



Pseudocapacitive Performance of Binder-Free Nickel Hydroxide Electrode Prepared by Layer-by-Layer Chemical Deposition on Nickel Foam

Mahdi Kazazi^{1*}, Javad Rahimi Junaqani², Mehdi Delshad Chermahini³

¹ Associate Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Hamedan, Iran

² B. Sc., Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Chaharmahal and Bakhtiari, Iran

³ Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Chaharmahal and Bakhtiari, Iran

*Corresponding Author's Email: m_kazazi@malayeru.ac.ir, mahdi.kazazi@gmail.com (M. Kazazi)

Paper History:

Received: 2023-01-01

Revised in revised form: 2023-01-30

Scientific Accepted: 2023-02-22

Keywords:

Supercapacitor,
Binder Free Electrode,
Nickel Hydroxide,
Electrochemical Performance

Abstract Among different active materials, nickel hydroxide is one of the most promising pseudocapacitive materials; however, its electrochemical performance is notably restricted because of its low conductivity and weak stability. To overcome these drawbacks, several solutions were suggested including making it composite with electrically conductive materials such as metal particles, various carbon materials, and conductive polymers. In addition, removing the insulating polymer binder used in the electrode preparation can reduce the internal resistance of the electrode, thus leading to improvement in its energy storage performance. In this research, a novel, facile, and efficient approach was developed to prepare a binder-free nickel hydroxide electrode, which includes the layer-by-layer chemical deposition of nickel hydroxide nanoparticles with β -phase structure on the nickel foam. The structural characterization and surface morphology of the as-prepared electrode was investigated using X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). Further, the energy storage performance of the prepared supercapacitor electrode was evaluated using cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge techniques. The prepared electrode showed a specific capacitance of 767 F g^{-1} at the discharge current density of 1 A g^{-1} and cyclic stability of 91.4 % after 1000 cycles.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.378893.1263>

URL: https://www.jamt.ir/article_167310.html

1. INTRODUCTION

In recent years, energy storage is one of the most popular research topics in the scientific community. With the increasing progress in the human societies, the consumption of energy, especially clean energy, has significantly accelerated, which rose concerns about environmental pollution [1]. As one of the most advanced energy storage devices, supercapacitors exhibit significant capability and efficiency in the world of electronics due to their high energy storage capacity and very high cycle stability [2]. Pseudocapacitors, in which the electric charge is stored through an oxidation/reduction process, use metal oxides and nitrides such as RuO_x , MnO_x , and VN as well as conducting polymers such as polyaniline as electrode material [3]. Nickel hydroxide ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) is one of the best electroactive materials for pseudocapacitors due to its convenient synthesis, environmental friendliness, low cost, and acceptable theoretical specific capacitance [4]. However, this electrode material has relatively low electrical conductivity, which in turn reduces its practical specific capacitance. Due to the very low electrical conductivity of the binder used in preparing practical energy storage electrodes such as Polyvinylidene Fluoride (PVDF), a simple and efficient approach was employed in the present study to prepare

binder-free nickel hydroxide supercapacitor electrode based on the layer-by-layer deposition of active material according to the chemical precipitation method on the nickel foam current collector without using any expensive equipment.

2. MATERIALS AND METHODS

Before chemical deposition of the active material on the substrate, the nickel foam must be devoid of any pollution and oxide layer. For this purpose, the nickel foam was immersed in a 1 M HCl solution for about 10 minutes to remove the surface oxide layer and then, it was rinsed with distilled water. In order to deposit nickel hydroxide nanoparticles on the nickel foam, three solutions were prepared, and the nickel foam substrate was immersed in these solutions, respectively:

1. The first solution was a 1 % aqueous solution of ammonia at room temperature.
2. The second solution was 0.2 M nickel nitrate aqueous solution containing 1.5 wt % Triton X-100 surfactant at room temperature.
3. The third bottle contains pure double distilled water at 80 °C.

The chemical deposition of nickel hydroxide on the nickel foam was conducted by successive immersion in

Please cite this article as: Kazazi, M., Rahimi Junaqani, J., Delshad Chermahini, M., "Pseudocapacitive performance of binder-free nickel hydroxide electrode prepared by layer-by-layer chemical deposition on nickel foam", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 12, No. 1, (2023), 17-28. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.378893.1263>).



solutions (1) to (3). Briefly, the cleaned nickel foam substrate was immersed in the first solution, i.e., 1 % ammonia solution, for five seconds and then, it was immediately transferred to the second solution containing nickel ions and immersed in it for 15 seconds until the nickel ions could react with the hydroxide ions absorbed on the nickel foam and nickel hydroxide was precipitated. Finally, the electrode was transferred to pure water with the temperature of 80 °C and placed in it for another 15 seconds. The structural and chemical characterization of the prepared electrode was conducted using XRD and FTIR, respectively. The surface morphology of the as-prepared electrode was evaluated using the FE-SEM method. Further, the performance of the electrochemical charge storage of the prepared electrode was evaluated in a three-electrode cell containing 6 M KOH aqueous electrolyte using

cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge techniques.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of nickel hydroxide electrode

Figure 1 demonstrates the XRD pattern of the nickel foam with and without chemical deposited active material. As observed in this figure, regardless of the peaks related to pure nickel, the other peaks are attributed to crystal planes (001), (100), (101), (102), (110), and (111), respectively. The peaks correspond to the card number 117-14, which is related to the beta phase of nickel hydroxide (β -Ni(OH)₂) with a hexagonal crystal structure [5].

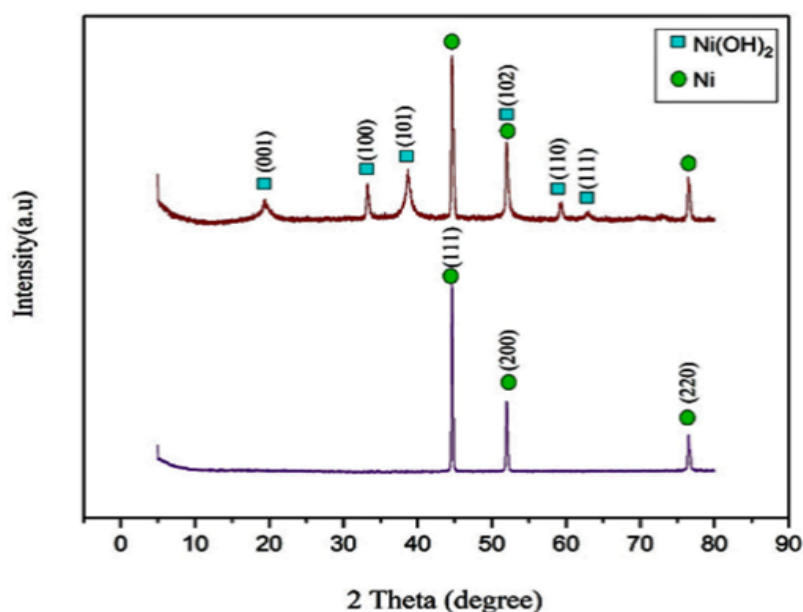


Figure 1. XRD patterns of the bare nickel foam and nickel hydroxide electrode

Figure 2 depicts the FESEM images of the bare nickel foam and nickel foam coated with nickel hydroxide in various magnifications. It can be seen that the precipitated nickel hydroxide active material has a three-dimensional porous morphology with a well-arranged flower-like structure, and it consists of nano-sheets that are intersected with each other. This unique structure can prevent their agglomeration and ensure the

maintenance and stability of their porous and three-dimensional morphology. The obtained three-dimensional porous structure enjoys many advantages in terms of charge storage because the electrolyte ions can easily migrate to the active material and thus increase its electrochemical utilization. As a result, an enhancement in both specific capacity and rate capability of the prepared electrode can be expected.

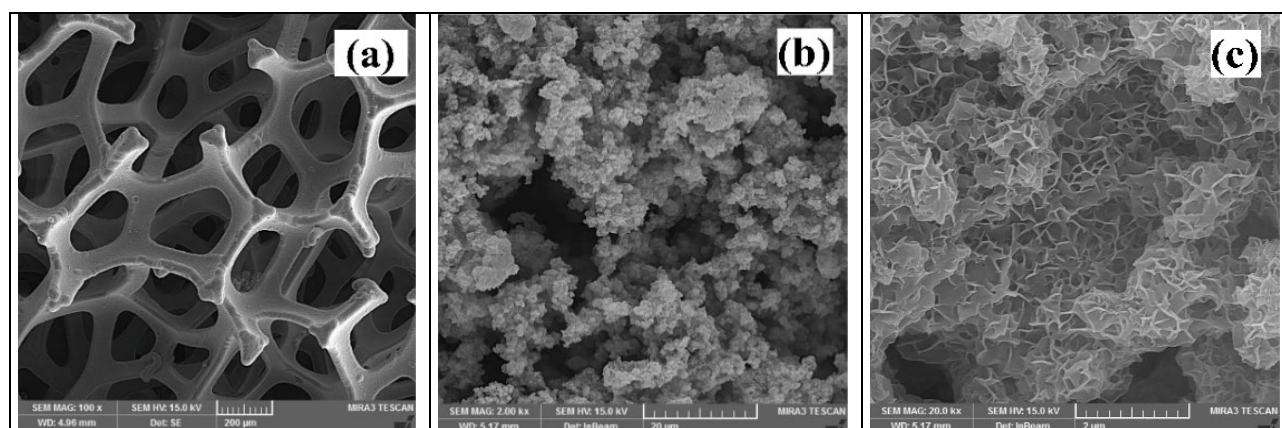


Figure 2. FESEM images of the (a) bare nickel foam and (b, c) Ni(OH)₂ deposited nickel foam

3.2. Electrochemical performance of nickel hydroxide electrode

Figure 3(a) illustrates the CV curve of the nickel hydroxide electrode at the scanning rate of 10 mV s^{-1} . As observed, the voltammogram has two oxidation and reduction peaks which appear at the voltages of about 0.38 and 0.15 V (vs. Ag/AgCl reference electrode), respectively. The formation of these peaks is attributed to the faradic reactions of oxidation/reduction, which is a characteristic of the charge storage mechanism in the electrochemical pseudocapacitors. To better understand the rate capability of the prepared binder free nickel

hydroxide electrode, the specific capacitance of the electrode was calculated at different current rates, and the results are shown in Figure 3(b). According to this figure, with an increase in the discharge current rate, the electrode capacity would decrease. This behavior was observed in all pseudocapacitive electrodes that resulted from the insufficient time for electrolyte ions to diffuse into the active material of the electrode. However, it should be noted that despite the ten-fold increase in the discharge current rate from 1 to 10 A g^{-1} , the capacitance decreased from 767 to 305 F g^{-1} , indicating a 60.2 % decrease in the specific capacitance.

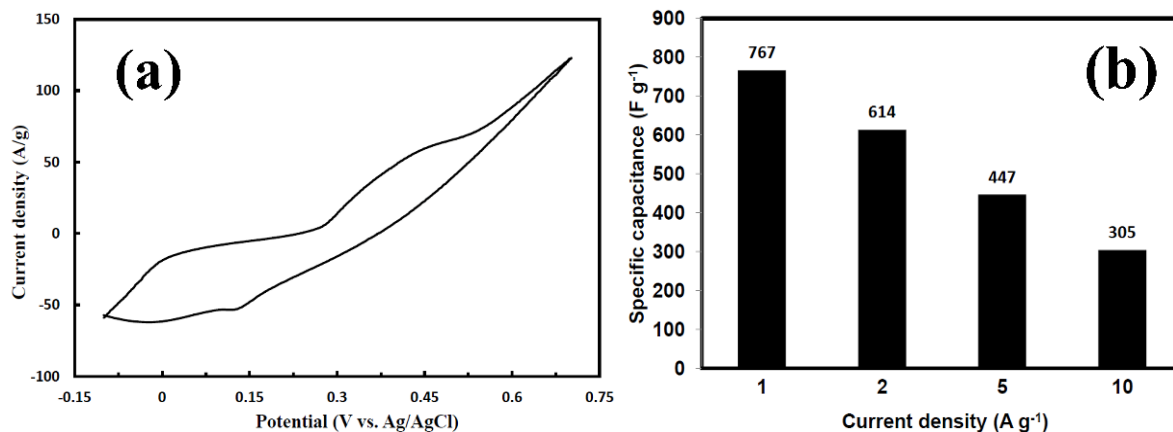


Figure 3. (a) Cyclic voltammetry and (b) current rate performance of the nickel hydroxide electrode

4. CONCLUSION

In the present research, nickel hydroxide was deposited on the nickel foam current collector using a new method of layer-by-layer chemical deposition without using any non-conductive polymer binders. The structural and morphological characterization as well as the charge storage performance of the prepared electrode was carefully investigated. The results confirmed the successful precipitation of the beta phase of nickel hydroxide with a porous and three-dimensional structure consisting of intersected nanosheets, which showed a high specific capacity of 767 F g^{-1} at the current rate of 1 A g^{-1} . Of note, the prepared electrode showed good cyclic stability with 90.6 % capacitance retention after 1000 charge and discharge cycles. Finally, the obtained results revealed that the proposed method for preparing the electrode can be promisingly employed to prepare other supercapacitor and batteries electrodes.

5. ACKNOWLEDGEMENT

We are gratefully thanking Mr. Mohammad Javad Shahrokhi Shahraki.

REFERENCES

- Kazazi, M., "High-performance electrode based on electrochemical polymerization of polypyrrole film on electrophoretically deposited CNTs conductive framework for supercapacitors", *Solid State Ionics*, Vol. 336, (2019), 80-86. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.03.021>
- Simon, P., Gogotsi, Y., "Materials for electrochemical capacitors", *Nature Materials*, Vol. 7, (2008), 845-854. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>
- 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 Persian). <https://doi.org/10.30501/JAMT.2019.93225>
- 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>
- Liu, H. B., Xiang, L., Jin, Y., "Hydrothermal modification and characterization of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ with high discharge capability", *Crystal Growth & Design*, Vol. 6, (2006), 283-286. <https://doi.org/10.1021/CG050119P>



مقاله کامل پژوهشی

کارایی شبه‌خازنی الکتروود بدون چسب هیدروکسید نیکل تهیه شده به روش رسوب‌نشانی شیمیایی لایه‌به‌لایه بر سطح فوم نیکل

مهدی کزازی^{۱*}، جواد رحیمی جونقانی^۲، مهدی دلشاد چرمهینی^۳

^۱دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر، همدان، ایران

^۲کارشناسی، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، چهارمحال و بختیاری، ایران

^۳استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، چهارمحال و بختیاری، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۱۰/۱۱

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۱/۱۱/۱۰

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۱۲/۰۳

کلیدواژه‌ها:

ابرخازن،

الکتروود بدون چسب،

هیدروکسید نیکل بتا،

کارایی الکتروشیمیایی

چکیده در بین مواد فعال مختلف، هیدروکسید نیکل یکی از مستعدترین و باقابلیت‌ترین مواد شبه‌خازنی است؛ ولی عملکرد الکتروشیمیایی آن به دلیل هدایت الکتریکی پایین و پایداری ضعیف محدود شده است. برای غلبه بر این مشکل، راهکارهای متعددی از جمله کامپوزیت کردن آن با مواد هادی الکتریسته مانند ذرات فلزی، انواع مواد کربنی و بسپارهای رسانا، وجود دارد. همچنین، حذف چسب بسپار نارسای مورد استفاده در ساخت الکتروود می‌تواند سبب کاهش مقاومت داخلی الکتروود شده و در نتیجه منجر به بهبود عملکرد ذخیره‌سازی انرژی در آن شود. در این تحقیق، از یک روش نو، ساده و کارآمد برای تهیه الکتروود بدون چسب هیدروکسید نیکل استفاده شده است که شامل رسوب‌نشانی شیمیایی لایه‌به‌لایه نانوذرات هیدروکسید نیکل با فاز بتا بر سطح فوم نیکل می‌باشد. مشخصه‌یابی ساختار و ریخت‌شناسی سطحی الکتروود تهیه شده با استفاده از پراش پرتوی ایکس، طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، عملکرد ذخیره‌سازی انرژی الکتروود ابرخازنی تهیه شده با استفاده از روش‌های ولتاژتی پراخ‌های و شارژ-تخلیه جریان ثابت مورد ارزیابی قرار گرفت. به‌طور خلاصه، الکتروود تهیه شده دارای ظرفیت ویژه ۷۶۷ فاراد بر گرم در چگالی جریان تخلیه ۱ آمپر بر گرم و پایداری چرخه‌ای ۹۰/۶ درصد پس از ۱۰۰۰ چرخه می‌باشد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.378893.1263> URL: https://www.jamt.ir/article_167310.html

۱- مقدمه

کم‌حجم نظیر تلفن‌های همراه^۱ و لپ‌تاپ‌ها^۲ نیاز به سامانه‌های^۳ ذخیره انرژی به‌صورت ایمن و طولانی‌مدت با چگالی توان و انرژی بالا بیش‌ازپیش احساس می‌شود [۱]. وسایل مختلفی برای ذخیره انرژی از قبیل باتری‌ها، خازن‌ها، ابرخازن‌ها^۴ و ... وجود دارند.

ابرخازن‌ها به‌عنوان یکی از پیشرفته‌ترین وسایل ذخیره‌کننده انرژی به‌واسطه ظرفیت بالای ذخیره انرژی و پایداری

در سال‌های اخیر ذخیره انرژی یکی از مهم‌ترین موضوعات جامعه علمی بوده است. با پیشرفت روزافزون جوامع بشری، مصرف انرژی به‌خصوص انرژی‌های پاک نیز سرعت گرفته است که این به‌خاطر نگرانی‌ها از آلودگی‌های زیست‌محیطی است. همچنین با توسعه سریع وسایل الکترونیکی

¹ Mobile Phones

² Laptops

³ Systems

⁴ Supercapacitors

چرخه‌ای بسیار بالا در دنیای الکترونیک، قابلیت و کارایی قابل توجهی دارند [۲ و ۳]؛ اما آنها دارای ولتاژ شکست پایین بین ۲ تا ۳ ولت می‌باشند. نوعی از ابرخازن‌ها بار الکتریکی را در میدان الکتریکی که در بین الکترودها و الکترولیت تشکیل شده است، ذخیره می‌کنند. براساس سازوکار^۱ ذخیره‌سازی بار الکتریکی، ابرخازن‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند: ۱- خازنهای لایه دوگانه الکتریکی^۲ (EDLC) که در این نوع خازن‌ها در حالت ایده‌آل، هیچ الکترونی از فصل مشترک الکترودها عبور نکرده و ذخیره بار و انرژی الکتریکی به صورت استاتیک در فصل مشترک الکترودها/الکترولیت صورت می‌گیرد. در واقع رفتار سیستم در این حالت غیرفاردیک^۳ است [۶-۴]. سازوکار EDLC ها به صورت مستقیم با مساحت فصل مشترک الکترودها با الکترولیت متناسب است. ۲- شبه‌خازن‌ها^۴ که در آنها بار الکتریکی از طریق انجام یک فرایند اکسایش/کاهش در خازن ذخیره می‌شود. در این نوع خازن‌های الکتروشیمیایی انتقال بار از نوع فاردیک است. موادی که در این نوع ابرخازن‌ها به کار می‌روند باید قابلیت اکسیداسیون و احیاء را به صورت برگشت‌پذیر داشته باشند. امکان ذخیره‌سازی انرژی با سازوکار دوم، یعنی رفتار شبه‌خازنی، نسبت به ابرخازن‌های لایه دوگانه بیشتر است؛ با این وجود، رفتار شبه‌خازنی، چگالی توان پایین‌تر و پایداری چرخه‌ای کمتری دارد. موادی که دارای رفتار شبه‌خازنی هستند شامل اکسیدها و نیتrideها مانند MnO_x ، RuO_x و VN و نیز بسپارهای^۵ هادی مانند پلی‌انیلین می‌باشند. سازوکار عملکرد ابرخازن‌ها به نوع ماده الکترودی بستگی دارد [۱۲-۷].

هیدروکسید نیکل ($Ni(OH)_2$) به دلیل سنتز سهل و راحت، سازگاری با محیط‌زیست، صرفه اقتصادی، ظرفیت ذخیره‌بار ویژه تئوری قابل قبول و عملکرد رضایت‌بخش اکسایش/کاهش الکتروشیمیایی یکی از بهترین مواد فعال الکترودی برای شبه‌خازن‌ها به‌شمار می‌آید [۱۳-۱۵]. هیدروکسید نیکل به‌عنوان یک ماده مهم و کاربردی در علم شیمی، فیزیک و مواد شناخته شده است که دارای کاربردهای بسیاری از جمله فوتوکاتالیست [۱۶]، الکتروکاتالیست [۱۷]،

ابرخازن [۱۳]، باتری [۱۸]، حسگرهای الکتروشیمیایی^۶ [۱۹] و غیره می‌باشد. براساس ساختار بلورین، هیدروکسید نیکل به دو فاز آلفا و بتا طبقه‌بندی می‌شود [۲۰]. فاز بتای هیدروکسید نیکل با بروسیت ($Mg(OH)_2$) هم‌ساختار است. همچنین، فاز آلفا از لایه‌های موازی $\beta-Ni(OH)_2$ تشکیل شده است که لایه‌های لایه‌ها توسط مولکول‌های آب اشغال شده‌اند [۲۱]. قابل توجه است که فاز آلفا ناپایدار بوده و اغلب در فرایند تهیه، به سرعت به فاز بتا تبدیل می‌شود [۲۲]. باتوجه به این که در بسیاری از کاربردها اندازه و شکل ذرات تأثیر قابل توجهی بر عملکرد آنها دارد، روش‌های سنتز متنوعی برای تهیه هیدروکسید نیکل استفاده شده‌اند که می‌توان به رسوب‌نشانی شیمیایی [۲۳]، رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی [۲۴]، سل-ژل [۲۵]، هیدروترمال [۲۰] و غیره اشاره کرد.

علی‌رغم این که $Ni(OH)_2$ نسبت به NiO ظرفیت ذخیره‌بار ویژه تئوری بالاتری دارد، به دلیل پایداری ساختاری پایین و مقاومت الکتریکی بالا، انتقال الکترون در آن با محدودیت مواجه است؛ به این معنی که $Ni(OH)_2$ هدایت الکتریکی پایینی دارد [۲۶]. برای رفع این مشکل و بهبود عملکرد ذخیره‌سازی و بالا بردن هدایت الکتریکی $Ni(OH)_2$ روش‌های گوناگونی وجود دارند که به کمک آنها می‌توان هدایت الکتریکی و همچنین پایداری ساختاری آن را برای به دست آوردن عملکرد الکتروشیمیایی بهتر بهبود داد. یکی از راهکارهای اساسی، کامپوزیت^۷ کردن مواد فعال بر پایه هیدروکسید نیکل با مواد رسانای الکتریکی است که از این بین می‌توان به انواع مواد کربنی، بسپارهای هادی و ذرات فلزی اشاره کرد. همچنین، در روش‌های سنتی ساخت الکترودها، از یک بسپار عایق الکتریسته مانند پلی‌وینیلیدن فلوراید^۸ (PVDF) به‌عنوان چسب^۹ برای اتصال مواد فعال به سطح الکترودها استفاده می‌شود که این اتصال‌دهنده بسپار بر روی سطح ذرات فعال نشسته و باعث افزایش مقاومت داخلی الکترودها و در نتیجه افت قابل توجه عملکرد الکتروشیمیایی و قابلیت ذخیره‌کنندگی انرژی الکترودها می‌شود. برای غلبه بر این مشکل می‌توان مواد فعال را به‌طور

⁶ Electrochemical Sensor

⁷ Composite

⁸ Polyvinylidene Fluoride

⁹ Binder

¹ Mechanism

² Electrical Double Layer Capacitors

³ Non-Faradic

⁴ Pseudocapacitors

⁵ Polymers

۲-۲- آماده‌سازی محلول‌ها

برای پوشش‌دهی نانوذرات هیدروکسید نیکل بر روی فوم نیکل احتیاج به تهیه سه محلول به صورت زیر است که زیرلایه فوم نیکل به ترتیب برای زمانهای مشخص در این محلول‌ها غوطه‌ور می‌شود:

(۱) محلول اول، محلول آبی ۱ درصد وزنی آمونیاک است که در دمای محیط مورد استفاده قرار می‌گیرد.

(۲) محلول دوم، محلول ۲ درصد مولار نیترات نیکل حاوی سورفکتانت تریتون X-100 می‌باشد. برای تهیه این محلول ابتدا ۲/۹۱ گرم نیترات نیکل شش‌آبه را به مقداری آب دوبار تقطیر اضافه کرده و پس از انحلال کامل، ۱/۵ میلی‌لیتر تریتون X-100 را به محلول اضافه می‌کنیم و در نهایت حجم محلول را به ۵۰ میلی‌لیتر می‌رسانیم. محلول دوم نیز در دمای محیط مورد استفاده قرار می‌گیرد.

(۳) بشر سوم حاوی آب دوبار تقطیر خالص می‌باشد که تا ۸۰ درجه سلسیوس گرم می‌شود.

۲-۳- رسوب شیمیایی نانوذرات هیدروکسید نیکل

لایه‌نشانی هیدروکسید نیکل بر بستر فوم نیکل توسط غوطه‌وری متوالی در محلول‌های شماره (۱) تا (۳) صورت می‌گیرد. شکل (۱) شماتیکی از روند لایه‌نشانی شیمیایی را نشان می‌دهد. به‌طور خلاصه، زیرلایه فوم نیکل تمیز شده، در محلول اول یعنی محلول ۱ درصد آمونیاک برای ۵ ثانیه غوطه‌ور شده و سپس از درون محلول خارج می‌شود و با تکان دادن، محلول آمونیاک اضافی از روی الکتروود گرفته می‌شود. سپس الکتروود بلافاصله به محلول دوم که یون‌های نیکل در آن قرار دارند، منتقل شده و برای ۱۵ ثانیه در آن قرار می‌گیرد تا یون‌های نیکل با یون‌های هیدروکسید جذب شده بر بستر فوم نیکل، واکنش داده و هیدروکسید نیکل رسوب کند. در نهایت، الکتروود به بشر آب خالص با دمای ۸۰ درجه سلسیوس منتقل و برای ۱۵ ثانیه دیگر در آن قرار می‌گیرد. مراحل صورت گرفته تا اینجا، به‌عنوان یک چرخه در نظر گرفته می‌شوند که با تکرار این چرخه‌ها ضخامت لایه افزایش می‌یابد. بنابراین، بسته به ضخامت

مستقیم و بدون استفاده از چسب بر سطح الکتروود پوشش داد که برای این هدف از روش‌های مختلفی نظیر رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی، رسوب‌نشانی الکتروفوریتیک^۱ و ... استفاده می‌شود.

در تحقیق حاضر، برای ساخت الکتروودهای ابرخازنی بدون چسب، از یک روش ساده و کارآمد استفاده شده است که مبتنی بر رسوب‌نشانی لایه‌لایه مواد فعال به‌روش شیمیایی و بدون بهره‌گیری از هرگونه تجهیز پرهزینه‌ای می‌باشد. الکتروود تهیه شده با روش‌های مختلفی مشخصه‌یابی شد و عملکرد ذخیره‌سازی انرژی آن مورد ارزیابی قرار گرفت. به‌طور خلاصه، نتایج به دست آمده عملکرد قابل قبول الکتروود تهیه شده را نشان دادند که امیدواری برای استفاده از این روش را در تهیه انواع الکتروودهای بدون چسب در باتری‌ها و ابرخازن‌ها افزایش می‌دهد.

۲- روش تحقیق

در این پژوهش، همه مواد اولیه شامل نیترات نیکل، هیدروکسید آمونیوم، تریتون^۲ X-100، اسیدکلریدریک، استون، اتانول و هیدروکسید پتاسیم مورد استفاده از درجه آزمایشگاهی بوده و از شرکت مرک^۳ آلمان خریداری شدند. همچنین از آب دوبار تقطیر به‌عنوان حلال در تمام مراحل آزمایش استفاده شد.

۲-۱- آماده‌سازی بستر فوم نیکل

قبل از لایه‌نشانی بر روی بستر، فوم نیکل باید عاری از هرگونه آلودگی و لایه اکسیدی باشد. برای این منظور، ابتدا فوم نیکل در ابعاد ۲ در ۱ سانتی‌متر برش داده شد؛ زیرلایه پس از شستشو با مواد شوینده، در محلول یک مولار اسیدکلریدریک برای مدت زمان حدود ۱۰ دقیقه غوطه‌ور شد تا لایه اکسیدی سطحی زدوده شود و پس از شستشو با آب فراوان، در محلول اتانول قرار گرفت تا آلودگی‌ها و چربی‌ها از سطح حذف شوند. در نهایت زیرلایه موردنظر در خشک‌کن^۴ خشک گردید تا در مرحله بعد نانوذرات هیدروکسید نیکل بر روی آن لایه‌نشانی شوند.

³ Merck

⁴ Oven

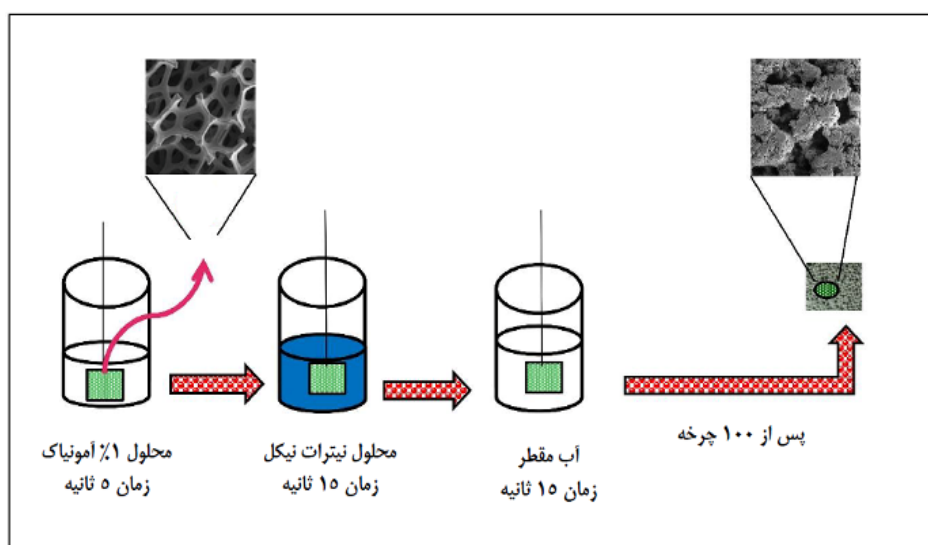
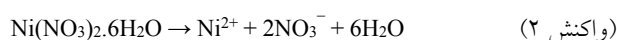
¹ Electrophoretic Deposition

² Triton X-100



در واقع در این سه مرحله به ترتیب اتفاقات زیر رخ می‌دهد که شامل جذب یون‌های هیدروکسید در مرحله اول بر روی سطح فوم نیکل طبق واکنش شماره (۱)؛ جذب یون نیکل بر روی سطح الکتروود طبق واکنش شماره (۲) و در ادامه، رسوب در جای هیدروکسید نیکل در همان محل طبق واکنش شماره (۳) می‌باشد. طبق شکل شماره (۱) زدودن ذرات شل و اتصال نیافته به زیرلایه در اثر غوطه‌وری در آب مقطر، در مرحله سوم انجام می‌شود تا فقط ذرات متصل در هر مرحله باقی بمانند.

موردنظر، چرخه‌ها تکرار می‌شوند و در نهایت الکتروودها در خشک‌کن خشک می‌شوند. تعداد چرخه‌ها به گونه‌ای در نظر گرفته شد که وزن متوسط ماده فعال هیدروکسید نیکل در هر سانتی‌متر مربع از الکتروود حدود ۴ میلی‌گرم باشد. رسوب‌نشانی شیمیایی هیدروکسید نیکل توسط واکنش‌های زیر خلاصه می‌شود:



شکل ۱. شماتیکی از فرایند رسوب‌نشانی نانوذرات هیدروکسید نیکل بر بستر فوم نیکل

۲-۵- بررسی الکتروشیمیایی الکتروود

بررسی کارایی الکتروشیمیایی الکتروود ابرخازنی در سیستم سه‌الکتروودی دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات (ساخت شرکت اتولاب^۶) با استفاده از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای^۷ و شارژ/تخلیه^۸ جریان ثابت انجام شد که در آن از الکتروود استاندارد نقره/نقره کلرید (Ag/AgCl) و پلاتین به ترتیب به عنوان الکتروود مرجع و کمکی بهره گرفته شد. همچنین، الکتروود تهیه شده به عنوان الکتروود کاری مورد استفاده قرار گرفت. الکتروولیت مورد استفاده، محلول آبی ۶ مولار هیدروکسید پتاسیم در دمای اتاق بود. آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای، در

۲-۴- مشخصه‌یابی الکتروود هیدروکسید نیکل

تحلیل فازی^۱ و ساختاری پوشش ایجاد شده با استفاده از پراش اشعه ایکس^۲ (XRD)، (مدل X'Pert-MPD PRO-PW3040/60) و با زاویه روبشی ۲θ از ۵ تا ۸۰ درجه انجام شد. ساختار شیمیایی ماده فعال هیدروکسید نیکل با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز^۳ (FTIR) ساخت شرکت بروکر^۴ مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، ریخت‌شناسی سطحی الکتروود تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۵ (FE-SEM) مدل MIRA3 TESCAN-XMU ارزیابی شد.

⁵ Field Emission Scanning Electron Microscopy

⁶ Autolab

⁷ Cyclic Voltammetry

⁸ Galvanostatic Charge/Discharge

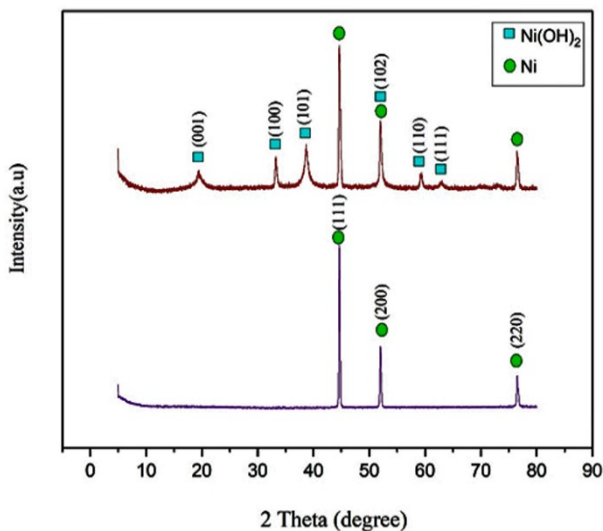
¹ Phase Analysis

² X-Ray Diffraction

³ Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

⁴ Bruker

گروه‌های هیدروکسید حاصل از قرار گرفتن مولکول‌های آب واقع در فضای بین‌لایه‌ای ساختار هیدروکسید نیکل نسبت داده می‌شود. همچنین، قله مشاهده شده در عدد موج 1627 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی مولکول‌های آب موجود در بین لایه‌های هیدروکسید نیکل است [۲۹]. قله‌هایی در اعداد موج 1480 و 1384 cm^{-1} به ارتعاش یون‌های مستقر NO_3^- نسبت داده می‌شوند [۲۹ و ۳۰]. نوارهایی که عدد موج کوچک‌تر از 1000 cm^{-1} دارند به ارتعاش Ni-O و Ni-OH مربوط می‌شوند [۲۹]. جذب سطحی در عدد موج‌های 1301 و 1101 cm^{-1} به اثر آروماتیک^۲ ربط داده می‌شوند [۲۹ و ۳۱]. با بررسی بیشتر طیف‌های FTIR، نوارهای موجود در عدد موج‌های 2959 و 2878 cm^{-1} به ترتیب به دلیل ارتعاش کششی پیوند C-H در گروه‌های CH_3 - و CH_2 - ایجاد شده‌اند [۳۲]. نتایج FTIR نشان می‌دهند که سورفکتانت (Triton X-100) به سطح نانوذرات هیدروکسید نیکل متصل شده است. نتایج به دست آمده، وجود مولکول‌های آب، یون‌های هیدروکسید و نیترات را اثبات می‌کنند.



شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس فوم نیکل خالص و الکتروکسید نیکل

به منظور بررسی ریخت‌شناسی سطحی الکتروکسید تهیه شده و همچنین نحوه توزیع اندازه ذرات ماده فعال رسوب داده شده بر سطح الکتروکسید، بررسی‌های میکروسکوپی انجام شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۳ (FESEM) از فوم

نرخ‌های روبش پتانسیل ۵ تا ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در بازه پتانسیل (-0.1) تا (0.7) ولت نسبت به الکتروکسید مرجع Ag/AgCl انجام شدند. آزمونهای شارژ/تخلیه در چگالی جریانهای ثابت مختلف ۱، ۲، ۵ و ۱۰ آمپر بر گرم اندازه‌گیری شدند. ظرفیت ویژه الکتروکسیدهای ابرخازنی تهیه شده با استفاده از زمان تخلیه (Δt) (مطابق منحنی‌های تخلیه در آزمون شارژ-تخلیه) الکتروشیمیایی مطابق معادله (۱) بدست آمدند.

$$C = \frac{i * \Delta t}{m * \Delta V} \quad (\text{معادله ۱})$$

که در این رابطه، (C) ظرفیت ویژه خازن برحسب فاراد بر گرم، (i) جریان تخلیه برحسب آمپر، (m) وزن ماده فعال برحسب میلی‌گرم و (ΔV) بازه پتانسیل برحسب ولت است [۲۷].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی الکتروکسید نیکل

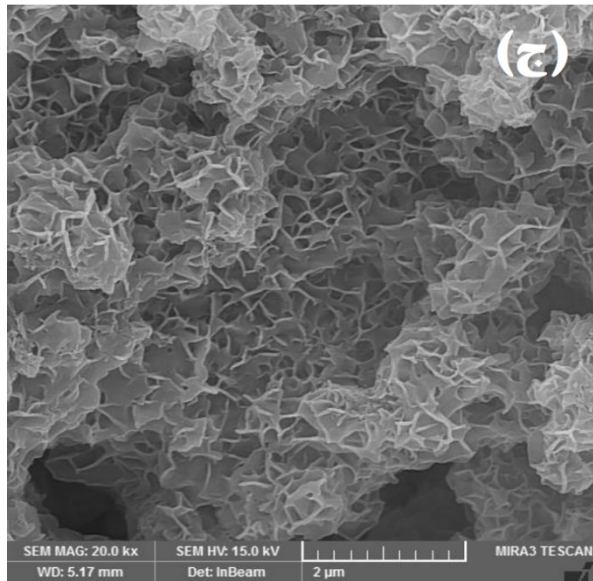
ساختار فازی لایه نازک پوشش داده شده بر سطح فوم نیکل با استفاده از پراش اشعه ایکس بررسی شد. شکل (۲) الگوی پراش اشعه ایکس از سطح فوم نیکل بدون پوشش و همچنین الکتروکسید تهیه شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل ملاحظه می‌شود، صرف‌نظر از قله‌های مربوط به نیکل خالص، سایر قله‌های مشخص شده به ترتیب مربوط به صفحات بلورین (۰۰۱)، (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰) و (۱۱۱) می‌باشند. قله‌های مشخص شده با شماره کارت ۱۱۷-۱۴ مطابقت دارند که مربوط به فاز بتای هیدروکسید نیکل $(\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2)$ با ساختار بلورین هگزاگونال^۱ می‌باشد [۲۸]. همچنین، مشاهده می‌شود که این فاز خالص است و فاز آلفای هیدروکسید نیکل به چشم نمی‌خورد.

به منظور بررسی ساختاری بیشتر الکتروکسید تهیه شده، از طیف‌سنجی مادون‌قرمز انتگرال فوریه (FTIR) استفاده شد. شکل (۳) طیف FTIR به دست آمده از پوشش خراشیده شده از سطح فوم نیکل را نشان می‌دهد. مطابق نمودار، قله موجود در عدد موج 3643 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسید (OH) پیوند غیرهیدروژنی است. نوار وسیع در عدد موج حدود 3559 cm^{-1} به قله جذبی ارتعاش کششی

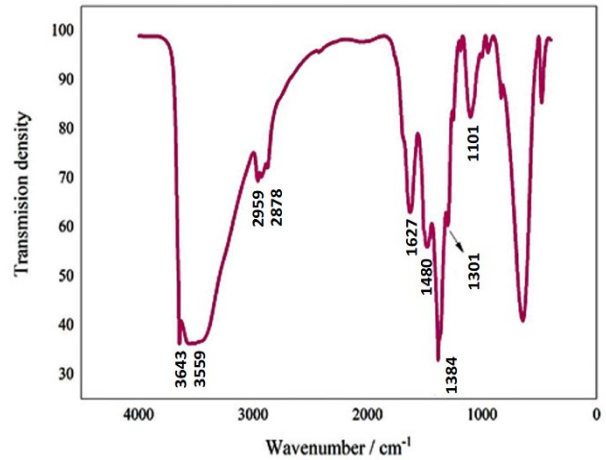
³ Field Emission Scanning Electron Microscopy

¹ Hexagonal

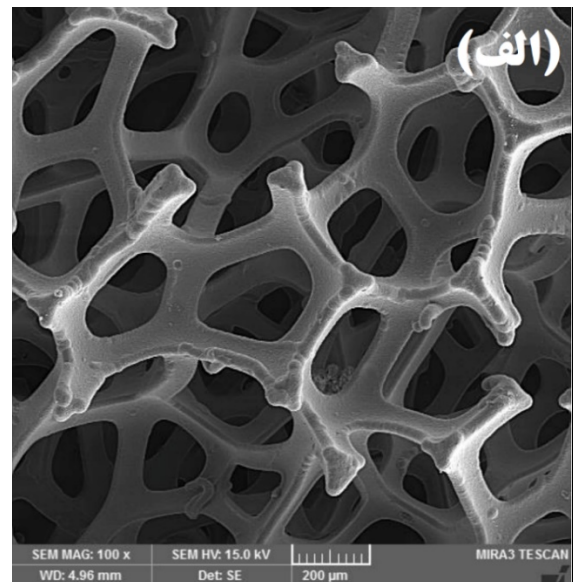
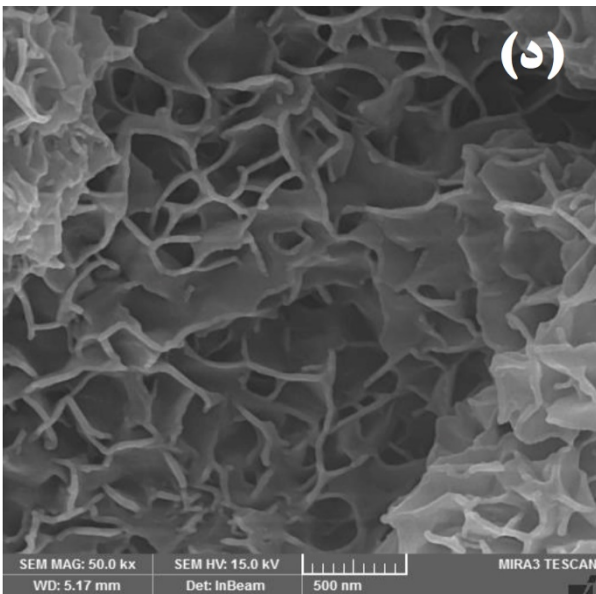
² Aromatic Ether



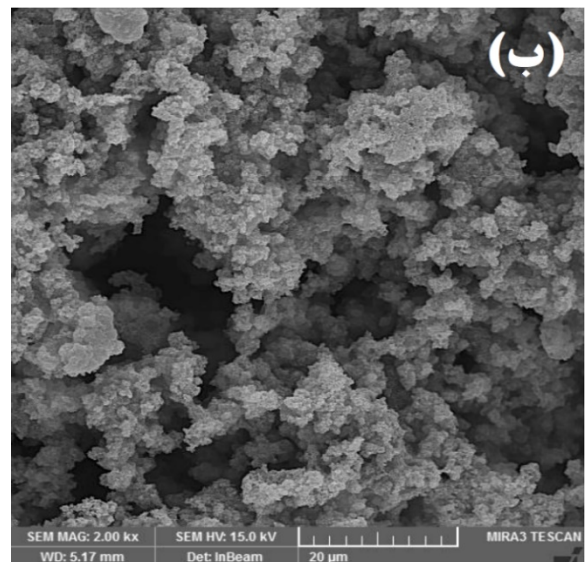
نیکل خالص و فوم نیکل پوشش‌دهی شده با هیدروکسید نیکل در بزرگنمایی‌های مختلف در شکل (۴) نشان داده شده‌اند.



شکل ۳. طیف FTIR نانوذرات هیدروکسید نیکل



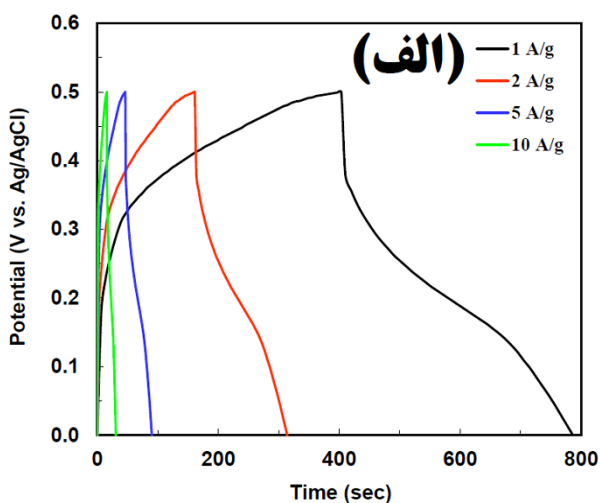
شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح (الف) فوم نیکل خالص و (ب-ج-د) نانورقه‌های هیدروکسید نیکل در بزرگنمایی‌های مختلف



همان‌طور که از تصاویر به‌خوبی مشخص است، فوم نیکل خالص (شکل ۴-الف) دارای ساختاری متخلخل و منظم بوده که به‌عنوان بستری بسیار مناسب برای کاربردهای ذخیره‌سازی انرژی الکتروشیمیایی شناخته شده است؛ زیرا ساختار متخلخل آن سبب تسهیل جابجایی یون‌های الکترولیت می‌شود. همچنین، مشاهده می‌شود که ماده فعال هیدروکسید نیکل رسوب کرده (شکل ۴ (ب-ج-د))، دارای ریخت‌شناسی متخلخل سه‌بعدی و ساختاری شبیه به گل است که به‌خوبی آرایش یافته‌اند و آنها متشکل از نانورقه‌هایی هستند که با یکدیگر تقاطع یافته‌اند که این خود از آگلومره شدن آنها جلوگیری کرده و سبب حفظ و

به‌منظور بررسی بیشتر عملکرد شبه‌خازنی الکتروکود هیدروکسید نیکل و همچنین محاسبه ظرفیت ویژه الکتروکود، اندازه‌گیری‌های شارژ/تخلیه جریان ثابت در نرخ جریانهای مختلف ۱، ۲، ۵ و ۱۰ آمپر بر گرم انجام شدند. همان‌طور که در شکل (۶-الف) قابل مشاهده است، همه منحنی‌های شارژ/تخلیه در نرخ‌های مختلف دارای ناحیه ولتاژ پایا^۳ در هر دو قسمت شارژ و تخلیه می‌باشند که متناسب با قله‌های اکسایش/کاهش در منحنی‌های CV بوده و مجدداً بیانگر رفتار شبه‌خازنی الکتروکود تهیه شده است.

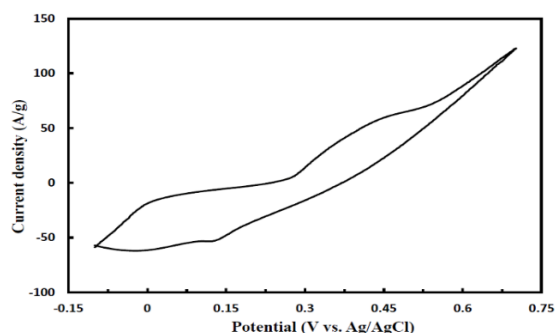
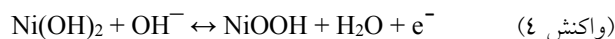
برای درک بهتر قابلیت جریان‌دهی^۴ الکتروکود هیدروکسید نیکل بدون چسب تهیه شده، ظرفیت ویژه الکتروکود در نرخ جریانهای مختلف با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد که نتایج در شکل (۶-ب) نشان داده شده‌اند. مشاهده می‌شود که با افزایش نرخ جریان تخلیه، ظرفیت الکتروکود کاهش می‌یابد که این موضوع در همه الکتروکودهای شبه‌خازنی مشاهده شده است و به دلیل عدم فرصت کافی برای نفوذ یون‌های الکتروکود به سمت ماده فعال الکتروکود و در نتیجه، کاهش استفاده الکتروشیمیایی از ماده الکتروکود است؛ به‌رحال قابل‌محاسبه است که با وجود افزایش ۱۰ برابری جریان تخلیه از ۱ به ۱۰ آمپر بر گرم، ظرفیت از ۷۶۷ به ۳۰۵ فاراد بر گرم کاهش یافته که نشان‌دهنده کاهش ۶۰/۲ درصدی ظرفیت ویژه است. با توجه به ساختار متخلخل الکتروکود، ضعف فرایند انتقال بار الکتریکی به دلیل هدایت الکتریکی پایین هیدروکسید نیکل می‌تواند مسئول این کاهش ظرفیت باشد [۳۵].



پایداری ریخت‌شناسی^۱ متخلخل و سه‌بعدی آنها می‌شود. ساختار متخلخل سه‌بعدی به‌دست‌آمده دارای مزایای زیادی به‌جهت ذخیره بار می‌باشد؛ به‌این دلیل که یون‌های الکتروکود به آسانی می‌توانند به سمت ماده فعال نفوذ کرده و در نتیجه سبب افزایش استفاده مفید الکتروشیمیایی شوند. در نهایت، افزایش ظرفیت ویژه و بهبود نرخ جریان‌دهی الکتروکود تهیه شده به‌دلیل ساختار منحصربه‌فرد ایجاد شده، مورد انتظار است [۲۹].

۳-۲- بررسی عملکرد الکتروشیمیایی الکتروکود هیدروکسید نیکل

عملکرد الکتروشیمیایی الکتروکود بدون چسب هیدروکسید نیکل تهیه شده با استفاده از آزمونهای ولتامتری چرخه‌ای و شارژ/تخلیه جریان ثابت در سیستم سه‌الکترودی با الکتروکود ۶ مولار هیدروکسید پتاسیم ارزیابی شد. شکل (۵) منحنی ولتامتری چرخه‌ای^۲ (CV) الکتروکود هیدروکسید نیکل را در نرخ روبش ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، ولتاموگرام دارای دو قله اکسایش و کاهش است که به ترتیب در ولتاژ حدود ۰/۳۸ و ۰/۱۵ ولت نسبت به الکتروکود استاندارد Ag/AgCl ظاهر شده‌اند. وجود این قله‌ها به واکنش‌های فارادیک اکسایش/کاهش نسبت داده می‌شوند که مشخصه رفتار و سازوکار شبه‌خازن‌های الکتروشیمیایی است. این قله‌های فارادیک به تبدیل الکتروشیمیایی و برگشت‌پذیر هیدروکسید نیکل به اکسی‌هیدروکسید نیکل مطابق واکنش (۴) مربوط می‌شوند [۳۳ و ۳۴]:



شکل ۵. منحنی ولتامتری چرخه‌ای الکتروکود Ni(OH)₂ در نرخ روبش

۱۰ mV s⁻¹

³ Voltage Plateau

⁴ Rate Capability

¹ Morphology

² Cyclic Voltammetry

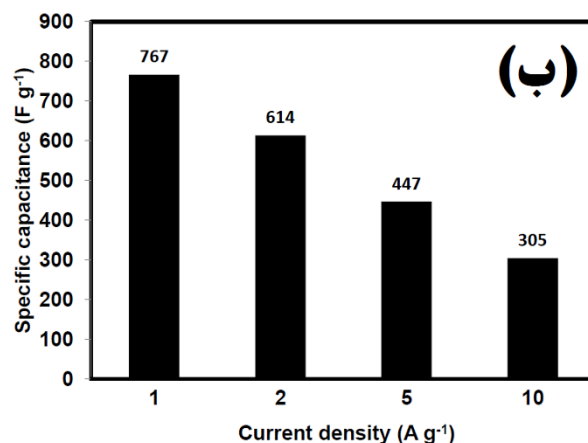
رسوب‌نشانی شیمیایی لایه‌به‌لایه و بدون استفاده از چسب‌های نارسانا بر روی جمع‌کننده جریان فوم نیکل پوشش‌دهی شد و مشخصه‌یابی ساختاری و ریخت‌شناسی و همچنین عملکرد ذخیره‌سازی انرژی الکتروود تهیه شده به‌دقت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج، نشان‌دهنده رسوب موفقیت‌آمیز فاز بتای هیدروکسید نیکل با ساختاری متخلخل و سه‌بعدی متشکل از نانورقه‌های درهم‌تنیده بود که ظرفیت ویژه بالای ۷۶۷ فاراد بر گرم را در نرخ جریان ۱ آمپر بر گرم نشان می‌دهد. همچنین، الکتروود تهیه شده پایداری چرخه‌ای خوب با ابقای ظرفیت ۹۰/۶ درصد را پس از ۱۰۰۰ چرخه شارژ و تخلیه ارائه داد. درنهایت، نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهند که روش ارائه شده برای تهیه الکتروود می‌تواند به‌صورت امیدوارکننده‌ای در ساخت سایر الکتروودهای ابرخازنی و باتری مورد استفاده قرار بگیرد.

۵- سپاسگزاری

از آقای مهندس محمدجواد شاهرخی شهرکی سپاسگزاری می‌شود.

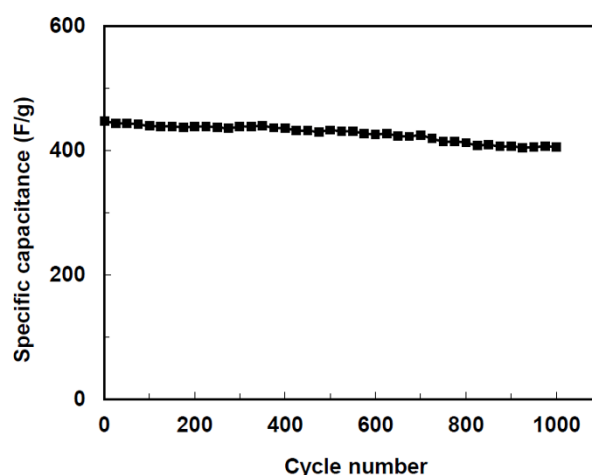
مراجع

- Kazazi, M., "High-performance electrode based on electrochemical polymerization of polypyrrole film on electrophoretically deposited CNTs conductive framework for supercapacitors", *Solid State Ionics*, Vol. 336, (2019), 80-86. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.03.021>
- Simon, P., Gogotsi, Y., "Materials for electrochemical capacitors", *Nature Materials*, Vol. 7, No. 11, (2008), 845-854. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>
- Zhu, Y. W., Murali, S., Stoller, M. D., Ganesh, K. J., Cai, W. W., Ferreira, P. J., Pirkle, A., Wallace, R. M., Cychosz, K. A., Thommes, M., Su, D., Stach, E. A., Ruoff, R. S., "Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene", *Science*, Vol. 332, No. 6037, (2011), 1537-1541. <https://doi.org/10.1126/science.1200770>
- Kazazi, M., "High-performance electrode based on electrochemical polymerization of polypyrrole film on electrophoretically deposited CNTs conductive framework for supercapacitors", *Solid State Ionics*, Vol. 336, (2019), 80-86. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.03.021>
- Zhang, K., Zhang, L. L., Zhao, X. S., Wu, J., "Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes", *Chemistry of Materials*, Vol. 22, No. 4, (2010), 1392-1401. <https://doi.org/10.1021/cm902876u>
- Frackowiak, E., Metenier, K., Bertagna, V., Beguin, F., "Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes", *Applied Physics Letters*, Vol. 77, (2000), 2421-2423. <https://doi.org/10.1063/1.1290146>
- Cottineau, T., Toupin, M., Delahaye, T., Brousse, T., Belanger, D., "Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, Vol. 82, (2006), 599-606. <https://doi.org/10.1007/s00339-005-3401-3>



شکل ۶. (الف) نمودارهای شارژ/تخلیه در جریانهای مختلف؛ (ب) روند تغییرات ظرفیت ویژه الکتروود در چگالی جریانهای مختلف

باتوجه به این‌که عملکرد چرخه‌ای^۱ الکتروودهای ذخیره‌کننده انرژی یک معیار کلیدی برای کاربردهای عملی آنها محسوب می‌شود، پایداری چرخه‌ای الکتروود بدون چسب هیدروکسید نیکل تهیه شده در نرخ شارژ/تخلیه ۵ آمپر بر گرم برای ۱۰۰۰ چرخه ارزیابی شد که نتایج در شکل (۷) نشان داده شده‌اند. طبق نتایج به‌دست آمده، الکتروود تهیه شده، ظرفیت ویژه ۴۰۵ فاراد بر گرم را پس از ۱۰۰۰ چرخه نشان می‌دهد که بیانگر ابقای ظرفیت بسیار خوب ۹۰/۶ درصد می‌باشد.



شکل ۷. نمودار پایداری چرخه‌ای الکتروود هیدروکسید نیکل در چگالی جریان ۵ A.g⁻¹

۴- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، هیدروکسید نیکل با یک روش جدید

¹ Cycle Performance

22. Xia, D., Chen, H., Jiang, J., Zhang, L., Zhao, Y., Guo, D., Yu, J., "Facilely synthesized a phase nickel-cobalt bimetallic hydroxides: Tuning the composition for high pseudocapacitance", *Electrochimica Acta*, Vol. 156, (2015), 108-114. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.018>
23. Klissurski, D. G., Uzunova, E. L., "Synthesis of nickel cobaltite spinel from coprecipitated nickel-cobalt hydroxide carbonate", *Chemistry of Materials*, Vol. 3, No. 6, (1991), 1060-1063. <https://doi.org/10.1021/cm00018a021>
24. Gupta, V., Gupta, S., Miura, N., "Electrochemically synthesized nanocrystalline spinel thin film for high performance supercapacitor", *Journal of Power Sources*, Vol. 195, No. 11, (2010), 3757-3760. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.059>
25. Nalage, S. R., Chougule, M. A., Sen, S., Joshi, P. B., Patil, V. B., "Sol-gel synthesis of nickel oxide thin films and their characterization", *Thin Solid Films*, Vol. 520, No. 15, (2012), 4835-4840. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.02.072>
26. Fan, J., Mi, H., Xu, Y., Gao, B., "In situ fabrication of Ni(OH)₂ nanofibers on polypyrrole-based carbon nanotubes for high-capacitance supercapacitors", *Materials Research Bulletin*, Vol. 48, No. 3, (2013), 1342-1345. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.12.040>
27. Hall, P. J., Mirzaei, M., Fletcher, S. I., Sillars, F. B., Rennie, A. J., Shitta-Bey, G. O., Wilson, G., Cruden, A., 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>
28. Liu, H. B., Xiang, L., Jin, Y., "Hydrothermal modification and characterization of Ni(OH)₂ with high discharge capability", *Crystal Growth & Design*, Vol. 6, No. 1, (2006), 283-286. <https://doi.org/10.1021/CG050119P>
29. Kazazi, M., "Facile preparation of nanoflake-structured nickel oxide/carbon nanotube composite films by electrophoretic deposition as binder-free electrodes for high-performance pseudocapacitors", *Current Applied Physics*, Vol. 17, No. 2, (2017), 240-248. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.11.028>
30. Tao, Y., Ruiyi, L., Tingting, Y., Zaijun, L., "Nickel/cobalt layered double hydroxide hollow microspheres hydrangea-like morphology for high-performance supercapacitors", *Electrochimica Acta*, Vol. 152, (2015), 530-537. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.149>
31. Yang, L., Zhu, J., Xiao, D., "Microemulsion-mediated hydrothermal synthesis of ZnSe and Fe-doped ZnSe quantum dots with different luminescence characteristics", *RSC Advances*, Vol. 2, No. 21, (2012), 8179-8188. <https://doi.org/10.1039/C2RA21401F>
32. Iyyappan, E., Wilson, P., Sheela, K., Ramya, R., "Role of triton X-100 and hydrothermal treatment on the morphological features of nanoporous hydroxyapatite nanorods", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 63, (2016), 554-562. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.02.076>
33. Karnath, P. V., Dixit, M., Indira, L., Shukla, A. K., Kumar, V. G., Munichandraiah, N., "Stabilized α-Ni(OH)₂ as electrode material for alkaline secondary cells", *The Electrochemical Society*, Vol. 141, No. 11, (1994), 2956-2959. <https://doi.org/10.1149/1.2059264>
34. Pei, L., Zhang, X., Zhang, L., Zhang, Y., Xu, Y., "Solvent influence on the morphology and supercapacitor performance of the nickel oxide", *Materials Letters*, Vol. 162, (2016), 238-241. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.10.029>
35. Farrokhi-Rad, M., Ghorbani, M., "Electrophoretic deposition of titania nanoparticles in different alcohols: Kinetics of deposition", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 94, No. 8, (2011), 2354-2361. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04401.x>
8. Yuan, C., Wu, H. B., Xie, Y., Lou, X. W. D., "Mixed transition-metal oxides: Design, synthesis, and energy-related applications", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 53, No. 6, (2014), 1488-1504. <https://doi.org/10.1002/anie.201303971>
9. Mazinani, B., Kazazi, M., Mobarhan, G., Shokouhimehr, M. R., "The combustion synthesis of Ag-doped MnCo₂O₄ nanoparticles for supercapacitor applications", *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, Vol. 71, (2019), 1499-1506. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03387-x>
10. 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, No. 3, (2019), 13-20. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/JAMT.2019.93225>
11. 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, No. 2, (2018), 27-31. <https://doi.org/10.30501/ACP.2018.91122>
12. Kazazi, M., Sedighi, A. R., Mokhtari, M. A., "Pseudocapacitive performance of electrodeposited porous Co₃O₄ film on electrophoretically modified graphite electrodes with carbon nanotubes", *Applied Surface Science*, Vol. 441, (2018), 251-257. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.054>
13. Zou, Y. Q., Wang, Y., "NiO nanosheets grown on graphene nanosheets as superior anode materials for Li-ion batteries", *Nanoscale*, Vol. 3, No. 6, (2011), 2615-2620. <https://doi.org/10.1039/c1nr10070j>
14. Yang, G. W., Xu, C. L., Li, H. L., "Electrodeposited nickel hydroxide on nickel foam with ultrahigh capacitance", *Chemical Communications*, Vol. 48, (2008), 6537-6539. <https://doi.org/10.1039/B815647F>
15. Li, B. J., Ai, M., Xu, Z., "Mesoporous β-Ni(OH)₂ synthesis and enhanced electrochemical performance", *Chemical Communications*, Vol. 46, No. 34, (2010), 6267-6269. <https://doi.org/10.1039/C0CC00155D>
16. Xie, L., Hao, J. G., Chen, H. Q., Li, Z. X., Ge, S. Y., Mi, Y., Yang, K., Lu, K. Q., "Recent advances of nickel hydroxide-based cocatalysts in heterogeneous photocatalysis", *Catalysis Communications*, Vol. 162, (2022), 106371. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2021.106371>
17. Chakraborty, S., Offen-Polak, I., Burshtein, T. Y., Farber, E. M., Kornblum, L., Eisenberg, D., "Urea oxidation electrocatalysis on nickel hydroxide: The role of disorder", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 25, No. 1, (2021), 159-171. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04744-6>
18. Ash, B., Nalajala, V. S., Popuri, A. K., Subbaiah, T., Minakshi, M., "Perspectives on nickel hydroxide electrodes suitable for rechargeable batteries: Electrolytic vs. chemical synthesis routes", *Nanomaterials (Basel)*, Vol. 10, No. 9, (2020), 1878. <https://doi.org/10.3390/nano10091878>
19. Canevari, T. C., Cincotto, F. H., Landers, R., Machado, S. A. S., "Synthesis and characterization of α-nickel (II) hydroxide particles on organic-inorganic matrix and its application in a sensitive electrochemical sensor for vitamin D determination", *Electrochimica Acta*, Vol. 147, (2014), 688-695. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.012>
20. Xu, L., Ding, Y. S., Chen, C. H., Zhao, L., Rimkus, C., Joesten, R., Suib, S. L., "3D flowerlike α-nickel hydroxide with enhanced electrochemical activity synthesized by microwave-assisted hydrothermal method", *Chemistry of Materials*, Vol. 20, No. 1, (2008), 308-316. <https://doi.org/10.1021/cm702207w>
21. Szytula, A., Murasik, A., Baland, M., "Neutron diffraction study of Ni(OH)₂", *Physica Status Solidi B*, Vol. 43, No. 1, (1971), 125-128. <https://doi.org/10.1002/psb.2220430113>