



Original Research Article - Extended Abstract

Electrochemical Deposition of Nanostructured Nickel Molybdate on Nickel Foam as a Supercapacitor Electrode

Mahdi Kazazi ^{1*}, Akram Ganji Ghelyji ²

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

² Master, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Malayer, Malayer, Hamedan, Iran.

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

Paper History:

Received: 2024-03-06

Revised: 2024-04-27

Accepted: 2024-08-03

Keywords:

Supercapacitor,
Binder Free Electrode,
Nickel Molybdate,
Electrochemical Deposition

Abstract: Nanostructured nickel molybdate (NiMoO₄), used as a supercapacitor electroactive material, was grown through a two-step process including cathodic galvanostatic electrochemical deposition on a nickel foam (NF) current collector followed by calcination heat treatment. The structure and surface morphology of the resulting nickel molybdate electrode were evaluated using X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), nitrogen adsorption and desorption measurements, and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). Additionally, the supercapacitor performance of the nickel molybdate electrode was investigated using Cyclic Voltammetry (CV), Galvanostatic Charge-Discharge (GCD), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), and cycle stability measurements. In summary, the prepared binder-free nickel molybdate electrode demonstrated good electrochemical performance, including a high specific capacitance of 676 F g⁻¹ at a current density of 1 A g⁻¹, high rate capability (45% capacity retention with a 10-fold increase in the discharge current rate), and excellent cyclic stability (89.1% capacity retention after 2000 cycles at 5 A g⁻¹).



<https://doi.org/10.30501/JAMT.2024.447202.1296>

URL: https://www.jamt.ir/article_202384.html

1. INTRODUCTION

Based on the energy storage mechanism, supercapacitors can be classified into two different categories: (1) Electrochemical Double Layer capacitors (EDCL) and (2) Pseudocapacitors. Hybrid systems that combine faradic and non-faradic processes for charge storage have been notably developed. In EDCLs, the electrostatic charge accumulation and release mechanisms are formed based on nanoscale charge separation at the interface between the electrode and electrolyte. Pseudo-capacitors, or redox supercapacitors, however, have a Faradaic charge storage mechanism based on fast and reversible electrochemical surface reactions (Faryabi & Kazazi, 2019).

While double layer supercapacitors use carbon materials with a high specific surface area as the active materials, pseudo-capacitors use conductive polymers such as polyaniline, polypyrrole, polythiophene or metal oxides such as NiO, MnO₂, Co₃O₄, MoO₃, etc. as the electroactive materials (Jiang et al., 2018).

According to the reports, binary metal oxides exhibited better electrochemical performance than single metal oxides due to the synergistic effect and combined capacitance contribution of their individual components. Among the binary metal oxides, nanostructured nickel molybdate (NiMoO₄) has attracted extensive research attention during the last decade for its wide applications in the fields of energy storage, energy conversion, and catalysis (Peng et al.,

2015).

In the current research, an efficient method was employed to produce binder-free nickel molybdate electrode that incorporates the electrochemical deposition of active materials on the surface of the nickel foam current collector, followed by subsequent heat treatment. The obtained electrode was meticulously evaluated in terms of its structure, morphology, and energy storage properties.

2. MATERIALS AND METHODS

The galvanostatic cathodic electrochemical deposition in two-electrode cell was used to prepare nickel molybdate electrode. The electrolyte composition was an aqueous solution with the concentration of 0.1 M ammonium acetate, 0.1 M ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), 0.1 M sodium molybdate, and 0.1 M nickel nitrate at 80 °C. The initial pH of the prepared solution was about 4.5, which increased to 8 by adding some ammonia solution. After preparing the electrolyte, the galvanostatic deposition process was employed using acid-washed nickel foam as the cathode (negative electrode) and a sheet with a high area of 316L stainless steel as the anode (positive electrode). The used current density was measured as 20 mA/cm². Finally, the prepared electrode was calcined at 450 °C for 3 hours to obtain the NiMoO₄ electrode.

The structural and chemical characterization of the prepared electrode was conducted using XRD and FTIR,

Please cite this article as: Kazazi, M. & Ganji Ghelyji, A. (2024) Electrochemical deposition of nanostructured nickel molybdate on nickel foam as a supercapacitor electrode, *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 13, No. 2, 10-21. [in Persian]. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2024.447202.1296>.

2783-0829/© 2024 The Author(s). Published by MERC.

This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>)



respectively. The specific surface area and total pore volume of the electrode material were measured using nitrogen adsorption/desorption based on Brunauer–Emmett–Teller (BET) method. The surface morphology of the as-prepared electrode was evaluated by FESEM. Further, the supercapacitive performance of the prepared electrode was evaluated in a three-electrode cell containing 2M KOH aqueous electrolyte using cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge, electrochemical impedance spectroscopy, and cycle stability measurements.

RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of nickel hydroxide electrode

Figure 1 shows the X-ray diffraction pattern of the NiMoO₄ electrode. As demonstrated in this figure, aside from the peaks related to pure nickel, the other peaks are attributed to the monoclinic structure of NiMoO₄ with space group C2/m (JCPDS number: 0361-86). The relatively broad peaks indicate the relatively weak crystallinity and small size of the crystals of the nickel molybdate nanoparticles. Of note, according to the given pattern, the obtained coating corresponds to α -NiMoO₄ single phase [\(Jothi & Shanthi, 2015\)](#).

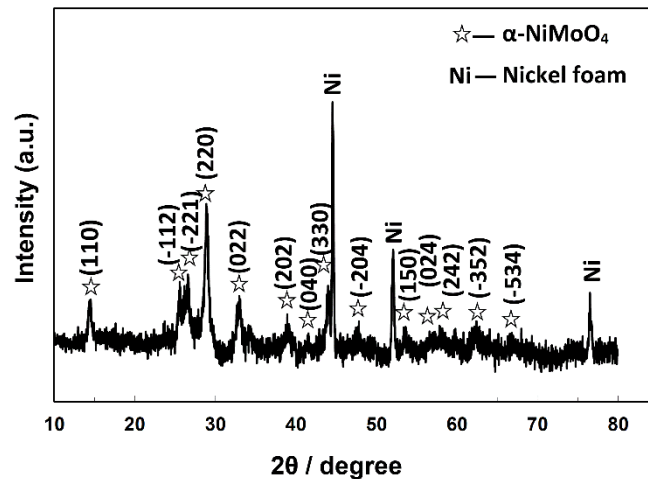


Figure 1. XRD patterns of the bare nickel foam and nickel molybdate electrode.

FESEM images of pure nickel foam and nickel molybdate electrode at different magnifications are shown in Figure 2. The nickel foam is characterized by a regular porous structure, facilitating the easy penetration of electrolyte ions into the electrode structure. The low magnification FESEM image of the prepared electrode reveals a uniform coating of nickel

molybdate has been obtained. At higher magnifications, the pure nickel molybdate coating consists of spheres composed of very small nano-particles. These tiny particles provide a high specific surface area, facilitating electrochemical reactions.

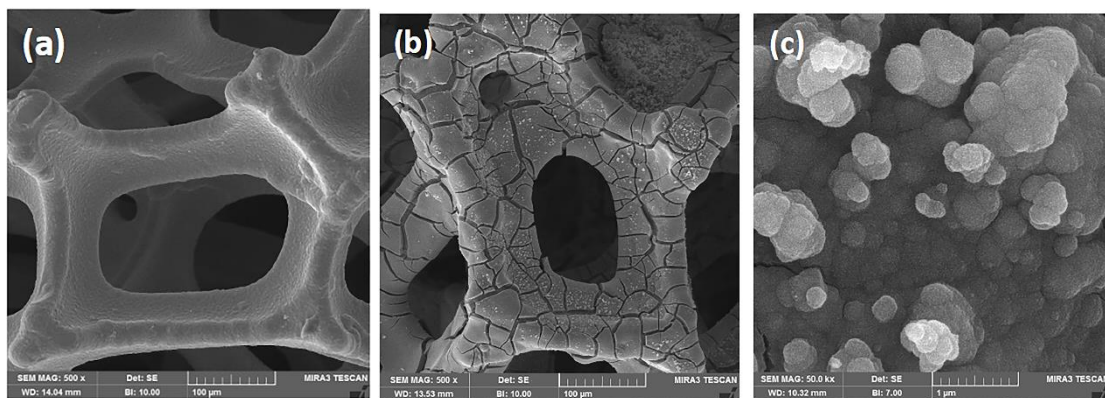


Figure 2. FESEM images of the (a) bare nickel foam and (b,c) NiMoO₄ electrode.

3.2. Electrochemical performance of nickel hydroxide electrode

Fig. 3(a) shows the Cyclic Voltammetry (CV) curve of the nickel molybdate electrode at a different scanning rate of 10 mV s⁻¹. As observed, the CV curve displays oxidation and reduction peaks attributed to faradic oxidation-reduction (redox) reactions, indicating a pseudocapacitive mechanism. These strong redox peaks are attributed to the reversible faradic reaction of

Ni(II)/Ni(III) conversion. The faradic reactions of the nickel molybdate active material in alkaline electrolytes are as follows [\(Wu et al., 2015\)](#):

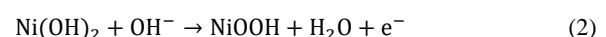


Fig. 3(b) shows the Galvanostatic Charge-Discharge (GCD) curves of NiMoO₄ electrode at different current

densities ranging from 1 to 10 A g⁻¹. The curves exhibit a stable voltage plateau in both charging and discharging processes, corresponding to Ni(II)/Ni(III) faradic conversion. These stable voltage regions in the charge-discharge curves are characteristics of the pseudo-capacitive behavior of the electrodes. Based on the

obtained results, the prepared nickel molybdate electrode has a capacitance of 676 F g⁻¹ at a current density of 1 A g⁻¹. Additionally, an acceptable capacity retention of 45% was achieved with a 10-fold increase in the current density.

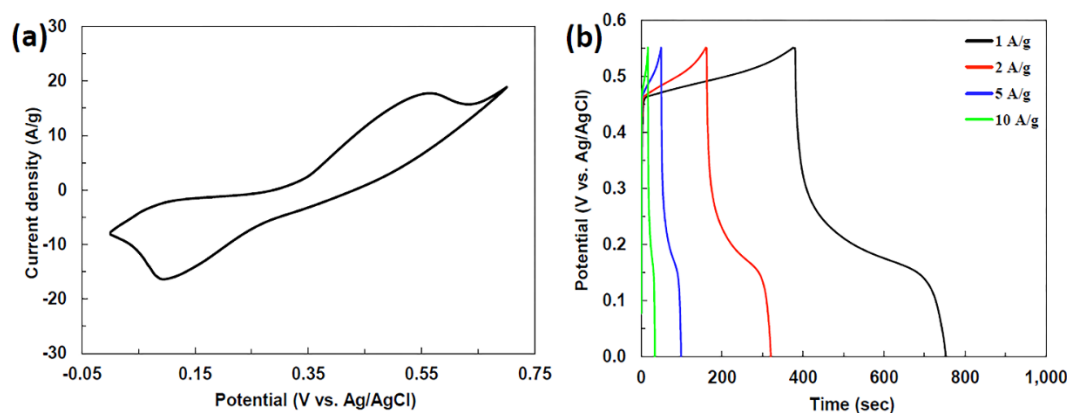


Figure 3. (a) CV curve of the NiMoO₄ electrode at 10 mV s⁻¹; (b) GCD curves of the NiMoO₄ electrode at various current rates.

3. CONCLUSION

In the present study, the binder-free nickel molybdate electrode was prepared with a relatively simple and efficient two-step process, which included electrochemical deposition of nickel molybdate nanoparticles and subsequent calcination heat treatment. The electrode was then evaluated in terms of its structure, morphology, and supercapacitance. The results indicated the successful deposition of nickel molybdate with nanometer-sized and high specific surface area, making it suitable for supercapacitor applications. The prepared electrode was characterized by a high specific capacity of 676 F g⁻¹ at a current density of 1 A g⁻¹, high rate capability (45% capacitance retention with a 10-fold increase in the discharge current), and excellent cyclic stability (89.1% capacitance retention after 2000 cycles at 5 A g⁻¹).

4. ACKNOWLEDGEMENT

We gratefully appreciate Mr. Seyyed Mostafa Mirshahvalad at the central laboratory of Malayer University.

REFERENCES

1. Faryabi, M., Kazazi, M., (2019). Electrochemical Deposition of Manganese Hexacyanoferrate Nanoparticles on a Graphite Substrate for Supercapacitor Application, *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 8, 13-20 [In Persian]. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2019.93225>.
2. Jiang, Q., Kurra, N., Alhabeb, M., Gogotsi, Y., Alshareef, H.N., (2018). All pseudocapacitive MXene-RuO₂ asymmetric supercapacitors, *Advanced Energy Materials*, Vol. 8, 1703043. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703043>.
3. Peng, S., Li, L., Wu, H.B., Madhavi, S., Lou, X.W. (2015). Controlled growth of NiMoO₄ nanosheet and nanorod arrays on various conductive substrates as advanced electrodes for asymmetric supercapacitors, *Advanced Energy Materials*, Vol. 5, 1401172. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401172>.
4. Jothi, T.R., Shanthi, K. (2015). Synthesis and Characterization of α-NiMoO₄ Nanorods for Supercapacitor Application", *Chemistry – A European Journal*, Vol. 2015, 3694-3699. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500410>.
5. Wu, M.S., Lyu, L.J., Syu, J.H. (2015). Copper and nickel hexacyanoferrate nanostructures with graphene-coated 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>.



مقاله کامل پژوهشی

رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی نیکل مولیبدات نانوساختار بر روی فوم نیکل به‌عنوان الکتروُد ابرخازنی

مهدی کزازی^{۱*}، اکرم گنجی قلیجی^۲

^۱دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر، همدان، ایران
^۲کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر، همدان، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۱۲/۱۶

بازنگری: ۱۴۰۳/۰۲/۰۸

پذیرش قطعی: ۱۴۰۳/۰۵/۱۳

کلیدواژه‌ها:

ابرخازن،

الکتروُد بدون چسب،

نیکل مولیبدات،

رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی

چکیده نیکل مولیبدات نانوساختار به‌عنوان یک ماده‌ی الکتروفعال ابرخازنی با استفاده از فرایندی دومرحله‌ای شامل رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی جریان ثابت کاتدی و عملیات حرارتی کلسیناسیون بر روی جمع‌کننده‌ی جریان فوم نیکل رشد داده شد. ساختار و ریخت‌شناسی سطحی الکتروُد تهیه‌شده با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، آزمون جذب و واجذب نیتروژن و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) ارزیابی شد. همچنین، عملکرد ابرخازنی الکتروُد تهیه‌شده با استفاده از آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV)، شارژ - تخلیه جریان ثابت (GCD)، طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و چرخه‌پذیری بررسی شد. به‌طور خلاصه، الکتروُد نیکل مولیبدات بدون چسب تهیه‌شده عملکرد الکتروشیمیایی خوبی را نشان داد که شامل ظرفیت ویژه‌ی بالای 676 F g^{-1} در چگالی جریان 1 A g^{-1} ، قابلیت جریان‌دهی بالا (۴۵ درصد ابقای ظرفیت با افزایش ۱۰ برابری در جریان تخلیه) و پایداری چرخه‌ای عالی (۸۹/۱ درصد حفظ ظرفیت خازنی پس از ۲۰۰۰ چرخه در 5 A g^{-1}) است.



<https://doi.org/10.30501/JAMT.2024.447202.1296>

URL: https://www.jamt.ir/article_202384.html

۱- مقدمه

سرب و باتری‌های لیتیوم یونی اشاره دارد. علاوه بر باتری‌های سنتی، خازن‌های الکتروشیمیایی و پیل‌های سوختی نیز به‌دلیل مزایایی مانند قابلیت شارژ سریع، عمر چرخه‌ی طولانی، عملکرد توان بالا و هزینه‌های نگهداری پایین کاربردی گسترده دارند ([Kazazi, 2017](#); [Zhao et al., 2021](#); [Simon & Gogotsi, 2008](#)).

بر اساس سازوکار ذخیره‌سازی انرژی، ابرخازن‌ها را می‌توان به دو دسته‌ی مختلف طبقه‌بندی کرد: (۱) خازن‌های لایه‌ی دوگانه‌ی الکتروشیمیایی (EDCL) و (۲) شبه‌خازن‌ها. علاوه‌براین، سیستم‌های هیبریدی توسعه یافته‌اند تا فرایند فارادیک و غیرفارادیک را برای ذخیره‌ی بار ترکیب کنند. در

تقاضای انرژی و نیرو به‌دلیل توسعه سریع جهان سال‌به‌سال در حال افزایش است. یکی از چالش‌های اصلی این قرن ذخیره انرژی است. بنابراین، مهم است که سیستم‌های جدید ذخیره‌سازی انرژی سازگار با محیط زیست و کم‌هزینه در پاسخ به نگرانی‌های بوم‌شناختی جامعه‌ی مدرن پدید آیند. فناوری ذخیره‌سازی انرژی را می‌توان در دو دسته‌ی ذخیره‌سازی فیزیکی و ذخیره‌سازی شیمیایی طبقه‌بندی کرد. روش‌های اصلی ذخیره‌سازی فیزیکی ذخیره‌سازی پمپی، ذخیره‌سازی انرژی هوای فشرده و ذخیره‌سازی انرژی چرخ طیار است. ذخیره‌ی انرژی شیمیایی عمدتاً به باتری‌هایی مانند باتری‌های اسیدی

*عهده‌دار مکاتبات: مهدی کزازی

نشانی: ایران، همدان، ملایر، دانشگاه ملایر، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی

پيام‌نگار: m_kazazi@malayeru.ac.ir; mahdi.kazazi@gmail.com

در طول دهه‌ی گذشته توجه تحقیقاتی گسترده‌ای را برای استفاده در عرصه‌ی ذخیره‌ی انرژی، تبدیل انرژی و کاتالیزور به خود جلب کرده است. Ni^{2+} کاتیون موجود در ترکیب یونی $NiMoO_4$ و یون مولیبدات (MoO_4^{2-}) آنیون است. هر ماده‌ای که دارای اکسوآنئون مولیبدن در بالاترین حالت اکسیداسیون آن، ۶، باشد، به‌عنوان مولیبدات شناخته می‌شود. از نظر صنعتی، ترکیبات مولیبدات به‌عنوان کاتالیزور، بازدارنده‌ی خوردگی، داروی تشعشعی، ابرخازن و بسیاری دیگر از مواد شیمیایی مهم در کاربردهای تخصصی مانند تثبیت نیتروژن و کالریمتری مشهور هستند ([Nti et al., 2018](#); [Li et al., 2019](#)).

ظرفیت تئوری ویژه‌ی $NiMoO_4$ خالص 2500 F g^{-1} است. با این حال، ظرفیت عملی $NiMoO_4$ خالص، که از طریق آزمایش‌های الکتروشیمیایی به دست می‌آید، اغلب بسیار کمتر از مقدار نظری آن است و تا حد زیادی تابعی از ریزساختار مواد سنتز شده است ([Chen et al., 2016](#)).

$NiMoO_4$ عمدتاً در چهار شکل بلوری وجود دارد: در دمای پایین (کوچک‌تر از 600°C درجه‌ی سلسیوس)، $\alpha-NiMoO_4$ (مونوکلینیک با ثابت‌های شبکه‌ی $a = 0.005 \pm 10.469$, $b = 0.005 \pm 9.516$, $c = 0.005 \pm 7.143$ و گروه فضایی $C2/m$ ؛ اتم‌های مولیبدن در مکان‌های هشت‌وجهی قرار گرفته‌اند) پایدار است. در دماهای بالاتر (بیش از 600°C درجه‌ی سلسیوس)، $\beta-NiMoO_4$ (ایزومورف با $\alpha-NiMoO_4$ ، اما اتم‌های مولیبدن در یک موقعیت شبکه‌ی چهاروجهی قرار دارند) به دست می‌آید. $NiMoO_4(II)$ نوعی فشار بالا از ساختار نیکل مولیبدات با شبکه‌ی مونوکلینیک است. ثابت‌های شبکه‌ی این ساختار به صورت $a = 0.005 \pm 4.65591$, $b = 0.005 \pm 5.6808$, $c = 0.005 \pm 4.91126$ Å و گروه فضایی $P2/c$ هستند. در برخی منابع، به نوعی نیکل مولیبدات به صورت $\omega-NiMoO_4$ اشاره شده است. همچنین، شکلی هیدراته از ترکیب نیکل مولیبدات به صورت $NiMoO_4 \cdot nH_2O$ وجود دارد (ساختار تری‌کلینیک با ثابت‌های شبکه‌ی $a = 6.7791 \pm 0.005$, $b = 6.8900 \pm 0.005$, $c = 9.2486 \pm 0.005$ Å) ([Peng et al., 2015](#)).

نیکل مولیبدات به روش‌های بسیار متنوعی از جمله هیدروترمال، سل ژل، مایکروویو، الکتروریسی و رسوب شیمیایی یا فیزیکی از فاز بخار تهیه شده است. با این حال، سنتز الکتروشیمیایی این ماده‌ی فعال به‌ندرت در دسترس است. گفتنی

EDCLها، سازوکار تجمع و رهاسازی بار الکترواستاتیک بر اساس جداسازی بار در مقیاس نانو در فصل مشترک الکتروشیمیایی بین الکتروود و الکتروولیت شکل می‌گیرد. با توجه به اینکه سازوکار ذخیره‌سازی بار در EDCLها فرایندی غیرفاراادایک است، هیچ واکنش شیمیایی / الکتروشیمیایی رخ نمی‌دهد و، در نتیجه‌ی اجرای چنین فرایندی، تورم مواد فعال، که در باتری‌های معمولی در هنگام شارژ و تخلیه ایجاد می‌شود، از بین می‌رود. این در حالی است که شبه‌خازن‌ها یا ابرخازن‌های اکسایش / احیا دارای سازوکار ذخیره‌ی بار فاراادایی بر اساس واکنش‌های سطحی سریع و برگشت‌پذیر الکتروشیمیایی هستند. در مقایسه با ظرفیت EDLCها، ظرفیت شبه‌خازن‌ها ۱۰ تا ۱۰۰ برابر بیشتر است؛ زیرا یون‌های الکتروولیت، به‌جای تشکیل لایه‌ای دوگانه روی سطح الکتروود، در ماده‌ی الکتروود نفوذ می‌کنند. از سوی دیگر، عملکرد توان شبه‌خازن‌ها معمولاً کمتر از EDCLها است؛ زیرا شامل فرایندهای فاراادایی کندتر است ([Jeanmairet et al., 2022](#); [Xu et al., 2022](#); [Shao et al., 2020](#)).

درحالی‌که مواد فعال مورد استفاده در ابرخازن‌های لایه‌ی دوگانه شامل انواع مواد کربنی با مساحت سطح ویژه‌ی بالا هستند، شبه‌خازن‌ها از پلیمرهای رسانا نظیر پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول، پلی‌تیوفن یا اکسیدهای فلزی نظیر MnO_2 ، NiO ، Co_3O_4 و MoO_3 به‌عنوان ماده‌ی الکتروفعال بهره می‌برند. برای اینکه اکسیدهای فلزی حداکثر عملکرد را به‌عنوان الکتروودهای ابرخازن ارائه دهند، باید الزامات خاصی داشته باشند که شامل موارد زیر است ([Yin et al., 2019](#); [Xiong et al., 2015](#); [Jiang et al., 2018](#)):

۱. هدایت بالا؛

۲. حالت‌های اکسیداسیون متغیر در پنجره‌ی پتانسیل انتخابی؛

۳. ساختار متخلخل برای نفوذ راحت‌تر یون‌های الکتروولیت.

در سال‌های اخیر، اکسیدهای فلزی دوتایی مانند $NiCo_2O_4$ ، $NiCo_2O_4$ ، $CoMoO_4$ ، $NiMoO_4$ ، $CoFe_2O_4$ ، $ZnCo_2O_4$ ، $MnMoO_4$ ، $FeMoO_4$ و $Ag_6Mo_{10}O_{33}$ به‌عنوان مواد الکتروودی برای ابرخازن‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. گزارش شده است که اکسیدهای فلزی دوتایی می‌توانند عملکرد الکتروشیمیایی بهتری از اکسیدهای فلزی واحد به‌دلیل اثر هم‌افزایی و سهم خازنی ترکیبی اجزای جداگانه‌شان از خود نشان دهند. از بین اکسیدهای فلزی دوتایی، نیکل مولیبدات نانساختار ($NiMoO_4$)

اسیدشویی شده به‌عنوان کاتد (قطب منفی) و یک ورق با مساحت بالا از فولاد زنگ‌نزن گرید ۳۱۶L به‌عنوان آند (قطب مثبت) با استفاده از محلول تهیه‌شده به‌عنوان الکترولیت در دمای ۸۰ درجه‌ی سلسیوس انجام شد. چگالی جریان پوشش‌دهی نهایی مورد استفاده 20 mA/cm^2 بود. فاصله‌ی آند و کاتد در کلیه‌ی آزمایش‌های ثابت نگه داشته شدند که حدود ۳ سانتی‌متر بود. همچنین، در حین فرایند پوشش‌دهی، حمام الکترولیت توسط هم‌زن مغناطیسی هم زده می‌شد که این کار برای یکنواخت باقی ماندن دما و غلظت حمام در سطح الکترودها و حذف پلاریزاسیون غلظتی انجام می‌شد. پس از اتمام مرحله‌ی پوشش‌دهی الکتروشیمیایی، الکترودها فوم نیکل از درون محلول خارج و آب مقطر شست‌وشو داده شد و سپس در درون آن خشک شد. در نهایت، الکترودها تهیه‌شده در دمای ۴۵۰ درجه‌ی سلسیوس به‌مدت ۳ ساعت کلسینه شد تا الکترودها NiMoO_4 حاصل شود.

۲-۲- مشخصه‌یابی الکترودها نیکل مولیبدات

بررسی ساختار بلوری و تعیین فاز پوشش به‌دست‌آمده با استفاده از پراش پرتو ایکس^۱ (XRD)، مدل Unisantix XMD-300 و با زاویه‌ی روبشی 2θ از ۱۰ تا ۸۰ درجه انجام شد. ساختار شیمیایی ماده‌ی فعال نیکل مولیبدات با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^۲ (FTIR) ساخت شرکت BRUKER بررسی شد. برای به دست آوردن مساحت سطح ویژه و حجم ویژه‌ی تخلخل‌ها در ماده‌ی فعال پوشش‌داده‌شده، از آزمون جذب/وا جذب نیتروژن در دمای ۱۹۶- درجه‌ی سلسیوس استفاده شد. همچنین، ریخت‌شناسی سطحی الکترودها تهیه‌شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۳ (FE-SEM) مدل MIRA3 TESCAN-XMU ارزیابی شد. از آنالیز عنصری (EDS) و نقشه‌ی آنالیز عنصری نیز برای بررسی عناصر موجود در ماده‌ی فعال و بررسی توزیع آن‌ها استفاده شد.

۲-۳- بررسی الکتروشیمیایی الکترودها

به‌منظور بررسی‌های الکتروشیمیایی و خواص ابرخازنی الکترودها تهیه‌شده از سیستم سه‌الکترودی و دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات Autolab استفاده شد. آزمون‌های

است که در روش‌های سنتزی که در نهایت پودر ماده‌ی فعال حاصل می‌شود پودر به‌دست‌آمده باید با یک چسب مانند پلی‌وینیل دن فلوراید (PVDF) ترکیب و بر روی جمع‌کننده‌ی جریان چسبانده شود. چسب‌های مورد استفاده اغلب عایق الکتریسته هستند و سبب افزایش مقاومت داخلی الکترودها می‌شوند (Peng et al., 2015; Borhani et al., 2016).

در تحقیق حاضر، از روشی کارآمد برای ساخت الکترودهای بدون چسب نیکل مولیبدات استفاده شده است که شامل رسوب الکتروشیمیایی ماده‌ی فعال بر سطح جمع‌کننده‌ی جریان فوم نیکل و عملیات حرارتی آن است. الکترودها به‌دست‌آمده از حیث ساختار، ریخت‌شناسی و خواص ذخیره‌سازی انرژی با دقت ارزیابی شد.

۲- روش تحقیق

همه‌ی مواد اولیه‌ی مورد استفاده دارای درجه‌ی آزمایشگاهی بوده و از شرکت مرک^۱ آلمان خریداری شده‌اند. همچنین، از آب دوبار تقطیر به‌عنوان حلال در تمام مراحل آزمایش استفاده شده است.

۲-۱- رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی نیکل مولیبدات

قبل از فرایند لایه‌نشانی، جمع‌کننده‌ی جریان فوم نیکل، به‌منظور زدودن آلودگی‌ها و لایه‌ی اکسیدی، اسیدشویی شد. بدین‌منظور، فوم نیکل به‌مدت ۳۰ دقیقه در محلول ۶ مولار HCl غوطه‌ور شد و سپس با آب مقطر و اتانول شست‌وشو داده شد. در نهایت، زیرلایه‌ی مورد نظر در خشک‌کن^۲ خشک شد.

در این تحقیق، از روش رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی جریان ثابت کاتدی در سل دوالکترودی برای تهیه‌ی الکترودها نیکل مولیبدات استفاده شده است. ترکیب الکترولیت نهایی مورد استفاده شامل محلول آبی با غلظت ۰/۱ مولار آمونیوم استات، ۰/۱ مولار اتیلن دی‌آمین تتراستیک اسید (EDTA)، ۰/۱ مولار مولیبدات سدیم و ۰/۱ مولار نیترات نیکل بود که این نمک‌ها به‌ترتیب در حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل می‌شدند. pH اولیه‌ی محلول تهیه‌شده حدود ۴/۵ بود که با افزودن مقداری آمونیاک به حدود ۸ افزایش یافت. پس از تهیه‌ی الکترولیت، فرایند لایه‌نشانی جریان ثابت با استفاده از فوم نیکل

1. Merck

2. Oven

3 X-ray diffraction

4. Fourier-transform infrared spectroscopy

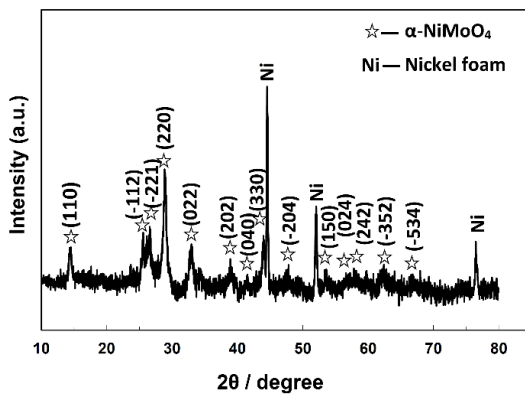
5. Field emission scanning electron microscopy

انجام شده شامل ولتامتری چرخه‌ای^۱ و شارژ - تخلیه^۲ جریان ثابت، طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی و آزمون چرخه‌پذیری بود. در سیستم سه‌الکترودی مورد استفاده از الکترود استاندارد نقره/ نقره کلرید (Ag/AgCl) و پلاتین به ترتیب به عنوان الکترود مرجع و کمکی بهره گرفته شد. همچنین، الکترود تهیه شده به عنوان الکترود کاری استفاده شد. الکترولیت مورد استفاده محلول آبی ۲ مولار هیدروکسید پتاسیم در دمای اتاق بود. آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای در نرخ‌های روبش پتانسیل ۱۰ تا ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در بازه‌ی پتانسیل ۰ تا ۰/۷ ولت در مقایسه با الکترود 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 الکترودهای ابرخازنی تهیه شده با استفاده از زمان تخلیه (Δt) (مطابق منحنی‌های تخلیه در آزمون شارژ - تخلیه) الکتروشیمیایی مطابق معادله‌ی ۱ به دست آمد.

ساختار مونوکلینیک NiMoO_4 با گروه فضایی C2/m (شماره کارت ۸۶-۰۳۶۱) نسبت داده می‌شوند. پیک‌های نسبتاً پهن به دست آمده نشان‌دهنده‌ی بلورینگی نسبتاً ضعیف و اندازه‌ی کوچک بلورک‌های نانوذرات نیکل مولیبدات است. شایان توجه است که، مطابق الگوی به دست آمده، پوشش حاصله مربوط به تک‌فاز $\alpha\text{-NiMoO}_4$ است که نشان می‌دهد ماده‌ی فعال سنتز شده در واقع فاز آلفای نیکل مولیبدات است (Jothi & Shanthi, 2015). به علاوه، اندازه‌ی بلورک‌های نمونه‌ی فعال سنتز شده با استفاده از رابطه‌ی شرر محاسبه شد (Parvizi & Kazazi, 2018):

$$d = (0.9 \times \lambda) / (w \times \cos \theta) \quad (2)$$

در این رابطه، d میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها است، λ طول موج Cu K α از پرتو ایکس (۰/۱۵۴ نانومتر) است، θ زاویه‌ی پراش براگ و w پهنای پیک در نصف شدت پیک به رادیان است. طبق محاسبات، با استفاده از پیک مربوط به صفحه‌ی (۲۲۰)، اندازه‌ی بلورک‌های نانوذرات نیکل مولیبدات برابر ۱۷/۸ نانومتر به دست آمد.



شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس الکترود نیکل مولیبدات

به منظور بررسی دقیق‌تر و اطمینان از صحت تشکیل فاز نیکل مولیبدات با فاز آلفا، پوشش ایجاد شده بر سطح الکترود، پس از عملیات کلسیناسیون، تراشیده شد و آزمون FTIR از پودرهای حاصله انجام شد. شکل ۲ طیف FTIR پودرهای تراشیده شده از الکترود نیکل مولیبدات را نشان می‌دهد. نوارهای موجود در حدود ۹۶۳ و 8۷۹ cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه Mo-O هستند. همچنین، می‌توان ارتعاش‌های پیچشی گروه Mo-O-Mo را در حدود 6۰۵ cm^{-1} مشاهده کرد. نوار تشکیل شده در حدود 6۰۵ cm^{-1}

در این رابطه، (C) ظرفیت ویژه خازن بر حسب فاراد بر گرم، (i) جریان تخلیه بر حسب آمپر، (m) وزن ماده‌ی فعال بر حسب میلی‌گرم و (ΔV) بازه‌ی پتانسیل بر حسب ولت است (Jothi & Shanthi, 2015).

اندازه‌گیری‌های امپدانس الکتروشیمیایی در بازه‌ی فرکانس ۱۰۰ kHz تا ۱۰۰ mHz با دامنه‌ی پتانسیل $\pm 10 \text{ mV}$ در سیستم سه‌الکترودی انجام شدند. داده‌های به دست آمده از اندازه‌گیری‌های امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از نرم‌افزار تحلیل داده‌های امپدانس ZSim ارزیابی و تحلیل شدند. آزمون چرخه‌پذیری برای ۲۰۰۰ چرخه و در چگالی جریان 5 A g^{-1} انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی الکترود هیدروکسید نیکل

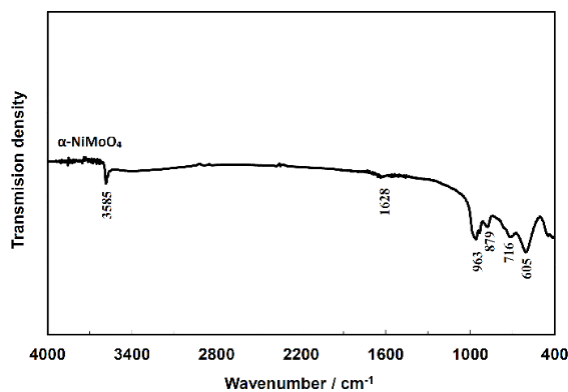
ساختار فازی لایه‌ی نازک پوشش داده شده بر سطح فوم نیکل با استفاده از پراش پرتو ایکس بررسی شد. شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس از سطح الکترود NiMoO_4 را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل ملاحظه می‌شود، صرف‌نظر از پیک‌های مربوط به نیکل خالص، سایر پیک‌های نشان داده شده به

روش BET محاسبه شدند و به ترتیب $0.28 \text{ cm}^3/\text{gr}$ و m^2/gr $71/2$ هستند که اعداد بزرگی برای یک پوشش سرامیکی به شمار می‌آیند. سطح بالای نانوذرات نیکل مولیبدات می‌تواند سبب بهبود نرخ جریان‌دهی و افزایش توان تحویل انرژی در الکتروود نیکل مولیبدات شود.

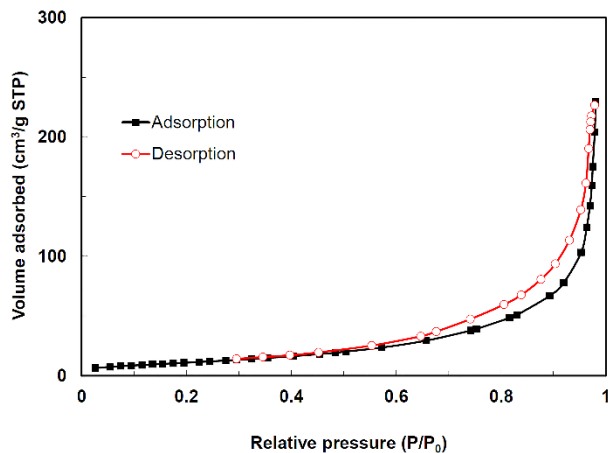
به منظور بررسی ریزساختاری الکتروود نیکل مولیبدات تهیه شده، بررسی‌های میکروسکوپی انجام شد. تصاویر FESEM از فوم نیکل خالص و الکتروود نیکل مولیبدات در بزرگ‌نمایی‌های مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که فوم نیکل دارای ساختاری متخلخل و منظم است که زمینه را برای ورود و خروج یون‌های الکتروولیت به بستر الکتروود مهیا می‌سازد. همچنین، در بزرگ‌نمایی پایین در الکتروود تهیه شده مشاهده می‌شود که یک پوشش یکنواخت از نیکل مولیبدات ایجاد شده است. در بزرگ‌نمایی‌های بالاتر مشاهده می‌شود که پوشش نیکل مولیبدات خالص از کره‌هایی تشکیل شده است که هرکدام از کره‌ها از ذرات بسیار ریزی تشکیل شده است. این ذرات ریز سطح ویژه بالایی را برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی تسلیم می‌کند که در تطابق با نتایج آزمون BET است.

۷۱۶ مربوط به ارتعاش Mo-O-Ni است. در نهایت، نوارهای تشکیل شده در حدود 3585 و 1628 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی گروه O-H مربوط می‌شوند. گفتنی است که نوارهای تشکیل شده در این زوایا نشان‌دهنده‌ی تشکیل فاز NiMoO_4 است (Moreno et al., 2010).

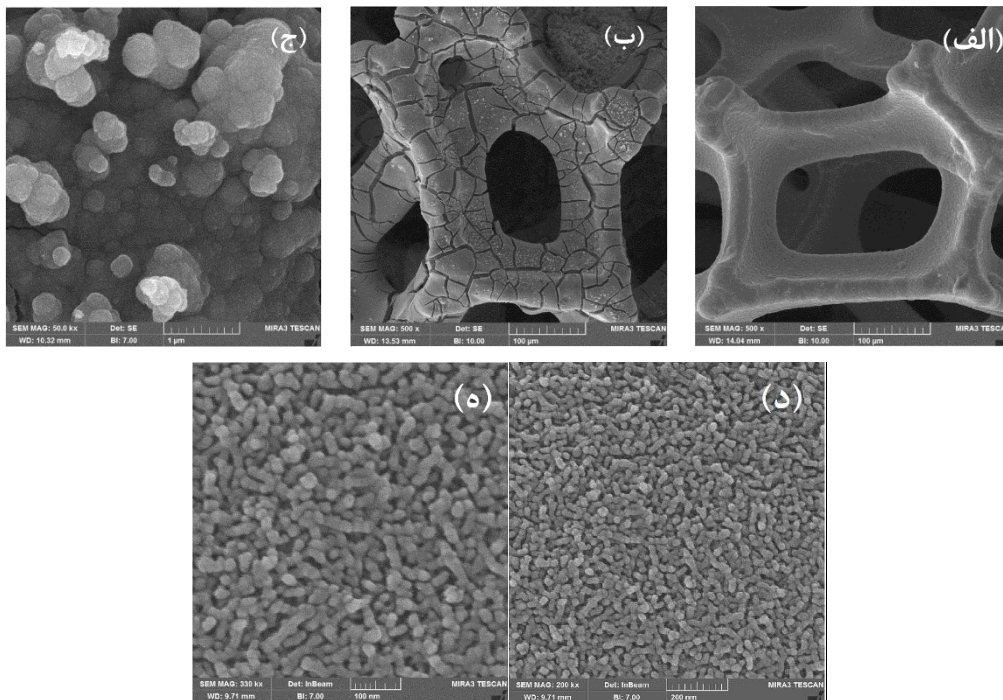
با توجه به اینکه مساحت سطح ویژه در دسترس و میزان تخلخل‌ها ارتباط مستقیمی با سینتیک انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی ذخیره‌سازی انرژی دارد که این مهم بر پارامتر نرخ جریان‌دهی الکتروودهای تهیه شده تأثیر بسزایی دارد، مساحت سطح ویژه و همچنین حجم ویژه کلی حفرات مواد فعال پوشش داده شده بر سطح الکتروود نیکل مولیبدات به روش BET اندازه‌گیری شد. شکل ۳ منحنی‌های هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن را برای ماده‌ی فعال نیکل مولیبدات نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، منحنی‌های جذب و واجذب نیتروژن دارای ایزوترم نوع IV با حلقه هیستریزس نوع H1 هستند که مشخصه مواد مزوپور است (Kazazi et al., 2017). مساحت سطح ویژه و حجم ویژه تخلخل‌ها با استفاده از منحنی‌های هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن و بر اساس



شکل ۲. طیف FTIR ماده‌ی فعال نیکل مولیبدات

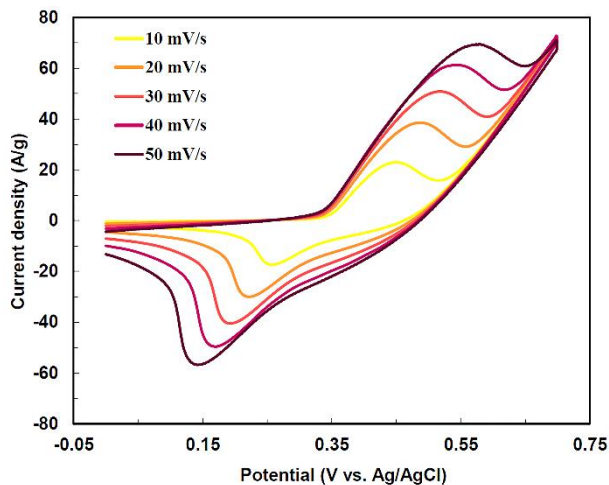


شکل ۳. منحنی هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن برای ماده‌ی فعال نیکل مولیبدات



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح (الف) فوم نیکل خالص و (ب- ه) الکترود نیکل مولیبدات در بزرگ‌نمایی‌های مختلف

می‌شود. با این حال، این جابه‌جایی در الکترودهای شبه‌خازنی مرسوم و برای این الکترود قابل قبول است.



شکل ۵. منحنی ولتامتری چرخه‌ای الکترود نیکل مولیبدات در نرخ‌های روبش مختلف

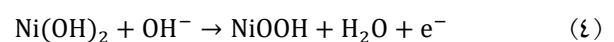
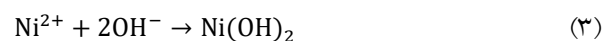
ظرفیت‌های ویژه الکترود بر اساس منحنی‌های CV در نرخ روبش‌های مختلف با استفاده از رابطه‌ی ۴ محاسبه شد که نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است:

$$C = \frac{\int_{E_1}^{E_2} i(E) dE}{mv(E_2 - E_1)} \quad (5)$$

در این رابطه، m جرم ماده‌ی فعال در الکترود، v نرخ روبش پتانسیل و $(E_2 - E_1)$ پنجره‌ی پتانسیل مورد استفاده در آزمون ولتامتری چرخه‌ای است. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، ظرفیت ویژه‌ی با افزایش نرخ روبش کاهش می‌یابد که

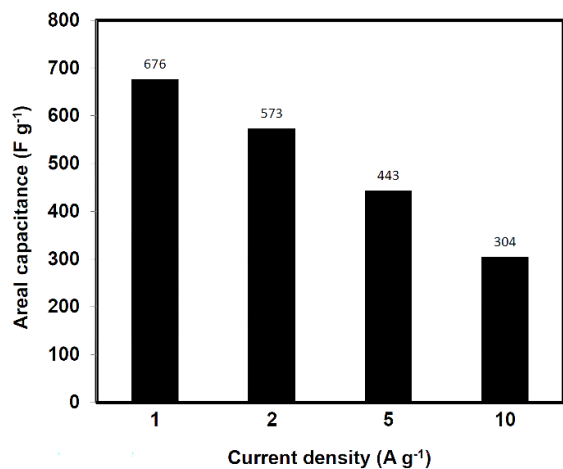
۳-۲- بررسی عملکرد ابرخازنی الکترود نیکل مولیبدات

از آزمون ولتامتری چرخه‌ای می‌توان برای ارزیابی میزان برگشت‌پذیری فرایندهای الکتروشیمیایی و سازوکار انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی استفاده کرد. شکل ۵ منحنی CV الکترود نیکل مولیبدات را در نرخ‌های روبش مختلف از ۱۰ تا 50 mVs^{-1} نشان می‌دهد. همان‌طور که به‌وضوح دیده می‌شود، منحنی CV دارای پیک‌های اکسایشی و کاهش‌ی است که این پیک‌ها به واکنش‌های فارادیک اکسایش - کاهش (ردوکس) نسبت داده می‌شوند و گواه این موضوع هستند که سازوکار ذخیره‌سازی بار الکترود از نوع شبه‌خازنی است. این پیک‌های اکسایش - کاهش قوی به واکنش فارادیک برگشت‌پذیر تبدیل Ni(II)/Ni(III) نسبت داده می‌شوند. به‌خوبی پذیرفته شده است که واکنش‌های فارادیک ماده‌ی فعال نیکل مولیبدات در الکترولیت‌های قلیایی مطابق زیر هستند (Wu et al., 2015).



همچنین، مشاهده می‌شود، با افزایش نرخ روبش پتانسیل، پیک‌های آندی به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر و پیک‌های کاتدی به سمت پتانسیل‌های منفی‌تر جابه‌جا می‌شوند که این امر به محدودیت در نرخ نفوذ یون به داخل ساختار الکترود مربوط

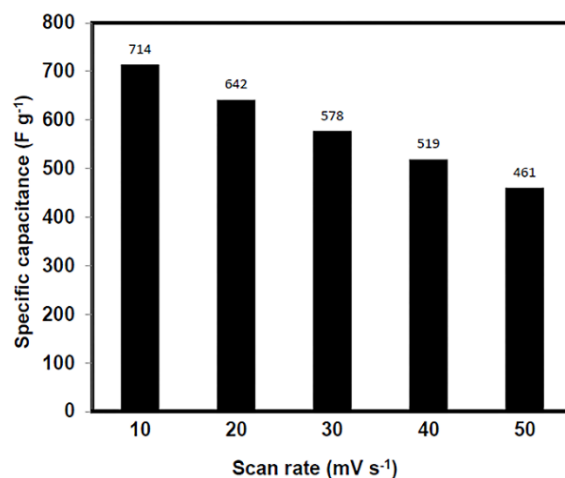
به دلیل محدودیت زمانی در فرایند نفوذ یون ها به داخل ساختار الکتروود اتفاق می افتد. با این حال، ابقای ظرفیت ۶۵ درصد با افزایش پنج برابری نرخ رویش پتانسیل دیده می شود که قابل قبول است.



شکل ۸. روند تغییرات ظرفیت ویژه الکتروود در چگالی جریان های مختلف

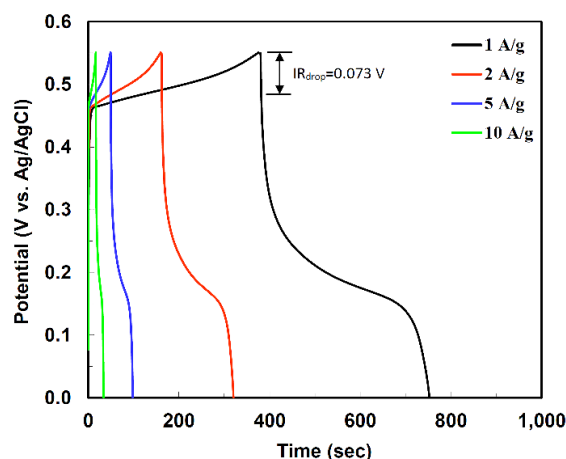
طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) تکنیکی قدرتمند برای بررسی دقیق ویژگی های سینتیکی الکتروودها از جمله انتقال بار و رفتار نفوذ در فصل مشترک الکتروود/ الکترولیت است. شکل ۹ نمودار نایکوئیست را برای الکتروودهای NiMoO₄ نشان می دهد که در پتانسیل مدار باز تعادلی در الکترولیت آبی ۲ مولار هیدروکسید پتاسیم اندازه گیری شده است. همان طور که نشان داده شده است، نمودارهای EIS از یک نیم دایره و یک خط مستقیم شیب دار به ترتیب در محدوده فرکانس های بالا تا متوسط و محدوده فرکانس های پایین تشکیل شده است. محل تقاطع طیف نایکوئیست در محور مقاومت حقیقی در فرکانس های بالا ترکیبی از مقاومت اهمی محلول و مقاومت داخلی الکتروود (R_s) است. نیم دایره ی مربوط به واکنش فارادیک ناشی از فرایند انتقال بار است و قطر آن به مقاومت انتقال بار (R_{ct}) الکتروود نسبت داده می شود. خط مستقیم مربوط به نفوذ یون هیدروکسید الکترولیت به داخل الکتروود و ناشی از امپدانس واربروگ (W) است (Zou et al., 2016). مدار معادل مورد استفاده برای تجزیه و تحلیل نمودارهای نایکوئیست با استفاده از برنامه ZSim در داخل شکل نشان داده شده است. مقادیر R_s و R_{ct} برای الکتروود به ترتیب برابر ۰/۵۱ و ۵/۱۴ اهم اندازه گیری شدند که

افزایش پنج برابری نرخ رویش پتانسیل دیده می شود که قابل قبول است.



شکل ۶. روند تغییرات ظرفیت ویژه الکتروود در مقایسه با نرخ رویش پتانسیل

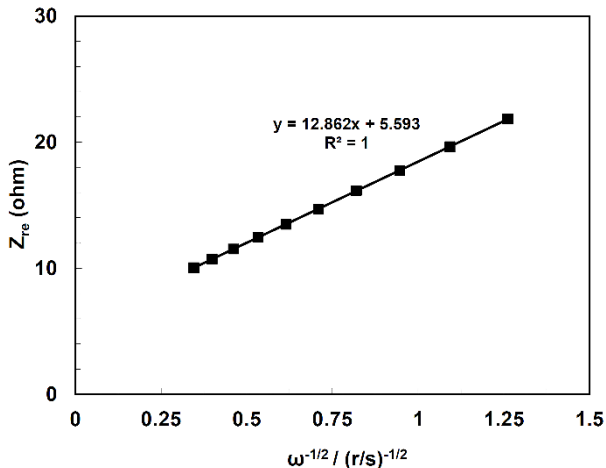
آزمون شارژ - تخلیه ی جریان ثابت (GCD) برای ارزیابی بیشتر عملکرد شبه خازنی الکتروود تهیه شده انجام شد. شکل ۷ منحنی های GCD الکتروود NiMoO₄ را در چگالی جریان های مختلف از ۱ تا ۱۰ A g⁻¹ نشان می دهد. مشاهده می شود که منحنی ها دارای یک ناحیه ی ولتاژ پایا در طول هر دو فرایند شارژ و تخلیه هستند که مربوط به تبدیل فارادیک Ni(II)/Ni(III) است. وجود این نواحی ولتاژ پایا در منحنی های شارژ - تخلیه مشخص رفتار شبه خازنی الکتروودها است.



شکل ۷. نمودارهای شارژ - تخلیه در جریان های ثابت مختلف

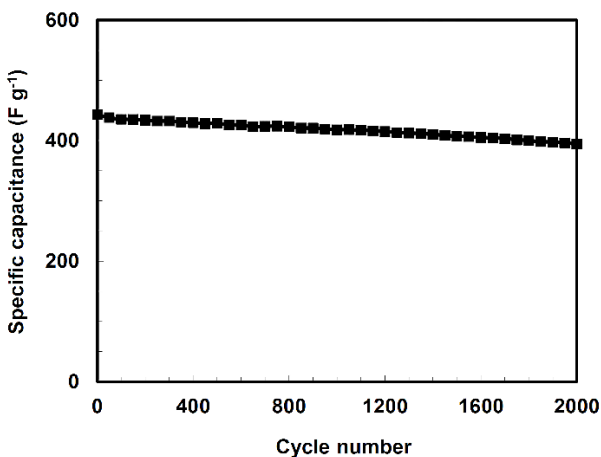
ظرفیت های ویژه الکتروود با استفاده از رابطه ی ۱ محاسبه شد و نتایج در شکل ۸ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، الکتروود بدون چسب نیکل مولیبدات دارای ظرفیت

زاویه‌ای ($\omega^{-1/2}$) در ناحیه‌ی فرکانس پایین برای هر دو الکتروود در شکل ۱۰ نشان داده شده است. ضریب نفوذ یون هیدروکسید در داخل الکتروود از شیب خط فیت شده (σ -w) در شکل ۱۰ و بر اساس رابطه‌ی (۶) برابر $1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ محاسبه شد.



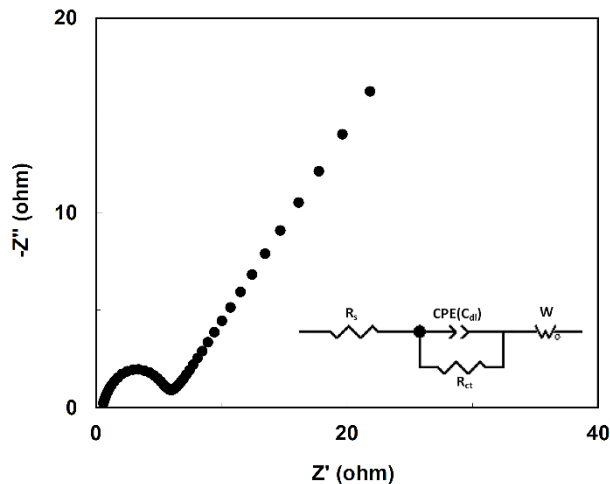
شکل ۱۰. رابطه‌ی بین Z_{re} و $\omega^{-1/2}$ در فرکانس‌های پایین برای الکتروود نیکل مولیبدات

پایداری چرخه‌ای طولانی‌مدت معیاری اساسی برای کاربردهای عملی الکتروود ابرخازنی است. به این منظور، عملکرد چرخه‌ای الکتروود NiMoO_4 از طریق اندازه‌گیری‌های متوالی آزمون شارژ - تخلیه جریان ثابت در چگالی جریان 5 A g^{-1} برای ۲۰۰۰ چرخه ارزیابی شد که نتایج در شکل ۱۱ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، الکتروود نیکل مولیبدات، پس از ۲۰۰۰ چرخه، ۸۹/۱ درصد ظرفیت چرخه‌ی اول را حفظ کرده است که نشان‌دهنده‌ی پایداری چرخه‌ای بسیار خوب الکتروود هیبریدی است.



شکل ۱۱. نمودار پایداری چرخه‌ای الکتروود نیکل مولیبدات در چگالی جریان 5 A g^{-1}

مقادیر پایینی است و نشان می‌دهد روش پیشنهادی در این تحقیق الکتروودی با مقاومت داخلی پایین و عملکرد مناسب را ایجاد می‌کند.



شکل ۹. طیف نایکوئیست الکتروود نیکل مولیبدات و مدار معادل مربوط مورد استفاده در تحلیل منحنی‌ها

به‌وضوح مشخص شده است که محدودیت در نرخ نفوذ یون‌های الکتروولیت به داخل ساختار الکتروود عامل محدودکننده‌ی عملکرد آن در توان‌ها و چگالی جریان‌های بالا محسوب می‌شود. از این‌رو، نرخ انتشار یون‌های الکتروولیت در درون ساختار الکتروود عاملی کلیدی در عملکرد توان بالای آن به شمار می‌رود. از نظر کمی، ضریب انتشار یون OH^- (DOH^-) در داخل ساختار الکتروود نیکل مولیبدات را می‌توان از خط واربرگ نفوذی متناظر آن با توجه به معادله‌ی زیر محاسبه کرد (Kazazi et al., 2014):

$$D_{\text{OH}^-} = 0.5 \left(\frac{RT}{An^2F^2\sigma_w C} \right)^2 \quad (6)$$

در این رابطه، R ثابت گازها است ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)، T دما (در این کار 298 K)، A مساحت سطح در معرض الکتروود، n تعداد الکترون‌ها در هر مولکول در حین فرایند جاسازی (در این کار برابر ۱)، F ثابت فارادی است (96500 C mol^{-1})، C غلظت یون‌های هیدروکسید در الکتروولیت و σ_w فاکتور واربرگ است که با قسمت حقیقی امپدانس (Z_{re}) در ناحیه‌ی خط واربرگ دارای رابطه‌ی زیر است:

$$Z_{re} = R_D + R_L + \sigma_w \omega^{-1/2} \quad (7)$$

نمودارهای خطی بین Z_{re} و ریشه‌ی مربع فرکانس‌های

۴- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، الکتروود نیکل مولیبدات بدون استفاده از چسب و با یک فرایند دومرحله‌ای نسبتاً ساده و کارآمد شامل رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی نانوذرات نیکل مولیبدات و عملیات حرارتی کلسیناسیون تهیه و از نظر ساختاری، ریخت‌شناختی و ابرخازنی ارزیابی شد. نتایج نشان‌دهنده‌ی رسوب موفقیت‌آمیز نیکل مولیبدات با اندازه‌ی نانومتری و مساحت سطح ویژه‌ی بالای آن است که برای کاربرد الکتروود ابرخازنی مفید است. الکتروود تهیه‌شده، با ظرفیت ویژه‌ی بالای 676 F g^{-1} در چگالی جریان 1 A g^{-1} ، قابلیت جریان‌دهی بالا (45 درصد ابقای ظرفیت با افزایش ده‌برابری در جریان تخلیه) و پایداری چرخه‌ای عالی ($89/1$ درصد حفظ ظرفیت خازنی پس از 2000 چرخه در 1 A g^{-1}) را ارائه کرد.

۵- سپاسگزاری

از آقای مهندس سیدمصطفی میرشاه‌ولد در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه ملایر سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

- Kazazi, M., Abdollahi, P., & Mirzaei-Moghadam, M. (2017). High surface area TiO₂ nanospheres as a high-rate anode material for aqueous aluminium-ion batteries. *Solid State Ionics*, 300, 32–37. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.028>
- Li, P., Ruan, C., Xu, J., & Xie, Y. (2019). A high-performance asymmetric supercapacitor electrode based on a three-dimensional ZnMoO₄/CoO nanohybrid on nickel foam. *Nanoscale*, 11(28), 13639–13649. <https://doi.org/10.1039/C9NR03784E>
- Moreno, B., Chinarro, E., Colomer, M. T., & Jurado, J. R. (2010). Combustion synthesis and electrical behavior of nanometric β -NiMoO₄. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(10), 4251–4257. <https://doi.org/10.1021/jp907870a>
- Nti, F., Anang, D. A., & Han, J. I. (2018). Facilely synthesized NiMoO₄/CoMoO₄ nanorods as electrode material for high performance supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 742, 342–350. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.289>
- Parvizi, P., & Kazazi, M. (2018). Binder-free copper hexacyanoferrate electrode prepared by pulse galvanostatic electrochemical deposition for aqueous-based Al-ion batteries. *Advanced Ceramics Progress (ACERP)*, 4(2), 27-31. <https://doi.org/10.30501/ACP.2018.91122>
- Peng, S., Li, L., Wu, H. B., Madhavi, S., & Lou, X. W. (2015). Controlled growth of NiMoO₄ nanosheet and nanorod arrays on various conductive substrates as advanced electrodes for asymmetric supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, 5(2), 1401172. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401172>
- Shao, H., Wu, Y. C., Lin, Z., Taberna, P. L., & Simon, P. (2020). Nanoporous carbon for electrochemical capacitive energy storage. *Chemical Society Reviews journal*, 49(10), 3005–3039. <https://doi.org/10.1039/DOCS00059K>
- Simon, P., & Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7(11), 845–854. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>
- Xiong, X., Ding, D., Chen, D., Waller, G., Bu, Y., Wang, Z., & Liu, M. (2015). Three-dimensional ultrathin Ni(OH)₂ nanosheets grown on nickel foam for high-performance supercapacitors. *Nano Energy*, 11, 154–161. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.10.029>
- Xu, T., Li, Z., Wang, D., Zhang, M., Ai, L., Chen, Z., Zhang, J., Zhang, X., & Shen, L. (2022). A fast proton-induced pseudocapacitive supercapacitor with high energy and power density. *Advanced Functional Materials*, 32(5), 2107720. <https://doi.org/10.1002/adfm.202107720>
- Wu, M. S., Lyu, L. J., & Syu, J. H. (2015). Copper and nickel hexacyanoferrate nanostructures with graphene-coated stainless steel sheets for electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 297, 75-82. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.101>
- Yin, X., Zhi, C., Sun, W., Lv, L. P., & Wang, Y. (2019). Multilayer NiO@Co₃O₄@graphene quantum dots hollow spheres for high-performance lithium-ion batteries and supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 7800–7814. <https://doi.org/10.1039/C8TA11982A>
- Zhao, X., Pachfule, P., & Thomas, A. (2021). Covalent organic frameworks (COFs) for electrochemical applications. *Chemical Society Reviews journal*, 50(12), 6871–6913. <https://doi.org/10.1039/DOCS01569E>
- Zou, Y., Wang, Q., Xiang, C., She, Z., Chu, H., Qiu, S., Xu, F., Liu, S., Tang, C., & Sun, L. (2016). One-pot synthesis of ternary polypyrrole Prussian-blue graphene-oxide hybrid composite as electrode material for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 188, 126-134. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.123>
- Borhani, S., Moradi Alborzi, M., & Kiani, M. A. (2016). Deposition of Graphene Oxide Using Electrophoretic Method and Heat Treatment Temperature Effect on the Character of the Supercapacitor. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 5(3), 41-50. [in Persian]. <https://doi.org/10.30501/jamt.2017.70339>
- Chen, H., Chen, S., Zhu, Y., Li, C., Fan, M., Chen, D., Tian, G., & Shu, K. (2016). Synergistic effect of Ni and co ions on molybdates for superior electrochemical performance. *Electrochimica Acta*, 190, 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.212>
- Faryabi, M., & Kazazi, M. (2019). Electrochemical Deposition of Manganese Hexacyanoferrate Nanoparticles on a Graphite Substrate for Supercapacitor Application. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 8(3), 13-20. [in Persian]. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2019.93225>
- Jiang, Q., Kurra, N., Alhabeb, M., Gogotsi, Y., & Alshareef, H. N. (2018). All pseudocapacitive MXene-RuO₂ asymmetric supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, 8(13), 1703043. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703043>
- Jeanmairat, G., Rotenberg, B., & Salanne, M. (2022). Microscopic simulations of electrochemical double-layer capacitors. *Chemical Reviews*, 122(12), 10860–10898. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00925>
- Jothi, T. R., & Shanthi, K. (2015). Synthesis and Characterization of α -NiMoO₄ Nanorods for Supercapacitor Application. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015(22), 3694-3699. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500410>
- Kazazi, M., Vaezi, M. R., & Kazemzadeh, A. (2014). Enhanced rate performance of polypyrrole-coated sulfur/MWCNT cathode material: a kinetic study by electrochemical impedance spectroscopy. *Ionics*, 20, 635-643. <https://doi.org/10.1007/s11581-013-1044-5>
- Kazazi, M. (2017). 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*, 17(2), 240-248. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.11.028>