



# Chemical Deposition of Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticles on a Stainless-Steel Mesh Substrate for Supercapacitor Application

Farnoush Farahani <sup>1</sup>, Alireza Fazlali <sup>2\*</sup>, Mehdi Kazazi <sup>3</sup>

<sup>1</sup> M. Sc. Student., Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak, Markazi, Iran

<sup>2</sup> Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak, Markazi, Iran

<sup>3</sup> Associate Professor, Department of Material Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Hamedan, Iran

\*Corresponding Author's Email: [a-fazlali@araku.ac.ir](mailto:a-fazlali@araku.ac.ir) (A. Fazlali)

## Paper History:

Received: 2022-04-24

Revised in revised form: 2022-05-20

Scientific Accepted: 2022-06-18

## Keywords:

Supercapacitors,  
Chemical Deposition,  
Nickel Hexacyanoferrate,  
Electrochemical Performance

**Abstract** Energy storage is one of the most important issues in the scientific community. Among the other significant concerns in this field are the economic and environmental issues. Chemical deposition has attracted the attention of a number of researchers owing to its advantages such as its binder-free, fast, and simple electrode, compared to the electrochemical synthesis, as well as its one-step production and coating. In this research, a coating of Nickel hexacyanoferrate nanoparticles (NiHCF) was deposited on a Stainless-Steel Mesh (SSM) substrate through the chemical deposition method. The electrode was analyzed through X-Ray Diffraction (XRD) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) methods based on which, the presence of nickel hexacyanoferrate nanoparticles on the substrate was confirmed. The electrochemical performance of the binder-free NiHCF electrode as the supercapacitor electrode in a solution containing 0.5 M sodium Sulfate (NaOH) aqueous electrolyte (vs. Ag/AgCl) electrode was evaluated using the cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge tests. According to the findings, the mentioned electrodes were characterized by a high specific capacitance of 465.7 F g<sup>-1</sup> and current density of 1 A g<sup>-1</sup>, an appropriate rate capability and structure. The current research primarily aimed to obtain an electrode with high specific capacity and acceptable stability, and the obtained results highlighted its wide applications as the supercapacitor.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.338552.1222>

URL: [https://www.jamt.ir/article\\_164802.html](https://www.jamt.ir/article_164802.html)

## 1. INTRODUCTION

Among different types of energy storage, supercapacitors have drawn considerable attention owing to their high-power capability, good cyclic stability, high charge/discharge speed, and low maintenance costs in industrial applications. In supercapacitors, electrodes are made of carbon materials with a large surface area, oxides, sulfides, ceramics, and conductive polymers. Due to their high specific surface area, the nanostructured active materials can shorten the path of ion and electron transfer and consequently increase the kinetics of electrochemical reactions [1]. The transition metals of hexacyanoferrates are also important materials that are widely used in the charge storage owing to their specific three-dimensional and porous structures [2]. In this regard, transition Metal Hexacyanoferrates (MHCs) with the general chemical formula of A<sub>h</sub>M<sub>k</sub> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>l</sub>.mH<sub>2</sub>O (where A is alkali metal cation, M is transition metal cation, and h, k, and l are the stoichiometric numbers) [3-5]. This study used nickel as the transition metal due to its high capacity in cation storage and ion exchange selectivity, and potassium as an alkali metal cation. This compound belongs to the category of polynuclear compounds and insoluble multivalent [6]. In this research, for the first time, the chemical deposition method and stainless-steel

mesh substrate were simultaneously utilized in the construction of nickel hexacyanoferrate supercapacitor electrode.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Materials

All used materials (Nickel(II) nitrate hexahydrate, potassium hexacyanoferrate, hydrochloric acid, acetone, ethanol, sodium sulfate, EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid)) were purchased from Merck, Germany, and laboratory graded.

### 2.2. Experiments

Prior to coating, the substrate must be cleansed of any contamination. In order to coat the nanoparticles of nickel hexacyanoferrate on the stainless-steel mesh, it is necessary to prepare two aqueous solutions. The first solution contains 1.7 ml of hydrochloric acid, 35.3 ml of distilled water, 0.1 gr of EDTA powder, 0.291 gr of Nickel(II) nitrate hexahydrate salt. The second solution is prepared in the same way as the first solution with the difference that 0.329 gr of potassium hexacyanoferrate was used instead of EDTA and Nickel(II) nitrate hexahydrate. The chemical deposition was created in the temperature range of 40 °C and 50 °C by successively

Please cite this article as: Farahani, F., Fazlali, A. R., Kazazi, M., "Chemical deposition of nickel hexacyanoferrate nanoparticles on a stainless-steel mesh substrate for supercapacitor application", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 11, No. 2, (2022), 45-56. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.338552.1222>).



immersing the substrate in the heater. At the end, the thin films of NiHCF layer were washed with distilled water, and the prepared electrode was dried. The structure of the created coating was analyzed based on the XRD, FE-SEM, and FT-IR analyses. The electrochemical performance of the supercapacitor electrode was investigated using Cyclic Voltammetry (CV) and charge/discharge.

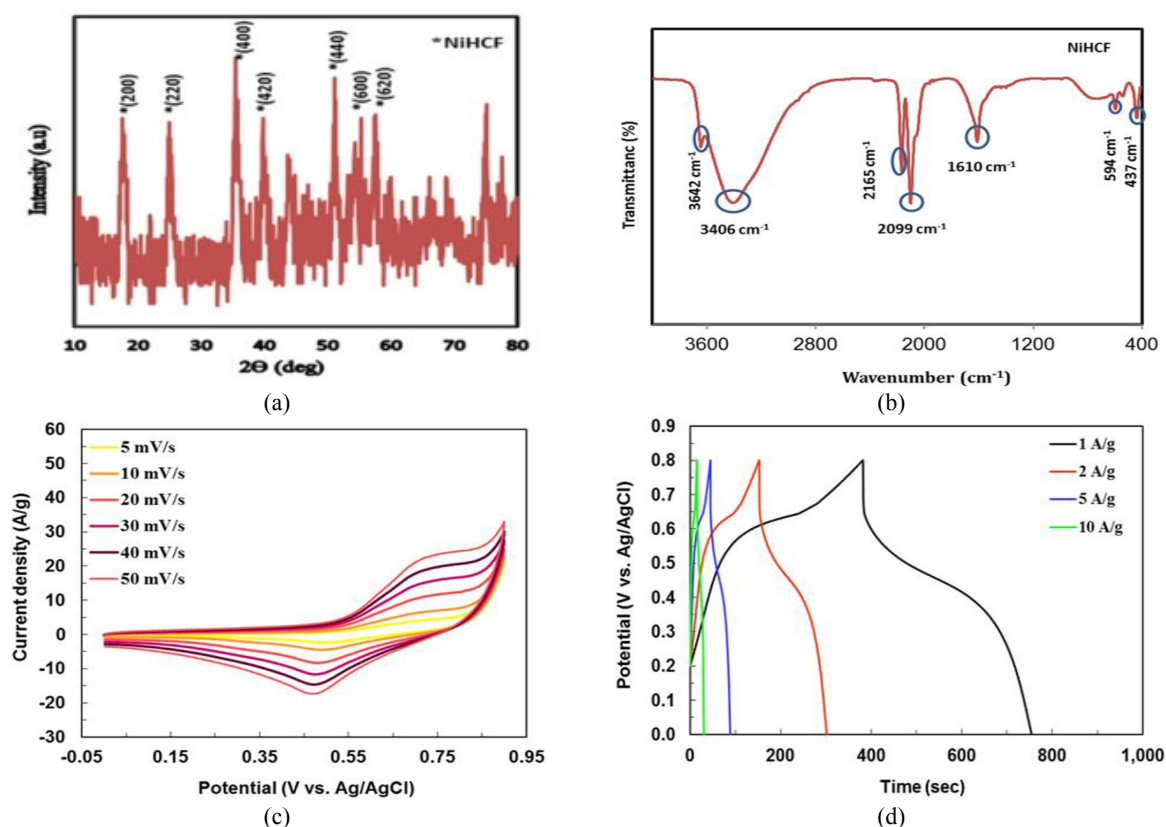
### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Characterization and electrochemical performance evaluation of the electrodes

The XRD pattern demonstrates the card number (JCPDS No. 00-051-1897) as well as the crystalline surfaces of the nickel hexacyanoferrate nanoparticle (Figure 1a) [7]. The image obtained from the FE-SEM is characterized by a dense and coherent structure consisting of a large number of interconnected

nanoparticles. In order to better investigate the hexacyanoferrate nanoparticles, Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy was used (Figure 1b). The chemical structure of the NiHCF electrode was also elaborated using Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. The peaks of  $2099\text{ cm}^{-1}$  and  $2165\text{ cm}^{-1}$  can be attributed to the stretching vibration of the  $\text{C}\equiv\text{N}$  group in the nickel hexacyanoferrate structure [8]. A 0.5 M NaOH aqueous electrolyte was utilized to evaluate the supercapacitor performance of the produced NiHCF electrode, electrochemical properties of the electrodes, and Galvanostatic Charge-Discharge (GCD) in a three-electrode configuration cell (Figure 1c). As observed in Figure 1d, the GCD curves have relatively good symmetry which completely matches the oxidation-reduction peaks of the CV curves.

Table 1 presents a summary of a comparison of the results from this study and those from other ones.



**Figure 1.** (a) XRD pattern of NiHCF electrode, (b) FT-IR images of NiHCF electrode, (c) Cyclic voltammetry curves of NiHCF electrode, and (d) Charge/discharge diagram of NiHCF at current densities of 1, 2, 5, and 10 A/g

**Table 1.** Comparison of results with other researches.

Reference	Capacity retention	Current capacity $1\text{ A g}^{-1}$	Electrode
This work	40.5 % in $10\text{ A g}^{-1}$	$456.7\text{ F g}^{-1}$	NiHCF
[7]	76.8 % in $3\text{ A g}^{-1}$	$127.1\text{ C g}^{-1}$	$\text{Ni}_2\text{CoHCF}$
[8]	47.9 % in $20\text{ A g}^{-1}$	$730\text{ F g}^{-1}$	PANI/MnHCF
[9]	66.7 % in $10\text{ A g}^{-1}$	$367\text{ F g}^{-1}$	MnHCF

### 4. CONCLUSION

In conclusion, the binder-free NiHCF electrodes of the nanoparticles were provided using the chemical method in this study. Through the XRD patterns and FE-SEM

methods, NiHCF nanoparticles were found deposited on the substrate. The results confirmed the good pseudocapacitive performance of such electrodes in 0.5 M NaOH with a higher specific capacitance of  $465.7$

$F\ g^{-1}$  and stability of 40.5 % at the current density of 1 A  $g^{-1}$ . Therefore, it can be concluded that this material can be appropriately used in supercapacitor applications.

## 5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to express their gratitude to the deputy of Research and Technology section of Arak University for its financial supports throughout this research.

## REFERENCES

1. Parvizi, P., Kazazi, M., "Binder-free copper hexacyanoferrate electrode prepared by pulse galvanostatic electrochemical deposition for aqueous-based Al-ion batteries", *Advanced Ceramics Progress (ACERP)*, Vol. 4, (2018), 27-31. <https://doi.org/10.30501/ACP.2018.91122>
2. Chen, J., Huang, K., Liu, S., "Insoluble metal hexacyanoferrates as supercapacitor electrodes", *Electrochemistry Communications*, Vol. 10, (2008), 1851-1855. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.07.046>
3. Kulesza, P. J., Malik, M. A., Berrettoni, M., Giorgetti, M., Zamponi, S., "Electrochemical charging, counter cation accommodation, and spectrochemical identity of microcrystalline solid cobalt hexacyanoferrate", *Journal of Physical Chemistry, B*, Vol. 102, No. 11, (1998), 1870-1876. <https://doi.org/10.1021/jp9726495>
4. Miecznikowski, K., Chojak, M., Stepłowska, W., Malik, M. A., "Microelectrochemical electronic effects in two-layer structures of distinct Prussian blue type metal hexacyanoferrates", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 8, (2004), 868-875. <https://doi.org/10.1007/s10008-004-0555-4>
5. Kulesza, P. J., Malik, M. A., Skorek, J., Miecznikowski, K., Zamponi, S., Berrettoni, M., Marassi, R., "Hybrid metal cyanometallates electrochemical charging and spectrochemical identity of heteronuclear nickel/cobalt hexacyanoferrate", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 146, No. 10, (1999), 3757-3761. <https://doi.org/10.1149/1.1392545>
6. Ali, S. R., Chandra, P., Latwal, M., Jain, S. K. and Bansal, V. K., "Growth of cadmium hexacyanidoferrate(III) nanocubes and its application in voltammetric determination of morphine", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 84, No 12, (2011). <https://doi.org/10.1246/bcsj.20110117>
7. Zhu, X., Tao, H., Li, M., "Co-precipitation synthesis of nickel cobalt hexacyanoferrate for binder-free high-performance supercapacitor electrodes", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, No. 28, (2020), 14452-14460. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.188>
8. Babu, R. S., Barros, D. A. L. F., de Almeida Maier, M., da Motta Sampaio, D., Balamurugan, J., Lee, J. H., "Novel polyaniline/manganese hexacyanoferrate nanoparticles on carbon fiber as binder-free electrode for flexible supercapacitors", *Composites Part B*, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.007>
9. Faryabi, M., Kazazi, M., "Electrochemical deposition of manganese hexacyanoferrate nanoparticles on a graphite substrate for supercapacitor application", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 8, (2019), 13-20. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/JAMT.2019.93225>
10. Yang, M., Jiang, J., Lu, Y., He, Y., Shen, G., Yu, R., "Functional histine/ nickel hexacyanoferrate nanotube assembly for biosensor applications", *Biomaterials*, Vol 28, (2007), 3408-3417. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.04.020>
11. Ismail, I. M., El-Sourougy, M. R., Moneim, N., Aly, H. F., "Preparation, characterization, and utilization of potassium nickel hexacyanoferrate for the separation of cesium and cobalt from contaminated waste water", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 237, No. 1-2, (1998), 97-102. <https://doi.org/10.1007/bf02386669>



مقاله کامل پژوهشی

## رسوب‌نشانی شیمیایی نانوذرات هگزاآسیانوفرات نیکل بر سطح توری فولاد زنگ‌زن به منظور کاربرد در ابرخازن‌ها

فرنوش فراهانی<sup>۱</sup>، علیرضا فضلعلی<sup>۲\*</sup>، مهدی کزازی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، مرکزی، ایران

<sup>۲</sup> استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، مرکزی، ایران

<sup>۳</sup> دانشیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر، همدان، ایران

### تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۲/۰۴

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۰۲/۳۰

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۰۳/۲۸

### کلیدواژه‌ها:

ابرخازن،

رسوب‌نشانی،

هگزاآسیانوفرات نیکل،

خواص الکتروشیمیایی

**چکیده** در این تحقیق، پوشش‌دهی نانوذرات هگزاآسیانوفرات نیکل (NiHCF) روی بستر توری فولاد زنگ‌زن (SSM) به روش رسوب‌نشانی شیمیایی و به منظور افزایش کارایی ابرخازن الکتروشیمیایی بررسی شد. الکتروود ساخته شده با استفاده از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) شناسایی شد و وجود نانوذرات هگزاآسیانوفرات نیکل روی بستر مورد نظر تأیید شد. نتایج نشان داد که عملکرد الکتروود ابرخازنی بهبود یافته است. افزایش کارایی الکتروشیمیایی الکتروود هگزاآسیانوفرات نیکل بدون نیاز به اتصال‌دهنده (چسب) انجام شد و کارایی آن به منزله الکتروود ابرخازنی در محلول ۰/۵ مولار سولفات سدیم با استفاده از آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای و شارژ/دشارژ جریان ثابت بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان داد که ظرفیت ویژه بالای ۴۶۵/۷ فاراد بر گرم در نرخ تخلیه ۱ آمپر بر گرم و توان جریان‌دهی مناسب است، و با توجه به ظرفیت و ساختار مناسب، می‌توان از این ماده فعال در کاربردهای عملی ابرخازن‌ها استفاده کرد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.338552.1222> URL: [https://www.jamt.ir/article\\_164802.html](https://www.jamt.ir/article_164802.html)

### ۱- مقدمه

باتری‌ها و خازن‌ها (ابرخازن‌ها)<sup>۱</sup> توجه شده است. در طی سالیان گذشته، مطالعات گسترده‌ای در خصوص ابرخازن‌ها انجام شده و پیشرفت‌های چشمگیری در این زمینه رخ داده است، به گونه‌ای که می‌توان ابرخازن‌ها را موضوعی مهم در ایجاد تحول در سیستم‌های انرژی الکتروشیمیایی در آینده در نظر گرفت. ابرخازن‌ها با توجه به بالا بودن چگالی توان، پایداری چرخه‌ای، سرعت شارژ/دشارژ و همچنین هزینه پایین نگهداری‌شان در صنعت، بیشتر از انواع ذخیره‌کننده‌های انرژی، نظر محققان را به خود جلب کرده‌اند. ابرخازن‌ها، براساس سازوکار ذخیره بار، به ابرخازن‌های لایه دوگانه، ابرخازن‌های فاردادی و ابرخازن‌های هیبریدی تقسیم می‌شوند. مواد الکترودی

مصرف بی‌رویه سوخت‌های تجدیدناپذیر (نفت، گاز و زغال سنگ)، به علت گسترش صنایع، موجب دو مشکل اصلی پایان منابع سوخت‌های تجدیدناپذیر و آلودگی محیط‌زیست شده است که نگرانی‌هایی در خصوص تأمین انرژی و حفظ اکوسیستم پیرامون‌مان به وجود آورده است. با وجود مشکلات فوق در خصوص منابع انرژی، می‌توان پیش‌بینی کرد که چرا منابع انرژی پاک و تجدیدپذیر تا این اندازه توسعه یافته است. بنابراین، حفظ منابع انرژی پاک (انرژی باد، انرژی خورشید و انرژی آب) و گسترش سیستم‌های تأمین‌کننده انرژی به نوعی اولویت به شمار می‌آید. به همین منظور، به روش‌های ذخیره انرژی از جمله

<sup>۱</sup> Super Capacitor (SC)

\*عهده دار مکاتبات: علیرضا فضلعلی

نشانی: ایران، مرکزی، اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، تلفن: ۰۸۶-۳۲۶۲۵۰۰۵، دورنگار: -

پیام‌نگار: [a-fazlali@araku.ac.ir](mailto:a-fazlali@araku.ac.ir)

فلزات واسطه را نشان می‌دهند [۹-۷]. این ترکیبات دسته‌ای مهم از ترکیبات قدیمی چندهسته‌ای با ظرفیت‌های گوناگون هستند که آبی‌پروس‌های با  $A=K^+$  و  $M=Fe$  در فرمول عمومی بالا) آهن سه‌ظرفیتی و هگزاسیانوفرات دوظرفیتی را نشان می‌دهد [۱۰].

در این پژوهش، نیکل به‌منزله فلز واسطه، به‌دلیل ظرفیت بالا، در ذخیره‌سازی کاتیون و انتخاب‌پذیری تبادل یون و پتاسیم به‌منزله کاتیون فلز قلیایی به‌کار گرفته شده‌اند. هگزاسیانوفرات نیکل یکی از مهم‌ترین مواد معدنی است که بیشتر از آبی‌پروس‌های دیگر به آن توجه شده است.

مهم‌ترین یون‌های فلز واسطه، که در فرایند اکسیداسیون و احیای نیکل هگزاسیانوفرات شرکت می‌کنند، نیکل و آهن هستند. این پدیده ناشی از انتقال بار فلز به فلز و همراه با کاهش چشمگیر در طول پیوند Ni-N است [۱۱]. این ترکیب در دسته ترکیبات چندهسته‌ای - چندظرفیتی نامحلول قرار می‌گیرد [۱۲]. با بهره‌مندی از چارچوب باز مکعبی هگزاسیانوفرات نیکل، مکان‌های فعال را کاتیون‌های فلزی اشغال می‌کنند. توانایی منحصربه‌فرد قرارگیری کاتیون‌های فلزی درون MHCF سبب بهبود خواص الکتروشیمیایی می‌شود. برگشت‌پذیری فوق‌العاده و پایداری عالی این ترکیبات موجب شده است که کاربردهای گسترده‌ای در دستگاه‌های ذخیره انرژی با ظرفیت بالاتر داشته باشند. شکل ۱ تصویری کلی از هگزاسیانوفرات فلزات (MHCF) با شبکه بلوری مکعبی را نشان می‌دهد. در ساختار مکعبی هشت‌وجهی، M از طرف نیتروژن یون سیانید ( $--NC$ ) و یون آهن از طرف کربن سیانید ( $--CN$ ) احاطه شده است و یون‌های فلز قلیایی در مرکز چهار وجه قرار دارند. در برخی موارد، شاید مولکول‌های آب یا یون نیز در ساختار آن‌ها وجود داشته باشند. ساختار چندظرفیتی و امکان اکسایش/کاهش  $Fe^{+2}$  و  $Fe^{+3}$ ، به‌دلیل اثر متقابل الکترون و یون‌ها در ساختارشان و باز بودن شبکه ساختاری و آب‌پوشی فلزات هگزاسیانوفرات‌ها، موجب حالت نیمه‌رسانایی در فلز هگزاسیانوفرات‌ها می‌شود. قاسمی<sup>۴</sup> و همکاران [۱۳]، در پژوهشی، به روش

از جمله مواد کربنی با مساحت سطح زیاد، اکسیدها، سولفیدها، سرامیک‌ها و پلیمرهای رسانا - در ابرخازن‌ها بسیار تأثیرگذار هستند.

اخیراً پژوهشگران به تحقیق درباره نانوذرات، به‌دلیل شکل خاصشان، علاقه‌مند شده‌اند. مواد فعال نانو ساختار، به‌دلیل مساحت سطح ویژه بسیار زیاد، سبب کاهش مسیر انتقال یون و الکترون و در نتیجه افزایش سینتیک در انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌شوند [۱]. در میان نانو ساختارها، آبی‌پروس‌ها<sup>۱</sup> (PB) (فریک هگزاسیانوفرات که از کئوردینه شدن فلز آهن با هگزاسیانوفرات تولید می‌شود و به آبی‌پروس معروف است) برای کاربردهای نانومغناطیس، حسگرهای زیستی، داروهای زیستی و دستگاه‌های الکترونیک سنتز شده‌اند. آبی‌پروس‌ها توجه بسیاری از پژوهشگران حوزه ساخت الکترودهای ابرخازنی را به خود جلب کرده‌اند.

هگزاسیانوفرات فلزات واسطه (به‌منزله یکی از آبی‌پروس‌ها)، به‌علت ساختار بی‌نظیر، هزینه پایین و توانایی واکنش اکسایش/کاهش برگشت‌پذیر و سازگاری بسیار خوب با محیط پیرامون، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. علاوه بر این، ترکیبات هگزاسیانوفرات فلزی عملکرد خوبی در آزمایش‌های الکتروشیمیایی داشته‌اند. این مواد به‌علت داشتن ساختار خاص سه‌بعدی شبکه‌ای و ساختار حفره‌ای در ذخیره بار نیز بسیار تأثیرگذار هستند [۲].

آبی‌پروس یا هگزاسیانوفرات آهن با ساختار بلوری (مکعبی با وجوه مرکز پُر<sup>۲</sup> FCC) نوع مهمی از ترکیبات چندظرفیتی است و یکی از قدیمی‌ترین ترکیبات کئوردیناسیونی سنتزی به‌شمار می‌رود [۵-۳]. فرمول شیمیایی آن به‌شکل  $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$  ( $x=14$ ) نوشته می‌شود که نام شیمیایی آن آهن (III) هگزاسیانوفرات (II) است [۶].

هگزاسیانوفرات‌های ساختار مکعبی شامل سه گروه مکعبی ساده، مکعبی مرکزدار، مکعبی با وجوه مرکز پُر هستند. هگزاسیانوفرات‌ها<sup>۳</sup> آبی‌پروسی با ساختار بلوری FCC و فرمول شیمیایی کلی MHCF هستند. می‌توان فرمول شیمیایی آن‌ها را به‌صورت  $A_m M_K [Fe(CN)_6]_l \cdot mH_2O$  نوشت. در این فرمول، H، K، I، m اعداد استوکیومتری و A کاتیون‌های فلزات قلیایی و M

<sup>3</sup> Hexacyanoferrate

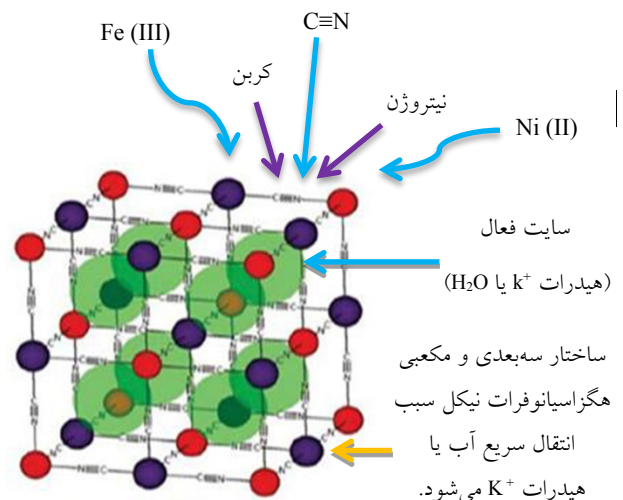
<sup>4</sup> Ghasemi

<sup>1</sup> Prussian Blue (PB)

<sup>2</sup> Face Center Cubic (FCC)



الکتروفوریتیک<sup>۱</sup>، نانو ساختار نیکل کبالت هگزاسیانوفرات روی بستر فولاد زنگ‌نزن پوشش داده شده با گرافن را به منزله الکترو رسوب دادند. نتایج الکتروشیمیایی حاصل ظرفیت ویژه بالای ۴۱۱ فاراد بر گرم در محلول پتاسیم نترات و در نرخ جریان ۰/۲ آمپر بر گرم را نشان داد. در پژوهش دیگری، مائو سانگ وو<sup>۲</sup> و همکاران [۱۴] نانو ساختار کامپوزیتی نیکل هگزاسیانوفرات و مس هگزاسیانوفرات روی بستر فولاد زنگ‌نزن پوشش داده شده با گرافن را به روش الکتروفوریتیک در ابرخازن‌ها به کار بردند. در نتیجه، الکترو رسوب ساخته شده هگزاسیانوفرات نیکل/گرافن حدود ۹۵ درصد ظرفیت اولیه خود را پس از ۱۰۰۰ سیکل شارژ/دشارژ حفظ کرد. یوان<sup>۳</sup> و همکاران [۱۵]، در پژوهشی، نانوذرات هگزاسیانوفرات نیکل را با استفاده از نانولوله کربنی به منزله ماده کاتدی به روش رسوب شیمیایی سنتز کردند. ظرفیت ۴۷/۹ میلی آمپر ساعت بر گرم در چگالی جریان ۱۰ آمپر بر گرم نشان داده شد. جان یانگ<sup>۴</sup> و همکاران [۱۶]، در پژوهشی دیگر، از اسید فسفوتنگستیک<sup>۵</sup>، برای رشد ذرات هگزاسیانوفرات نیکل روی فوم نیکل، به روش هیدروترمال<sup>۶</sup> یک مرحله‌ای و بدون نیاز به چسب برای کاربرد در ابرخازن‌ها استفاده کردند. با بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکترو رسوب ابرخازنی ساخته شده از این ماده، مشاهده شد که ظرفیت ویژه آن ۵۳۵ فاراد بر گرم در چگالی جریان ۱۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع است و چگالی انرژی آن ۵/۸۹ وات ساعت بر متر مربع و چگالی توان ۷۵ وات متر مربع است.



### شکل ۱. تصویری کلی از ساختار نیکل هگزاسیانوفرات

در پژوهش حاضر، برای اولین بار، نانوذرات هگزاسیانوفرات نیکل، با استفاده از روش رسوب نشانی شیمیایی، روی بستر توری فولاد زنگ‌نزن<sup>۷</sup> (SSM) لایه نشانی شد تا الکترودی ابرخازنی بدون نیاز به اتصال دهنده و با عملکرد بالا ساخته شود. همچنین، از زیرلایه توری فولاد زنگ‌نزن، برای نخستین بار، در ساخت الکترو رسوب ابرخازنی هگزاسیانوفرات نیکل استفاده شده است. الکترو رسوب پوشش داده شده با استفاده از آزمون‌های مشخصه‌یابی ریخت‌شناسی و الکتروشیمیایی ارزیابی شد.

### ۲- روش تحقیق

در این پژوهش، همه مواد اولیه (نترات نیکل شش‌آبه، هگزاسیانوفرات پتاسیم، اسید کلریدریک، استون، اتانول، سولفات سدیم و ادتا (اتیلن دی آمین تترا استیک اسید)<sup>۸</sup> در کاربردهای آزمایشگاهی قابل استفاده بوده و از شرکت مرک<sup>۹</sup> آلمان خریداری شده‌اند.

### ۲-۱- آماده سازی بستر توری فولاد زنگ‌نزن

قبل از لایه‌نشانی، بستر باید از هرگونه آلودگی پاک شود. ابتدا، توری مورد نظر در ابعاد ۱ × ۲ سانتی متر برش داده شد. قطعه با مواد شوینده کاملاً تمیز و سپس در ظرف حاوی اتانول و استون مطلق غوطه‌ور شد. در ادامه، قطعه توری با آب دیونیزه شست‌وشو و سپس خشک شد. در نهایت، نانوذرات هگزاسیانوفرات نیکل روی توری فولاد زنگ‌نزن رشد داده شد.

### ۲-۲- آماده سازی محلول‌ها

برای پوشش‌دهی نانوذرات هگزاسیانوفرات نیکل روی توری فولاد زنگ‌نزن باید دو محلول آبی به صورت زیر تهیه شوند:

۱. محلول اول شامل ۱/۷ میلی لیتر اسید کلریدریک است که

<sup>6</sup> Hydrothermal

<sup>7</sup> Stainless Steel Mesh (SSM)

<sup>8</sup> Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid (EDTA)

<sup>9</sup> Merck

<sup>1</sup> Electrophoretic Deposition

<sup>2</sup> Mao-Sung Wu

<sup>3</sup> Yuan

<sup>4</sup> Jun Yang

<sup>5</sup> Phosphotungstic Acid

روی هیتر و با غوطه‌وری پی‌درپی بستر به‌صورت عمودی در داخل دو محلول ایجاد می‌شود.

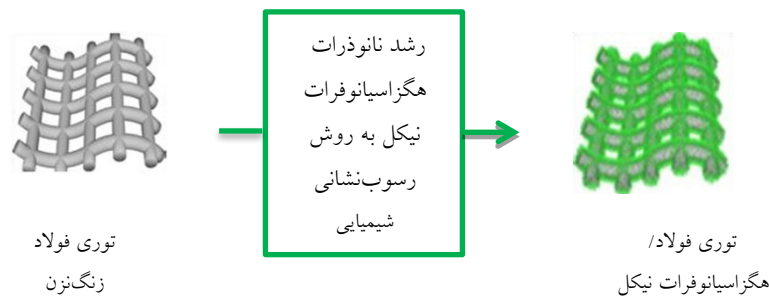
روند کار به این صورت است که ابتدا بستر تمیزشده با روش‌های مذکور در محلول اول قرار داده می‌شود و، بعد از ۳ ثانیه، بستر خارج و تکان داده می‌شود. سپس، بستر در محلول دوم به مدت ۱ ثانیه نگه داشته و مانند قبل عمل می‌شود. این دو غوطه‌وری را چرخه رسوب می‌نامند. بعد از هر ۵ چرخه رسوب، بستر با آب مقطر شست‌وشو داده می‌شود. در پایان نیز، پس از انجام ۲۰۰ چرخه، فیلم‌های نازک هگزاسیانوفرات نیکل لایه‌نشانی شده با آب مقطر شست‌وشو و الکتروود تهیه شده خشک می‌شود.

به ۵/۳ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد. سپس، ۲۰ میلی‌لیتر آب به محلول افزوده شد. در ظرف دیگری، ۰/۱ گرم پودر EDTA و ۰/۲۹۱ گرم نمک نیترات نیکل شش‌آبه با ۱۰ میلی‌لیتر آب همزده شد. وقتی ذرات کاملاً حل شدند، ترکیبات هر دو ظرف به درون یک ظرف انتقال داده شد.

۲. محلول دوم مانند محلول اول تهیه می‌شود با این تفاوت که از ۰/۳۲۹ گرم هگزاسیانوفرات پتاسیم به جای EDTA استفاده می‌شود.

### ۲-۳- آماده‌سازی الکتروود به روش لایه‌نشانی

رسوب شیمیایی، در بازه دمای ۴۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد،



شکل ۲. پوشش‌دهی نانوذرات هگزاسیانوفرات نیکل روی بستر توری فولاد زنگ‌نزن

سه‌الکتروودی دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات Autolab با استفاده از ولتاژتری چرخه‌ای و شارژ/دشارژ<sup>۵</sup> جریان ثابت انجام شد. در فرایند الکتروشیمیایی ولتاژتری چرخه‌ای<sup>۶</sup> (CV) و شارژ/دشارژ در سیستم سه‌الکتروودی، که الکتروود مرجع و شمارنده به ترتیب نقره/نقره کلرید (Ag/AgCl) و پلاتین است، الکتروود نانو هگزاسیانوفرات نیکل به‌منزله الکتروود کار و محلول آبی ۰/۵ مولار سولفات سدیم به‌منزله الکتروولیت استفاده شد. آزمون‌های ولتاژتری چرخه‌ای، در نرخ‌های روبش ۵ تا ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه، در پنجره پتانسیل ۰ تا ۰/۹ ولت در مقایسه با الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید بررسی شد. آزمون‌های شارژ/دشارژ در چگالی جریان‌های ثابت مختلف ۱، ۲، ۵ و ۱۰ آمپر بر گرم در پنجره پتانسیل ۰ تا ۰/۸ ولت در مقایسه با الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید اندازه‌گیری شد. ظرفیت ویژه ابرخازن‌های الکتروشیمیایی با استفاده از نمودار شارژ/دشارژ

### ۲-۴- مشخصه‌یابی ماده فعال هگزاسیانوفرات نیکل

ساختار پوشش ایجادشده با استفاده از پراش پرتو ایکس<sup>۱</sup> (XRD) (مدل X'Pert- MPD PRO- PW3040/60) و با زاویه روبشی ۲θ از ۲۰ الی ۱۰۰ درجه مشخصه‌یابی شد. همچنین، برای تعیین ریخت‌شناسی ماده فعال از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۲</sup> (FESEM) (مدل MIRA3 TESCAN) مجهز به طیف‌سنج انرژی پرتو ایکس<sup>۳</sup> (EDS) به‌منظور بررسی عناصر موجود در ماده فعال استفاده شد. در نهایت، ساختار ماده حاصله با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز<sup>۴</sup> (FTIR) (ساخت شرکت BRUKER مدل ALPHA) مطالعه شد.

### ۲-۵- بررسی الکتروشیمیایی الکتروود

بررسی کارایی الکتروشیمیایی الکتروود ابرخازنی در سیستم

<sup>4</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

<sup>5</sup> Charge/Discharge

<sup>6</sup> Cyclic Voltammetry (CV)

<sup>1</sup> X-Ray Diffraction

<sup>2</sup> Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

<sup>3</sup> Energy X-Ray Diffraction Spectrometer (EDS)

به‌راحتی از معادله ۱ به‌دست می‌آید.

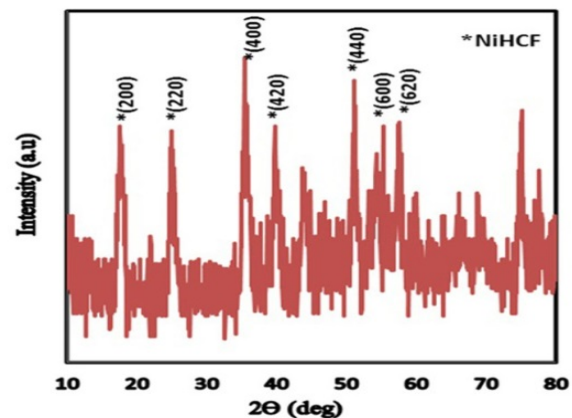
$$C = \frac{i * \Delta t}{m * \Delta V} \quad (1)$$

در این معادله،  $C$  ظرفیت ویژه خازن برحسب فاراد بر گرم،  $i$  جریان دشارژ اعمال‌شده برحسب آمپر،  $m$  وزن ماده الکتروفعلال برحسب میلی‌گرم،  $\Delta V$  بازه پتانسیل برحسب ولت و  $\Delta t$  زمان تخلیه برحسب ثانیه است [۱۷ و ۱۸].

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه‌یابی الکتروکاتالیزور ابرخازنی هگزاسیانوفرات نیکل

پراش پرتو ایکس به‌منظور بررسی ساختار فازی محصول به‌دست‌آمده استفاده شد. شکل ۳ الگوی پراش XRD فیلم‌های نازک هگزاسیانوفرات نیکل را نشان می‌دهد. صرف‌نظر از پیک‌های پراش ناشی از بستر توری فولاد در محدوده  $2\theta$  و  $43/7^\circ$  و  $51^\circ$  و  $75^\circ$  درجه، پیک‌های ظاهرشده  $2\theta$  در محدوده  $17/5^\circ$ ،  $24/8^\circ$ ،  $35/4^\circ$ ،  $39/8^\circ$ ،  $51^\circ$  و  $57/4^\circ$  درجه به سطوح بلورین  $(200)$ ،  $(220)$ ،  $(400)$ ،  $(420)$ ،  $(440)$ ،  $(600)$  و  $(620)$  اختصاص دارد. این ساختار چندوجهی نانوذره هگزاسیانوفرات نیکل به‌دست‌آمده با کارت شماره (JCPDS No. 00-051-1897) مطابقت دارد و با سطوح بلورین نانوذره هگزاسیانوفرات نیکل متناسب است [۱۹]. آنالیز XRD پوشش‌دهی موفقیت‌آمیز نانوذرات هگزاسیانوفرات نیکل روی بستر توری فولاد زنگ‌نزن با استفاده از روش شیمیایی را تأیید می‌کند.

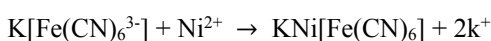


شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس الکتروکاتالیزور هگزاسیانوفرات نیکل

برای تعیین ساختار و سطح ویژه و توزیع اندازه ذرات جامد، با میکروسکوپ الکترون روبشی (FE-SEM) از الکتروکاتالیزور ابرخازنی هگزاسیانوفرات نیکل عکس گرفته شد. تصاویر به‌دست‌آمده در شکل ۴-الف و ۴-ج در بزرگ‌نمایی‌های گوناگون آورده شده است. با توجه به شکل، می‌توان به وجود و تجمع نانوذرات روی بستر توری فولاد زنگ‌نزن پی برد. فیلم موردنظر دارای ساختار متراکم و منسجمی است که از تعداد زیادی نانوذره به‌هم‌پیوسته تشکیل شده است. اندازه نانوذرات شبه‌کروی هگزاسیانوفرات نیکل، در محدوده کمتر از  $50$  نانومتر، یکنواخت توزیع شده است.

ساختار نانومتری و سه‌بعدی الکتروکاتالیزور هگزاسیانوفرات نیکل سبب نفوذ آسان ماده الکترولیتی به داخل پوشش می‌شود که می‌تواند انتقال یون‌های سدیم به‌سمت ماده فعال هگزاسیانوفرات نیکل را تسهیل کند. بستر پوشش داده شده با هگزاسیانوفرات نیکل رسانایی الکتریکی و نرخ جریان‌دهی را بهبود و ظرفیت ویژه را افزایش می‌دهد.

آنالیز عنصری EDS به‌منظور ارزیابی کمی استوکیومتری نانوذرات شبه‌کروی هگزاسیانوفرات نیکل پوشش داده شده انجام شد. به‌دلیل وجود ترکیبات نیکل و آهن در زیرلایه (توری فولادی)، نمی‌توان نسبت اتمی  $K: Ni: Fe$  را با قطعیت تعیین کرد. در اینجا، با توجه به روش سنتز (رسوب شیمیایی) هگزاسیانوفرات، ترکیب  $(KNi[Fe(CN)_6])$  با انجام واکنش زیر به‌دست آمده است:



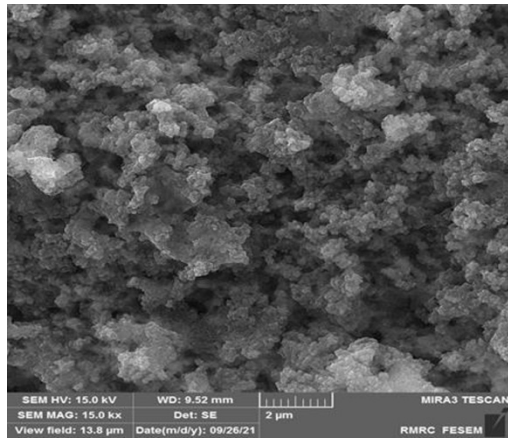
گفتنی است که کروم و مس نمایان‌شده به‌دلیل ترکیبات موجود در بستر به‌وجود آمده‌اند و پیک کروم به‌منظور آماده‌سازی نمونه برای انجام آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است.

به‌منظور بررسی دقیق‌تر و حصول اطمینان از وجود ماده فعال هگزاسیانوفرات، از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) در شکل ۵ استفاده شد. الکتروکاتالیزور ابرخازنی هگزاسیانوفرات نیکل دارای ارتعاشاتی در ناحیه  $1610\text{ cm}^{-1}$  و  $3406\text{ cm}^{-1}$  است که به‌ترتیب مربوط به ارتعاشات خمشی و کششی پیوند O-H حاصل از جذب فیزیکی مولکول‌های آب

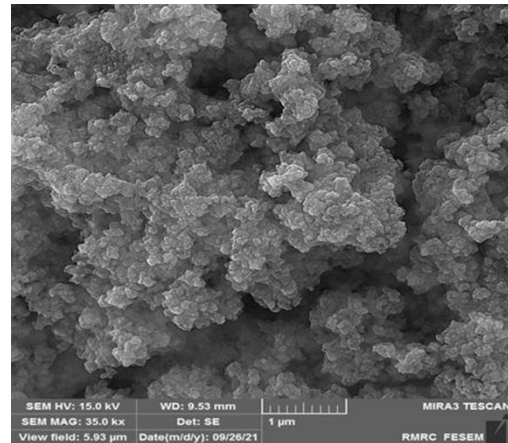


وجود دارد. همچنین، دو پیک در  $594\text{ cm}^{-1}$  و  $437\text{ cm}^{-1}$  رخ داده که به ارتعاش کششی گروه  $\text{Ni-C}$  و  $\text{Ni-C}\equiv\text{N}$  مربوط می‌شوند.

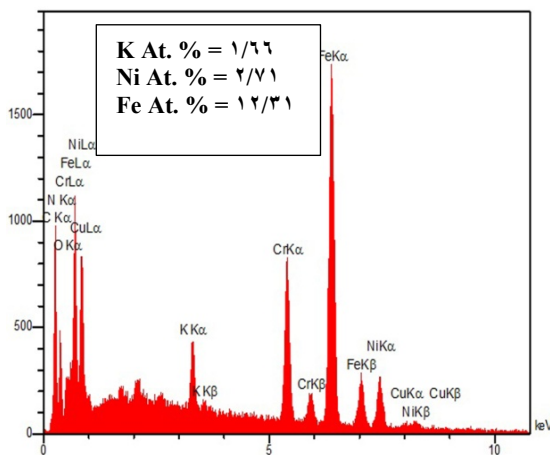
روی سطح ماده فعال هگزاسیانوفرات نیکل است. پیک‌های  $2165\text{ cm}^{-1}$  و  $2099\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به ارتعاش کششی گروه  $\text{C}\equiv\text{N}$  در ساختار نیکل هگزاسیانوفرات نسبت داد [۲۰]. این امر نشان می‌دهد در ساختار الکتروده  $\text{Fe-C}\equiv\text{N-Ni}$  ساخته شده



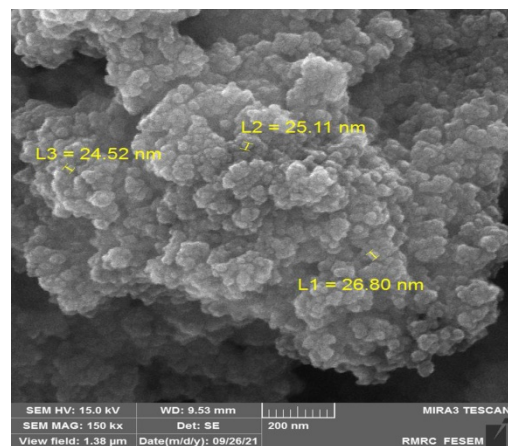
(ب)



(الف)



(د)

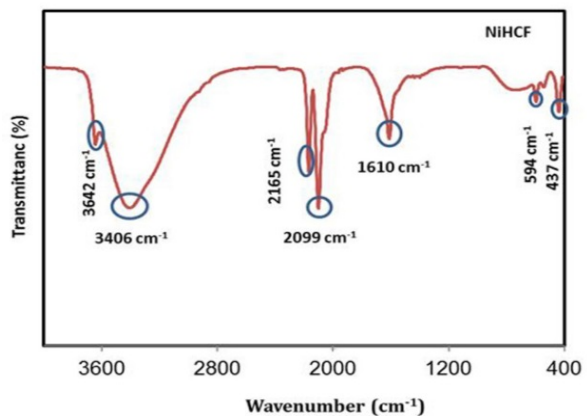


(ج)

شکل ۴. (الف-ج) تصاویر FE-SEM الکتروده هگزاسیانوفرات نیکل و (د) آنالیز عنصری EDS هگزاسیانوفرات نیکل

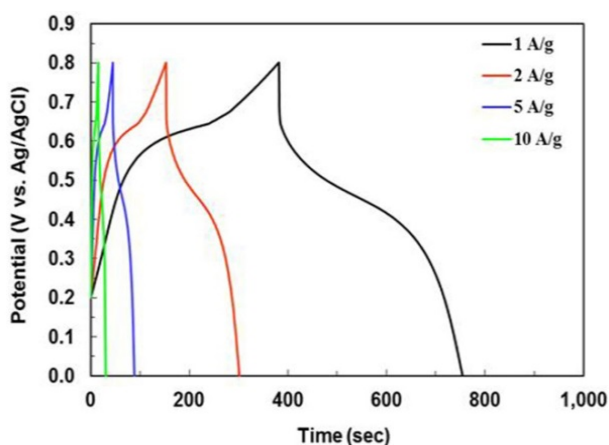
### هگزاسیانوفرات نیکل

رفتار و عملکرد الکتروشیمیایی الکتروده هگزاسیانوفرات نیکل پوشش داده شده به منزله الکتروده ابرخازنی، با روش‌های ولتامتری و شارژ/دشارژ، در سلول سه‌الکترودی استاندارد حاوی محلول آبی ۰/۵ مولار سولفات سدیم به منزله الکترولیت بررسی شد. شکل ۶ منحنی ولتامتری چرخه‌ای (CV) الکتروده ابرخازنی را در سرعت‌های روبش ۰.۵، ۱.۰، ۲.۰، ۳.۰، ۴.۰، ۵.۰ میلی‌ولت بر ثانیه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ولتاموگرام از لحاظ ظاهری در سرعت‌های روبش گوناگون شبیه به هم هستند و تنها تفاوت اندکی در پیک اکسایش/کاهش آن‌ها مشاهده



شکل ۵. تصاویر FTIR الکتروده هگزاسیانوفرات نیکل

می‌شود، منحنی‌های گالوانستاتیک شارژ/تخلیه<sup>۱</sup> (GCD) تقارن نسبتاً خوبی با هم دارند که می‌تواند به دلیل نفوذ خوب یون‌های سدیم در ماده فعال هگزاسیانوفرات نیکل باشد که، متناسب با پیک‌های اکسایش و کاهش منحنی‌های CV، دارای قله‌های ولتاژ<sup>۲</sup> پایا در مرحله شارژ و تخلیه است. این مسئله بیانگر واکنش‌های الکتروشیمیایی فارادیک است.



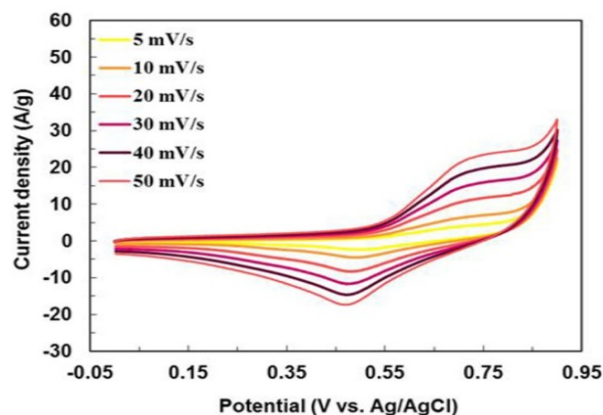
شکل ۷. نمودار شارژ/دشارژ هگزاسیانوفرات نیکل در چگالی‌های

جریان ۱، ۲، ۵ و ۱۰ آمپر بر گرم

نمودار ظرفیت ویژه الکتروود هگزاسیانوفرات نیکل، برحسب چگالی جریان از نمودارهای شکل ۷ و معادله ۱، در شکل ۸ به تصویر کشیده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ظرفیت ویژه با افزایش ۱۰ برابری نرخ جریان، از ۱ به ۱۰ آمپر بر گرم، کاهش می‌یابد. هرچقدر این کاهش ظرفیت کمتر باشد، نتیجه به دست آمده بهتر خواهد بود؛ زیرا یون‌های سدیم، با افزایش جریان و همچنین سرمایی بودن ماده هگزاسیانوفرات نیکل، به عمق الکتروود نفوذ نمی‌کنند و در نتیجه نمی‌توان از تمام ظرفیت الکتروود بهره‌مند شد. الکتروود هگزاسیانوفرات نیکل ظرفیت ویژه بالای  $465/7F g^{-1}$  در چگالی جریان ۱ آمپر بر گرم را نشان می‌دهد. علاوه بر این، پایداری چرخه‌ای (تقسیم ظرفیت ویژه آخری بر ظرفیت ویژه اولی) را در نرخ جریان ۱ آمپر بر گرم، که  $40/5$  درصد الکتروود ابرخازنی هگزاسیانوفرات نیکل ظرفیت اولیه خود را حفظ کرده است، نشان می‌دهد.

با استفاده از شکل‌های ۷ و ۸، می‌توان نمودار راگون را برای الکتروود هگزاسیانوفرات نیکل و براساس چگالی انرژی و

هر منحنی ولتامتری دارای دو پیک اکسایش/کاهش است. زمانی این پیک‌ها ایجاد می‌شوند که الکتروود برگشت‌پذیر باشد. بنابراین، در شکل ۶ به وضوح می‌توان دید که الکتروود پوشش داده شده، دو پیک اکسایش/کاهش و برگشت‌پذیری را نشان می‌دهد که نمایانگر ویژگی ابرخازنی آن‌ها است.

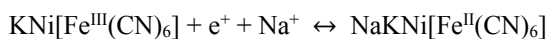


شکل ۶. منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای الکتروود NiHCF در

سرعت‌های روبش متفاوت ۵ تا ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه

هرقدر ولتامتری در سطح زیر منحنی بیشتر باشد، ظرفیت ویژه ماده فعال هگزاسیانوفرات نیکل از نظر کیفی بیشتر خواهد شد. هرقدر اختلاف پیک‌های ایجاد شده از لحاظ ولتاژی به هم نزدیک‌تر باشد، الکتروود ساخته شده برگشت‌پذیری و سینتیک بهتری خواهد داشت [۲۱].

طبق مطالعات انجام شده، پیک‌های منحنی CV به ترتیب به واکنش اکسایش/کاهش و برگشت‌پذیری ماده فعال هگزاسیانوفرات نیکل حاوی پتاسیم در حضور کاتیون فلزی قلیایی، مربوط است [۲۲]. واکنش دوم به شرح زیر است:

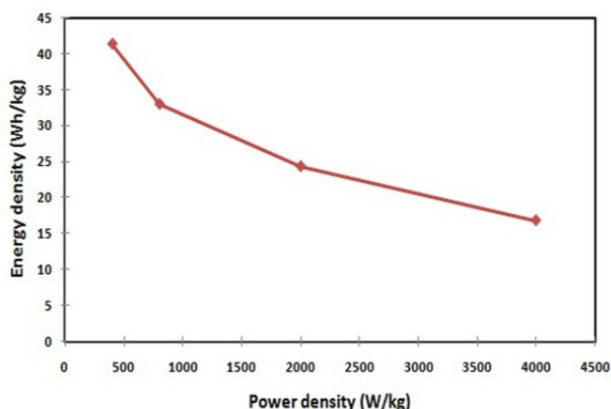


اندازه‌گیری شارژ/دشارژ در جریان ثابت، برای ارزیابی بیشتر عملکرد ابرخازنی الکتروودهای پوشش داده شده با ماده فعال هگزاسیانوفرات نیکل، به منظور محاسبه ظرفیت ویژه الکتروود ابرخازنی هگزاسیانوفرات نیکل تهیه شده انجام شد. آزمون شارژ/دشارژ در جریان ثابت در چگالی جریان ۱ تا ۱۰ آمپر بر گرم در پنجره پتانسیل ۰ تا ۰/۸ ولت در مقایسه با نقره/نقره کلرید انجام شد. همان‌طور که در شکل ۷ ملاحظه

<sup>2</sup> Voltage Plateau

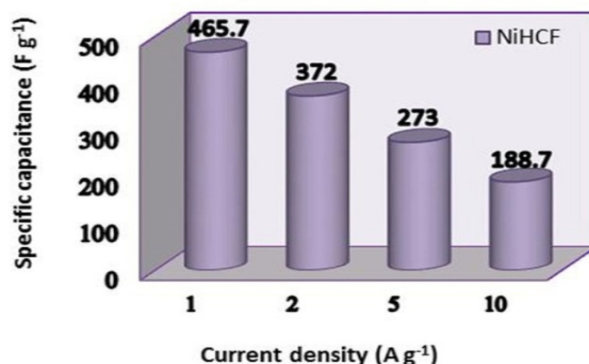
<sup>1</sup> Galvanostatic Charge/Discharge (GCD)

الکترو د ابرخازنی هگزاسیانوفرات نیکل در مقایسه با الکترو د تهیه شده در این پژوهش را نشان می‌دهد.



شکل ۹. نمودار راگون الکترو د هگزاسیانوفرات نیکل

چگالی توان رسم کرد. با افزایش چگالی توان، چگالی انرژی کاهش پیدا کرده است. هر قدر شیب نمودار کمتر باشد، ذخیره انرژی بیشتر خواهد بود.



شکل ۸. نمودار ظرفیت ویژه بر حسب چگالی جریان‌های گوناگون

جدول ۱ خلاصه‌ای از نتایج سایر پژوهش‌های مربوط به

جدول ۱. مقایسه نتایج با سایر پژوهش‌ها

الکترو د	ظرفیت در جریان ۱ Ag <sup>-1</sup>	ابقای ظرفیت	مرجع
NiHCF	۴۵۶/۷ Fg <sup>-1</sup>	۴۰/۵ درصد در ۱۰ Ag <sup>-1</sup>	این پژوهش
Ni <sub>2</sub> CoHCF	۱۲۷/۱ Cg <sup>-1</sup>	۷۶/۸ درصد در ۳ Ag <sup>-1</sup>	[۲۳]
PANI/MnHCF	۷۳۰ Fg <sup>-1</sup>	۴۷/۹ درصد در ۲۰ Ag <sup>-1</sup>	[۲۴]
MnHCF	۳۶۷ Fg <sup>-1</sup>	۶۶/۷ درصد در ۱۰ Ag <sup>-1</sup>	[۲۵]

دارای ظرفیت مناسب، چگالی انرژی بالا و پایداری خوبی است. با توجه به ظرفیت و ساختار مطلوب به دست آمده، می‌توان از آن در کاربردهای عملی ابرخازن‌ها استفاده کرد.

### ۵- سپاسگزاری

از حمایت‌های مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه اراک، برای انجام پژوهش حاضر، سپاسگزاری می‌شود.

### مراجع

1. Parvizi, P., Kazazi, M., "Binder-free copper hexacyanoferrate electrode prepared by pulse galvanostatic electrochemical deposition for aqueous-based Al-ion batteries", *Advanced Ceramics Progress (ACERP)*, Vol. 4, (2018), 27-31. <https://doi.org/10.30501/ACP.2018.91122>
2. Chen, J., Huang, K., Liu, S., "Insoluble metal hexacyanoferrates as supercapacitor electrodes", *Electrochemistry Communications*, Vol. 10, (2008), 1851-1855. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.07.046>

### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، الکترو د ابرخازنی هگزاسیانوفرات نیکل ساخته شد. نانوذرات با استفاده از روش رسوب‌نشانی شیمیایی به‌منزله روشی ساده، کم‌هزینه و همچنین بدون نیاز به اتصال‌دهنده روی بستر توری فولاد زنگ‌نزن پوشش‌دهی و با روش‌های XRD و FE-SEM بررسی شد. نتایج حاصل از این روش‌ها و نتایج حاصل از بررسی‌های دستگاهی الکتروشیمیایی، هر دو، این پوشش‌دهی برای بهبود عملکرد الکترو د ابرخازنی را تأیید کردند. نتایج به دست آمده نشان داد که ماده فعال هگزاسیانوفرات نیکل تثبیت شده روی توری فولاد زنگ‌نزن عملکرد بسیار خوبی برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی ذخیره‌سازی بار دارد. همچنین، الکترو د ساخته شده با ظرفیت ویژه خازنی بالای ۴۶۵/۷ فاراد بر گرم و میزان پایداری ۴۰/۵ درصد در نرخ جریان ۱ آمپر بر گرم نشان داد که این ماده فعال

15. Yuan, Y., Bin, D., Dong, X., Wang, Y., Wang, C., Xia Y., "Intercalation pseudocapacitive nanoscale nickel hexacyanoferrate@carbon nanotubes as a high-rate cathode material for aqueous sodium-ion battery", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol. 8, No. 9, (2020). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06588>
16. Yang, Y. J., Dong, J., Zhang, C., Ding, Z., Li, Y., Ren, H., Guo, F., "Phosphotungstic acid assisted growth of nickel hexacyanoferrate on Ni foam for binder-free supercapacitor electrode", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 895, (2021), 115537. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115537>
17. Functional coatings: Research areas, KIT IAM-Applied Materials Physics Group, University of the State of Baden-Wuerttemberg and National Laboratory of the Helmholtz Association. <http://www.iam.kit.edu/awp/english/261.php>
18. Hall, P. J., Mirzaeian, M., Fletcher, S. I., Sillars, F. B., Rennie, A. J., Shitta-Bey, G. O., Carter, R., "Energy storage in electrochemical capacitors: Designing functional materials to improve performance", *Energy & Environmental Science*, Vol. 3, No. 9, (2010), 1238-1251. <https://doi.org/10.1039/C0EE00004C>
19. Yang, M., Jiang, J., Lu, Y., He, Y., Shen, G., Yu, R., "Functional histine/nickel hexacyanoferrate nanotube assembly for biosensor applications", *Biomaterials*, Vol. 28, No. 23, (2007), 3408-3417. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.04.020>
20. Ismail, I. M., El-Sourougy, M. R., Moneim, N., Aly, H. F., "Preparation, characterization, and utilization of potassium nickel hexacyanoferrate for the separation of cesium and cobalt from contaminated waste water", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 237, No. 1-2, (1998), 97-102. <https://doi.org/10.1007/bf02386669>
21. Wessells, C. D., Peddada, S. V., Huggins, R. A., Cui, Y., "Nickel hexacyanoferrate nanoparticle electrodes for aqueous sodium and potassium ion batteries", *Nano Letters*, Vol. 11, No. 12, (2011), 5421-5425. <https://doi.org/10.1021/nl203193q>
22. Kulesza, P. J., Malik, M. A., Schmidt, R., Smolinska, A., Miecznikowski, K., Zamponi, S., Czervinski, A., Berrettoni, M., Marassi, R., "Electrochemical preparation and characterization of electrodes modified with mixed hexacyanoferrates of nickel and palladium", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 487, No. 1, (2000), 57-65. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00156-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00156-X)
23. Zhu, X., Tao, H., Li, M., "Co-precipitation synthesis of nickel cobalt hexacyanoferrate for binder-free high-performance supercapacitor electrodes", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, No. 28, (2020), 14452-14460. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.188>
24. Babu, R. S., de Barros, A. L. F., de Almeida Maier, M., da Motta Sampaio, D., Balamurugan, J., Lee, J. H., "Novel polyaniline/manganese hexacyanoferrate nanoparticles on carbon fiber as binder-free electrode for flexible supercapacitors", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 143, (2018), 141-147. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.007>
25. Faryabi, M., Kazazi, M., "Electrochemical deposition of manganese hexacyanoferrate nanoparticles on a graphite substrate for supercapacitor application", *Journal of Advanced Materials and Technologiesn (JAMT)*, Vol. 8, (2019), 13-20. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/JAMT.2019.93225>
3. Mason, T. J., Lorimer, J. P., *Applied sonochemistry: The uses of power ultrasound in chemistry and processing*, Vol. 10, Weinheim, Wiley-VCH, (2002). <https://doi.org/10.1002/352760054X>
4. Heli, H., Jafarian, M., Mahjani, M. G., Gopal, F., "Electro-oxidation of methanol on copper in alkaline solution", *Electrochim Acta*, Vol. 49, No. 27, (2004), 4999-5006. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.06.015>
5. Jafarian, M., Mahjani, M. G., Heli, H., Gopal, F., Khajehsharifi, H., Hamed, M. H., "A study of the electro-catalytic oxidation of methanol on a cobalt hydroxide modified glassy carbon electrode", *Electrochim Acta*, Vol. 48, No. 23, (2003), 3423-3429. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00399-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00399-2)
6. Bard, A. J., Faulkner, L. R., *Electrochemical methods: Fundamental and applications*, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Texas at Austin, Vol. 20, New York, (2002), 91-92.
7. Kulesza, P. J., Malik, M. A., Berrettoni, M., Giorgetti, M., Zamponi, S., Schmidt, R., Marassi, R., "Electrochemical charging, counter cation accommodation, and spectrochemical identity of microcrystalline solid cobalt hexacyanoferrate", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 102, No. 11, (1998), 1870-1876. <https://doi.org/10.1021/jp9726495>
8. Miecznikowski, K., Chojak, M., Stepłowska, W., Malik, M. A., Kulesza, P. J., "Microelectrochemical electronic effects in two-layer structures of distinct Prussian blue type metal hexacyanoferrates", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 8, No. 10, (2004), 868-875. <https://doi.org/10.1007/s10008-004-0555-4>
9. Kulesza, P. J., Malik, M. A., Skorek, J., Miecznikowski, K., Zamponi, S., Berrettoni, M., Marassi, R., "Hybrid metal cyanometallates electrochemical charging and spectrochemical identity of heteronuclear nickel/cobalt hexacyanoferrate", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 146, No. 10, (1999), 3757-3761. <https://doi.org/10.1149/1.1392545>
10. de Tacconi, N. R., Rajeshwar, K., Lezna, R. O., "Metal hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in situ characterization, and applications", *Chemistry of Materials*, Vol. 15, No. 16, (2003), 3046-3062. <https://doi.org/10.1021/cm0341540>
11. Jassal, V., Shanker, U., Shankar, S., "Synthesis, characterization and applications of nano-structured metal hexacyanoferrates: A Review", *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Vol. 2, No. 128, (2015), 2. <https://doi.org/10.41722380-2391.1000128>
12. Ali, S. R., Chandra, P., Latwal, M., Jain, S. K., Bansal, V. K., "Growth of cadmium hexacyanidoferrate(III) nanocubes and its application in voltammetric determination of morphine", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 84, No. 12, (2011), 1355-1361. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20110117>
13. Ghasemi, S., Ojani, R., Ausi, S., "Bipotential deposition of nickel-cobalt hexacyanoferrate nanostructure on graphene coated stainless steel for supercapacitors", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, No. 27, (2014), 14918-14926. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.026>
14. Wu, M. S., Lyu, L. J., Syu, J. H., "Copper and nickel hexacyanoferrate nanostructures with graphenecoated stainless steel sheets for electrochemical supercapacitors", *Journal of Power Sources*, Vol. 297, (2015), 75-82. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.101>