EDLCs)

² Pseudocapacitors



شستشو در پایان فرآیند سنتز نانوذره از اتانول استفاده شده است که از شرکت دکتر مجلی تأمین گردیده است.

۲-۲- سنتز منگنز و انادات

در این تحقیق، ذرات $Mn_2V_2O_7$ با ساختار کره‌ای پوشش از طریق یک روش دو مرحله‌ای سل‌ژل و هیدروترمال سنتز شده‌اند. طی این فرآیند در ابتدا 3 mmol سیتریک اسید یک آبه و 1 mmol منگنز نیترات ۴ آبه در $100 \text{ سی سی آب دو بار}$ تقطیر شده در دمای 90°C حل شدند و به مدت 30 دقیقه تحت شرایط اختلاط همزن قرار گرفتند. سپس 1 mmol آمونیوم متوانادات به محلول اضافه شد و اختلاط تا شکل گیری یک سل همگن ادامه پیدا کرد. این سل به یک اتوکلاو از جنس فولاد ضدزنگ و به مدت 36 ساعت در یک آون با دمای 180°C قرار گرفت. مواد سنتز شده از طریق سانتریفیوژ کردن جدا شدند و چندین بار با آب دو بار تقطیر و اتانول شستشو داده شدند و در دمای 60 خشک شدند. در نهایت نیز فرآیند کلسیناسیون در کوره با دمای 550°C و مدت زمان 6 ساعت انجام شد. در پایان ذرات $Mn_2V_2O_7$ با ساختار کره‌ای پوشش به دست آمدند.

۲-۳- ساخت الکتروُد $Mn_2V_2O_7$

برای ساخت الکتروُد، ابتدا مقدار مشخصی از اتصال‌دهنده پلیمری PVDF در حلال DMF در دمای 50°C در مدت زمان 2 ساعت از طریق اختلاط همزن حل شد. سپس مقادیر مشخصی از ذرات $Mn_2V_2O_7$ و کربن سیاه^۲ (CB) به منظور بهبود هدایت الکتریکی الکتروُد، اضافه شدند و به مدت 1 ساعت تحت اختلاط همزن قرار گرفتند. در مرحله بعد محلول

وانادیوم، الکتروُد $Co_2V_2O_7$ با استفاده از روش هیدروترمال توسعه داده شد و ظرفیت ویژه خازنی $285/65 \text{ F/g}$ حاصل گردید. علی‌رغم توسعه مواد جدید الکتروودی در این تحقیقات، ظرفیت ویژه خازنی قابل قبولی حاصل نگردیده است [۱۶]. در این پژوهش ماده الکتروودی ترکیبی منگنز و انادات ($Mn_2V_2O_7$) به عنوان یک ماده اکسید فلزی دوتایی با ساختار کره‌ای پوشش^۱ به وسیله روش‌های سل‌ژل و هیدروترمال سنتز شده است. این ماده دارای ساختار میکروحفره‌ای توخالی است که فضای قابل توجهی را برای حضور یون‌های الکتروولیت فراهم کرده و باعث تسریع واکنش‌های انتقال بار می‌شود. اثر هم‌افزایی بین اکسیدهای منگنز و وانادیوم در نهایت الکتروودی با ظرفیت ویژه خازنی زیاد (401 F/g در دانسیته جریان 1 A/g) و هدایت الکتریکی بالا (با مقاومت انتقال بار $32/4 \Omega$) را ایجاد کرد.

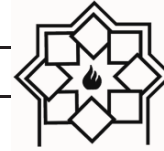
۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

مواد سیتریک اسید یک آبه ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)، منگنز نیترات ۴ آبه ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$)، آمونیوم متوانادات (NH_4VO_3)، پتاسیم هیدروکسید (KOH)، پلی‌وینیلیدین فلوراید (Poly vinylidene fluoride: PVDF) و دی‌متیل فرم‌امید (Dimethyl form amide: DMF) که از شرکت مرک آلمان خریداری شده‌اند، برای سنتز مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از صفحات گرافیتی با ضخامت 2 mm به عنوان زیرلایه یا صفحات جمع‌کننده جریان در ساخت الکتروُد استفاده شده است که به صورت تجاری موجود هستند. همچنین برای

^۲ Carbon black

^۱ Hollow Microspheres



(GCD) ثابت در دانسیته جریان‌های ۱، ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ A/g در بازه پتانسیل ۰ تا ۰/۵ V انجام شدند. تست امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نیز در بازه‌ی فرکانسی ۰/۰۱ تا ۱۰۰۰۰ Hz گرفته شد. برای اندازه‌گیری ظرفیت ویژه خازنی (C) از نتایج تست GCD در دانسیته‌های جریان مختلف استفاده شد و این مقادیر از طریق معادله ۱ به دست آمدند [۱۷]:

$$C = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (1)$$

که در این رابطه I نشان‌دهنده جریان الکتریکی بر حسب A، m نشان‌دهنده جرم ماده الکترودی بر حسب g، Δt نشان دهنده‌ی زمان دشارژ و ΔV نشان‌دهنده‌ی اختلاف پتانسیل الکتریکی بر حسب V می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ نتایج حاصل از آنالیز XRD را برای نمونه $Mn_2V_2O_7$ را نشان می‌دهد. با توجه به نتیجه این تست، پیک‌های ایجاد شده با شاخص‌های میلر (۱۱۰)، (۰۲۰)، (۱۱۱)، (۲۰۱)، (۱۳۱)، (۲۲۰)، (۰۲۲)، (۲۲۲)، (۳۳۰) و (۳۳۲) مربوط به تشکیل ذرات میکرو $Mn_2V_2O_7$ با ساختار مونوکلینیک^۲ می‌باشند. ثابت‌های سل^۳ بدست آمده برای این نمونه به ترتیب $a=6/70$ ، $b=8/72$ ، $c=4/96$ و $\beta=104/20^\circ$ هستند که در تطابق بسیار خوبی با نتایج حاصل از گزارشات دیگر (با شماره کارت JCPDS No. 22-0436 و ثابت‌های $a=6/71$ ، $b=8/73$ ، $c=4/97$ و $\beta=103/57^\circ$) است. بنابراین نتایج حاصل از آنالیز XRD نشان می‌دهد که ذرات $Mn_2V_2O_7$ با ساختار کراهی پوشش به خوبی شکل گرفته‌اند [۱۸].

به مدت ۴۰ دقیقه در یک حمام اولتراسونیک قرار گرفت تا ذرات به خوبی در حلال DMF توزیع شوند. پس از دستیابی به یک دوغاب همگن، لایه‌نشانی ماده الکترودی روی زیرلایه گرافیت به روش لایه‌نشانی قطره‌ای^۱ انجام شد. پس از این مرحله، الکتروود به مدت ۸ ساعت در دمای $90^\circ C$ قرار داده شد تا الکتروود به خوبی خشک شده و حلال تبخیر گردد. پس از خشک شدن، متوسط وزن لایه‌نشانی برابر با 3 mg/cm^2 بود. درصد وزنی اجزای تشکیل‌دهنده‌ی ماده الکترودی شامل $Mn_2V_2O_7$ و CB و PVDF در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- درصد وزنی اجزای تشکیل‌دهنده‌ی ماده

الکترودی

مواد	$Mn_2V_2O_7$	PVDF	CB
درصد وزنی (wt.%)	۸۵	۱۰	۵

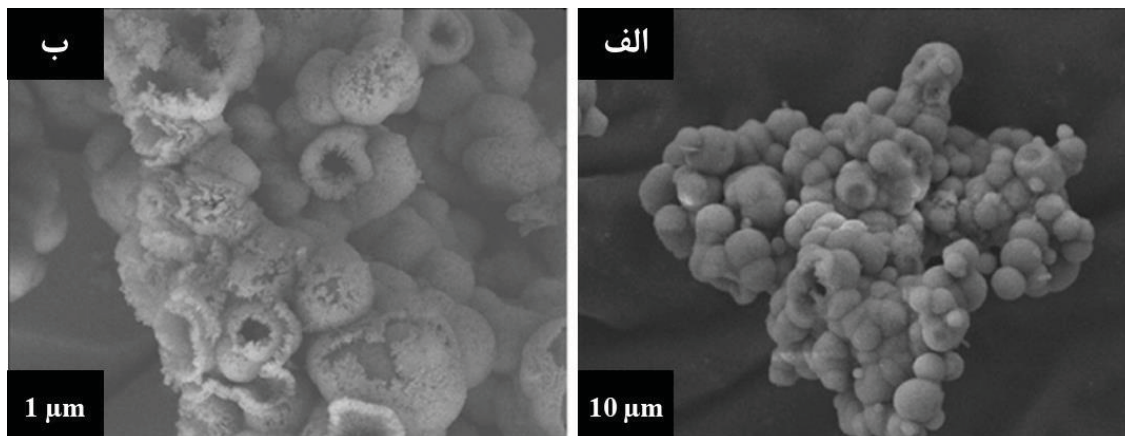
۲-۴- تست‌ها

مشخصه‌یابی نمونه $Mn_2V_2O_7$ از طریق تست‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) و میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) انجام شد. تست‌های الکتروشیمیایی این نمونه با استفاده از یک دستگاه پتانسیومتری Nova در یک سل سه الکترودی انجام شد. الکتروود $Ag/AgCl$ بعنوان الکتروود مرجع، الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و الکتروود $Mn_2V_2O_7$ به عنوان الکتروود کار استفاده شد. از محلول ۲ مولار پتاسیم هیدروکسید (KOH) به عنوان الکتروولیت استفاده گردید. آنالیز ولتامتری چرخه‌ای (CV) در پتانسیل‌های روبش ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰ و 100 mV/s در بازه پتانسیل ۰ تا ۰/۵ V انجام شد. آنالیز شارژ-دشارژ جریان

^۳ Cell Constants

^۱ Drop Casting

^۲ Monoclinic

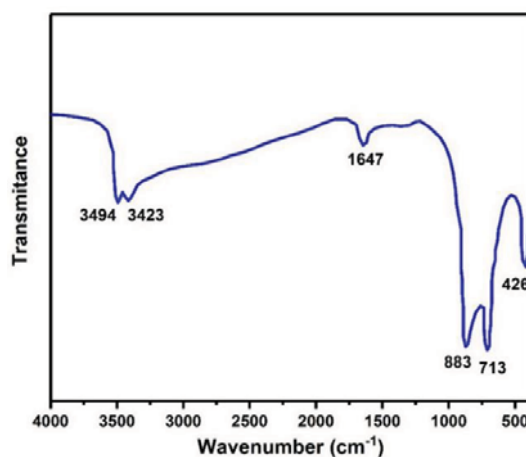


شکل ۱- نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه $Mn_2V_2O_7$

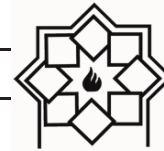
جهت به نمایش در آوردن ساختار ماده و همچنین با توجه به اینکه خواص مورفولوژیکی ماده سنتز شده اهمیت بسیار زیادی بر عملکرد الکتروشیمیایی ابرخازن دارد، آنالیز SEM از نمونه $Mn_2V_2O_7$ گرفته شد. شکل‌های ۳ (الف) و ۳ (ب) به ترتیب نتایج حاصل از تصاویر SEM را در بزرگنمایی‌های ۱۰ و $1 \mu m$ نشان می‌دهند. همانطور که در تصاویر مشخص است ذرات $Mn_2V_2O_7$ دارای ساختار میکروه خفره‌ای تو خالی با قطر خارجی $2 \mu m$ می‌باشند. این ساختار از آنجایی که فضای مناسبی را برای ورود خروج یون‌های الکتروولیت ایجاد می‌کند، می‌تواند باعث بهبود عملکرد الکتروشیمیایی ابرخازن شود.

شکل ۴ (الف) نتایج حاصل از آنالیز CV را برای نمونه $Mn_2V_2O_7$ در پتانسیل‌های روبش ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰ و $100 mV/s$ در محلول $2 M KOH$ نشان می‌دهد. در این نمودار محور عمودی دانسیته جریان و محور افقی پتانسیل اعمالی بر الکتروود کار نسبت به الکتروود مرجع ($Ag/AgCl$) را نشان می‌دهند. قابل مشاهده است که این نمونه در تمام پتانسیل‌های روبشی رفتار فارادی شامل پیک‌های مربوط به جفت واکنش ردوکس (اکسیداسیون و احیاء) را از خود نشان می‌دهد.

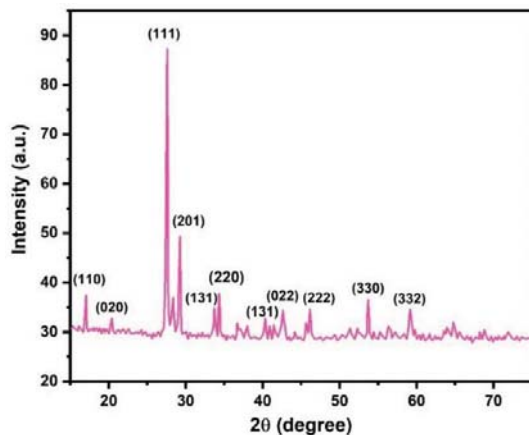
آنالیز FT-IR نمونه $Mn_2V_2O_7$ در بازه‌ی 4000 تا $400 cm^{-1}$ گرفته شد و نتایج حاصل از این آنالیز در شکل ۲ آورده شد. پیک‌های جذبی ایجاد شده در 3423 و $3494 cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند $-OH$ هستند که ناشی از آب استفاده شده در فرآیند سنتز نمونه هستند. پیک جذبی ایجاد شده در 713 و $883 cm^{-1}$ و پیک‌های ایجاد شده در 426 و $1647 cm^{-1}$ به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای $Mn-O$ و $V-O$ هستند. بنابراین نتایج حاصل از آنالیزهای FT-IR و XRD تا حد زیادی نشان‌دهنده‌ی شکل‌گیری $Mn_2V_2O_7$ هستند [۱۹].



شکل ۲- نتایج حاصل از آنالیز FT-IR نمونه $Mn_2V_2O_7$



شکل ۴ (ب) مشخص است، تمامی نمودارهای GCD در همه‌ی دانسیته‌های جریان دارای تقارن نسبی هستند، که بیانگر برگشت‌پذیری و بازدهی کولمبی^۱ خوب این الکتروود است. از این آنالیز جهت محاسبه ظرفیت ویژه خازنی استفاده می‌شود.

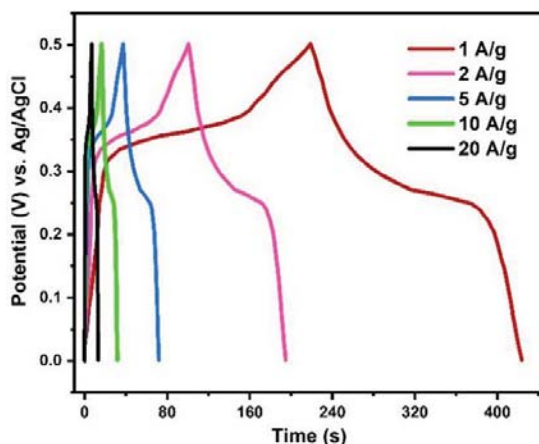


شکل ۳- نتایج حاصل از آنالیز SEM نمونه $Mn_2V_2O_7$ در

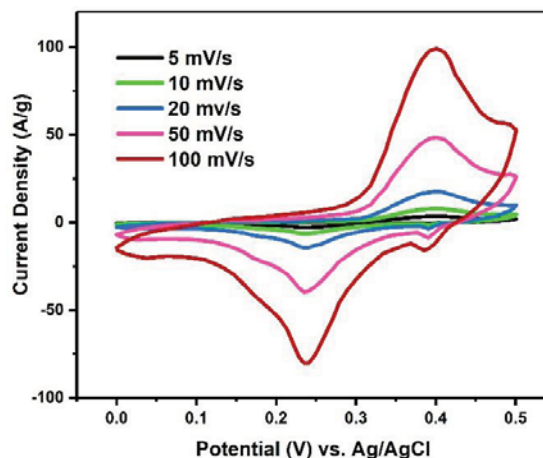
بزرگنمایی‌های (الف) $10 \mu m$ و (ب) $1 \mu m$

دهد. این پیک‌ها مربوط به انجام واکنش‌های فارادی گونه‌های مختلف یون‌های فلزی مگنز و وانادیوم (Mn^{3+} , Mn^{2+} , V^{4+} و V^{5+}) با یون هیدروکسید (OH) هستند. بنابراین نتایج به دست آمده از این آنالیز بیانگر رفتار فارادی الکتروود است. قابل مشاهده است که همزمان با افزایش پتانسیل رویشی، همزمان با افزایش دانسیته جریان، جایگاه پیک‌های اکسایش-کاهش تغییر چندانی نکرده که نشان دهنده برگشت‌پذیری مناسب این الکتروود است.

نتایج به دست آمده از آنالیز GCD برای نمونه $Mn_2V_2O_7$ در دانسیته‌های جریان مختلف ۱، ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ A/g در شکل ۴ (ب) آورده شده است. این آنالیز زمان شارژ و دشارژ الکتروود را در جریان ثابت نشان می‌دهد. این الکتروود رفتار غیرخطی را نشان می‌دهد که هم‌راستا با نتایج بدست آمده از آنالیز CV بیانگر رفتار فارادی این الکتروود است. همانطور که در



(ب)



(الف)

شکل ۴- نتایج حاصل از آنالیزهای CV (الف) و GCD برای الکتروود $Mn_2V_2O_7$ (ب)

^۱ Coulombic Efficiency



دهند. (۲) بخش دایره‌ای نمودار که قطر آن بیانگر مقاومت انتقال بار^۲ (R_{ct}) در سطح مشترک الکترولیت و الکتروود است. (۳) بخش فرکانس پایین یا بخش خطی نمودار که نشان دهنده فرآیند انتقال جرم و مقاومت ناشی از نفوذ یون است. هر چه قطر قسمت دایره‌ای نمودار کوچک‌تر باشد، مقاومت انتقال بار کمتر و فرآیند انتقال بار با سهولت بیشتری انجام می‌شود. این الکتروود دارای مقاومت انتقال بار کم $32/4 \Omega$ می‌باشد. این نتیجه بیانگر این است که الکتروود $Mn_2V_2O_7$ دارای هدایت الکتریکی زیاد و فرآیند انتقال بار با سرعت زیاد است. فرآیند انتقال بار سریع این الکتروود ناشی از خلل و فرج‌هایی است که با ایجاد کانال‌های انتقال بار، ورود-خروج یون‌های موجود در الکترولیت و انتقال الکترون را تسریع می‌کنند.

جدول ۲ میزان ظرفیت ویژه خازنی الکتروودی $Mn_2V_2O_7$ ساخته شده در این پژوهش را با نتایج حاصل از تحقیقات انجام شده بر روی اکسیدهای منگنز و وانادیوم را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از تحقیقات مشابه نشان می‌دهد که ماده الکتروودی ساخته شده در این پژوهش ($Mn_2V_2O_7$) با ساختار کراهی پوشش نسبت به دیگر تحقیقات انجام شده دارای بیش‌ترین ظرفیت ویژه خازنی در دانسیته جریان مشابه می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

ماده الکتروودی $Mn_2V_2O_7$ با استفاده از روش دو مرحله‌ای سل ژل و هیدروترمال سنتز و جهت بررسی عملکرد ابرخازنی مورد استفاده قرار گرفت.

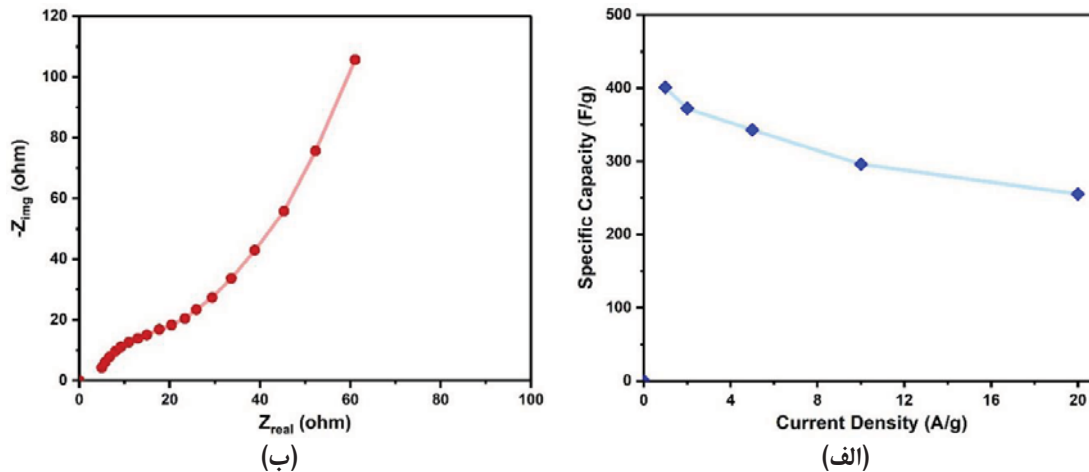
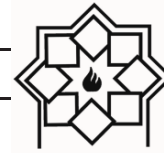
ظرفیت ویژه خازنی با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد و نتایج حاصل از آن در شکل ۵ (الف) گزارش شد.

الکتروود $Mn_2V_2O_7$ ظرفیت‌های ویژه خازنی زیاد ۴۰۱، ۳۷۲، ۳۴۳، ۲۹۶ و $255 F/g$ را به ترتیب در دانسیته‌های جریان مختلف ۱، ۲، ۵، ۱۰ و $20 A/g$ نشان می‌دهد. ظرفیت ویژه خازنی زیاد این الکتروود می‌تواند مربوط به این دلایل باشد: (۱) ساختار کراهی پوشش الکتروود $Mn_2V_2O_7$ که با ایجاد خلل و فرج سایت‌های فعال جهت حضور یون‌های الکترولیت را برای انجام واکنش‌های انتقال و ذخیره بار را فراهم می‌کند، این سایت‌های فعال، همانند کانال‌هایی هستند که ورود-خروج یون‌های الکترولیت را تسهیل می‌بخشند (۲) ظرفیت ویژه تئوری بالای هر دو ماده اکسید منگنز و اکسید وانادیوم که با ایجاد اثر هم‌افزایی بین منگنز و وانادیوم (با ساختاری جدید) باعث دستیابی به عملکرد الکتروشیمیایی مطلوب می‌شود.

برای دستیابی به نتایج حاصل از دیگر خواص الکتروشیمیایی الکتروود $Mn_2V_2O_7$ شامل مقاومت‌های مختلف در سیستم و رفتار خازنی، آنالیز EIS انجام شد. شکل ۵ (ب) نتیجه حاصل از تست EIS را در محلول $2 M KOH$ با پتانسیل مدار باز^۱ (OCP) برابر با $50 mV$ نشان می‌دهد. برای درک بهتر نتایج حاصل از این تست، نمودار حاصل از EIS را می‌توان به سه قسمت تقسیم کرد. (۱) بخش فرکانس بالا که در واقع محل برخورد نمودار با محور افقی (مقاومت حقیقی Z_{real}) است که نشان‌دهنده مجموع مقاومت‌های موجود در الکترولیت، مقاومت ماده الکتروودی و مقاومت موجود بین صفحه جمع‌کننده بار و ماده الکتروودی است که آن را با R_s نمایش می‌دهد.

² Charge Transfer Resistance

¹ Open Circuit Potential



شکل ۵- (الف) ظرفیت ویژه خازنی و (ب) نتایج حاصل از آنالیز EIS

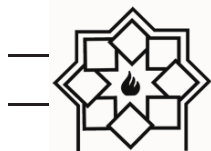
منبع	ظرفیت ویژه	دانسیتته جریان (A/g)	الکترولیت	الکتروود
[16]	۲۸۵/۶۵ F/g	۱	۲ مولار KOH	Co ₂ V ₂ O ₇
[15]	۱۲۶F/g	۱	۲ مولار KOH	MnFeO ₂
[17]	۲۶۲/۸ F/g	۱	۶ مولار KOH	NiMn ₂ O ₄
[18]	۲۹mAh/g	۱	۱ مولار KOH	Mn ₂ V ₂ O ₇ -Citric Acid
پژوهش حاضر	۴۰۱F/g	۱	۲ مولار KOH	Mn ₂ V ₂ O ₇

- intercalated carbon nanowires: A high rate capability electrode material for supercapacitors,” *Mater. Lett.*, vol. 278, p. 128457, 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2020.128457.
- [2] J. Yan *et al.*, “Electrochimica Acta Rapid microwave-assisted synthesis of graphene nanosheet / Co₃O₄ composite for supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 23, pp. 6973–6978, 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.06.081.
- [3] W. Tong, Y. Wang, Y. Bian, A. Wang, N. Han, and Y. Chen, “Sensitive Cross-Linked SnO₂: NiO Networks for MEMS Compatible Ethanol Gas Sensors,” *Nanoscale*, vol. 15(1), pp. 1–12, 2020.
- [4] R. Kumar, P. Rai, and A. Sharma, “3D urchin-shaped Ni₃(VO₄)₂ hollow nanospheres for high-performance asymmetric supercapacitor applications,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 25, pp. 9822–9831, 2016, doi: 10.1039/c6ta03519a.
- [5] M. Isacfranklin, R. Yuvakkumar, G. Ravi, M.

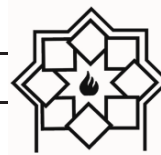
نتایج حاصل از تست‌های مشخصه‌یابی XRD، FT-IR و SEM نشان داد که ذرات Mn₂V₂O₇ با ساختار کراهی پوشش با قطر خارجی ۲ μm به دست آمدند. با انجام تست‌های الکتروشیمیایی CV، GCD و EIS، مشخص گردید که الکتروود Mn₂V₂O₇ دارای عملکرد عالی ابرخازنی با ظرفیت ویژه خازنی ۴۰۱ F/g در دانسیته جریان ۱ A/g و مقاومت انتقال بار ۳۲/۴ Ω است. این عملکرد مربوط به اثر هم افزایی اکسید های منگنز و وانادیوم می‌باشد که تخلخل و سایت‌های فعال لازم جهت انجام واکنش انتقال بار را فراهم می‌کنند.

مراجع

- [1] N. Bose, V. Sundararajan, T. Prasankumar, and S. P. Jose, “α – MnO₂ coated anion



- Journal of Materials Chemistry A, pp. 15808–15821, 2017.
- [13] L. L. and Y. W. Faxing Wang, Shiyang Xiao, Yuyang Hou, Chenglin Hu, “Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors,” *RSC Adv.*, pp. 13059–13084, 2013.
- [14] H. P. and Yan Yan, Hao Xu, Wei Guo, Qingli Huang, Mingbo Zheng and H. Xue, “Facile synthesis of amorphous aluminum vanadate hierarchical microspheres for supercapacitors,” *Inorg. Chem. Front.*, vol. 3, pp. 791–797, 2016.
- [15] A. Muzaffar, M. B. Ahamed, K. Deshmukh, and J. Thirumalai, “A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 101, no. October 2018, pp. 123–145, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2018.10.026.
- [16] C. D. M. Isacfranklina, D. Ravia, G. Yuvakkumara, R. Velauthapillaib, and B. Saravanakumar, “Nickel, bismuth, and cobalt vanadium oxides for supercapacitor applications,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 18, pp. 28206–28210, 2020.
- [17] S. Kishore babu, M. Jayachandran, T. Maiyalagan, T. Vijayakumar, and B. Gunasekaran, “Metal-organic framework (MOF-5) incorporated on NiCo₂O₄ as electrode material for supercapacitor application,” *Mater. Lett.*, vol. 302, no. June, p. 130338, 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2021.130338.
- [18] Y. Liu and Y. P. Zeng, “Controllable synthesis of beta-Mn₂V₂O₇ microtubes and hollow microspheres,” *Materials Letters*, vol. 63, no. 1, pp. 28–30, 2009, doi: 10.1016/j.matlet.2008.08.054.
- [19] Q.-F. Z. Li-Zhai Pei, Yin-Qiang Pei, Yi-Kang Xie, Chang-Zhou Yuan, Dian-Kai Li, “Polyvinyl Pyrrolidone-Assisted Synthesis of Crystalline Manganese Vanadate Microtubes,” *Mater. Res.*, vol. 16, no. 1, pp. 173–180, 2013.
- [20] Sanchez, J. S., Pendashteh, A., Palma, J., Anderson, M., & Marcilla, R. (2018). Synthesis and application of NiMnO₃-rGO nanocomposites as electrode materials for hybrid energy storage devices. *Applied Surface Science*, 460, 74-83.
- [21] Krishna, B. V., Hussain, S. K., & Yu, J. S. (2021). Chelate mediated synthesis of novel Pannipara, A. G. Al-Sehemi, and DhayalanVelauthapillai, “CuCoO₂ electrodes for supercapacitor applications,” *Mater. Lett.*, vol. 296, 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2021.129930.
- [6] M. Jayachandran, S. Kishore Babu, T. Maiyalagan, N. Rajadurai, and T. Vijayakumar, “Activated carbon derived from bamboo-leaf with effect of various aqueous electrolytes as electrode material for supercapacitor applications,” *Mater. Lett.*, vol. 301, no. May, p. 130335, 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2021.130335.
- [7] D. P. Dubal, N. R. Chodankar, and P. Gomez-romero, “4 - Fundamentals of Binary Metal Oxide–Based Supercapacitors,” 2017, doi: 10.1016/B978-0-12-810464-4.00004-8.
- [8] A. Muza, M. B. Ahamed, K. Deshmukh, and J. Thirumalai, “A review on recent advances in hybrid supercapacitors : Design, fabrication and applications,” vol. 101, no. October 2018, pp. 123–145, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2018.10.026.
- [9] Y. Huang and L. Lin, “Synthesis of Ternary Metal Oxides for Battery-Supercapacitor Hybrid Devices : Influences of Metal Species on Redox Reaction and Electrical Conductivity Synthesis of Ternary Metal Oxides for Battery-Supercapacitor Hybrid Devices : Influences of Metal Speci,” 2018, doi: 10.1021/acsam.8b00781.
- [10] L. N. and M. R. G. Ehsan Delfani, Alireza Khodabakhshia, Sajjad Habibzadeh, “Novel mesoporous Co₃O₄-Sb₂O₃-SnO₂ active material in high-performance capacitive deionization.” *RSC Advances*, pp. 907–920, 2022.
- [11] G. K. Veerasubramani, A. Chandrasekhar, M. S. P. Sudhakaran, Y. S. Mok, and S. J. Kim, “Liquid electrolyte mediated flexible pouch-type hybrid supercapacitor based on binderless core-shell nanostructures assembled with honeycomb-like porous carbon,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 22, pp. 11100–11113, 2017, doi: 10.1039/c7ta01308f.
- [12] G. Nagaraju, S. C. Sekhar, G. S. R. Raju, L. K. Bharat, and and Jae Su Yu, “Designed construction of yolk-shell structured trimanganese tetraoxide nanospheres via polar solvent-assisted etching and biomass-derived activated porous carbon materials for high-performance asymmetric supercapacitors.”



Mn₂V₂O₇ and MnV₂O₆ materials with hierarchical morphological structures and improved redox behavior via multi-walled carbon nanotubes for asymmetric supercapacitors. Journal of Power Sources, 506, 230193.

Investigating the Effect of Nickel Oxide on the Microstructure and Mechanical Properties of Zirconia Synthesis of $Mn_2V_2O_7$ Hollow Microsphere as a High Performance Electrode Material for Supercapacitors

Majid Amirzade¹, Nader Ghobadi^{2*}, Seyed Ali hosseini Moradi²

¹ Department of Physics, Imam Ali University, Tehran, Iran

² Department of Physics, Malayer University, Malayer, Iran

* n.ghobadi@malayer.ac.ir

Abstract: Electrochemical capacitors have been considered for use in energy storage systems in recent years due to their high power density, high cycling stability, and optimal energy density. Binary metal oxides have been used by researchers to make electrodes due to their desirable morphological properties and better supercapacitive performance. In this study, manganese vanadate ($Mn_2V_2O_7$) electrode was synthesized using two-step sol-gel and hydrothermal methods. Then, the characterization tests of XRD, FT-IR and SEM were used to determine the crystallographic and morphological properties. Characterization analyses showed that the electrode material of $Mn_2V_2O_7$ was obtained with a hollow microbial morphology. Electrochemical tests of CV, GCD and EIS showed that the $Mn_2V_2O_7$ electrode had excellent supercapacitive performance with a specific capacitance of 401 F/g at a current density of 1 A/g.

Keywords: Manganese vanadate, Hollow microsphere, Sol-gel, Hydrothermal, Electrochemical capacitors.