

رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی نانوذرات هگزاسیانوفرات منگنز بر روی بستر گرافیتی جهت کاربرد در ابرخازنها

مهشید فاریابی^۱، مهدی کزازی*

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

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۱۲/۰۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۳۹۸/۰۳/۱۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۴/۱۸

چکیده در این تحقیق، نانوذرات هگزاسیانوفرات منگنز (MnHCF) توسط روش رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی تحت جریان ثابت ۱۰۰ میکروآمپر پالسی (۰/۵ ثانیه قطع جریان و ۰/۵ ثانیه وصل جریان) بر روی بستر گرافیتی و در دمای اتاق لایه‌نشانی شد. الکتروُد تهیه شده با استفاده از آنالیز پراش اشعه X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مشخصه‌یابی شد. کارایی الکتروشیمیایی الکتروُد بدون چسب MnHCF تهیه شده به عنوان الکتروُد ابرخازنی با استفاده از آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای و شارژ/تخلیه جریان ثابت در محلول ۰/۵ مولار سولفات سدیم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی نشان دادند که الکتروُد تهیه شده دارای ظرفیت ویژه بالای 367 F g^{-1} در نرخ تخلیه 1 A g^{-1} ، توان جریان‌دهی مناسب و ابقای ظرفیت خوب ۸۸/۸٪ پس از ۱۰۰۰ چرخه می‌باشد که نشان‌دهنده کارایی ذخیره‌سازی انرژی بالای این الکتروُد است.

کلمات کلیدی: رسوب‌نشانی، هگزاسیانوفرات منگنز، کارایی الکتروشیمیایی.

Electrochemical Deposition of Manganese Hexacyanoferrate Nanoparticles on a Graphite Substrate for Supercapacitor Application

Mahshid Faryabi¹, Mahdi Kazazi^{1*}

¹Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Iran.

Abstract In this research, manganese hexacyanoferrate nanoparticles were deposited on a graphite substrate via electrochemical deposition method at a pulse constant current of 100 μA (0.5 s on and 0.5 s off) and at room temperature. The as-prepared electrode was characterized using X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscope (FE-SEM). Electrochemical performance of the binder-free MnHCF electrode as supercapacitor electrode was investigated using cyclic voltammetry and galvanostat charge/discharge measurements in solution of 0.5 M sodium sulfate. The results of electrochemical tests showed that the prepared electrode possessed a high specific capacitance of 367 F g^{-1} at a current density of 1 A g^{-1} , an appropriate rate capability and good capacitance retention of 88.8% after 1,000 cycles, indicating its high energy storage performance.

Keywords: Electrochemical deposition, Manganese hexacyanoferrate, Electrochemical performance.

۱- مقدمه

در ساختار بلوری و کانال های باز در طول جهت گیری بلور شکل می دهد [۲۳]. کانال های باز، زمانی که ظرفیت یون های آهن حین چرخه های الکتروشیمیایی متعدد تغییر کرده، با تغییر اندک در ساختار بلوری فضای کافی جهت جاسازی/ خروج یون های الکترولیتی را فراهم می کنند [۲۴]. در مقایسه با PB، نظیرهای پروس آبی (PBAs) ساختار بلوری مشابهی را توسط جایگزینی جزئی یا کلی موقعیت های آهن توسط یون های فلزات واسطه دیگر (مانند نیکل، کبالت، آهن، مس، منگنز و ...) نشان می دهند که دارای ویژگی های الکتروشیمیایی مختلفی می باشند [۲۵ و ۲۶]. به عنوان یک نوع از PBA، هگزاسیانوفرات فلزات واسطه توجه زیادی را در زمینه الکتروشیمیایی به علت ویژگی های منحصر به فرد، همانند ساختار تونلی، قیمت پایین تر و ... به خود جلب کرده اند [۲۷ و ۲۸].

در میان هگزاسیانوفرات فلزات واسطه، هگزاسیانوفرات منگنز (MnHCF) در برخی از زمینه ها به دلیل مواد خام فراوان، ساختار تونلی منحصر به فرد، قیمت پایین و ... توجه بسیاری را جلب کرده است [۲۹ و ۳۰]. تاکنون MnHCF به روش های مختلفی سنتز شده و به طور گسترده ای در حسگرهای الکتروشیمیایی، باتری های سدیم- یون، ابرخازن ها، منبع نوری و زمینه های دیگر به کار رفته است [۲۹، ۳۱-۳۴].

در این تحقیق، نانوذرات MnHCF با استفاده از روش رسوب نشانی الکتروشیمیایی جریان ثابت پالسی به طور مستقیم بر روی سطح زیرلایه گرافیتی لایه نشانی شد تا یک الکترو ابرخازنی بدون چسب و با کارایی بالا ساخته شود. در ادامه، الکترو تهیه شده با استفاده از آزمون های مشخصه یابی ساختاری و الکتروشیمیایی مختلف مورد ارزیابی دقیق قرار گرفت.

۲- روش تحقیق

۲-۱- واکنش گر ها و مواد اولیه

هگزاسیانوفرات پتاسیم ($K_3[Fe(CN)_6]$)، سولفات سدیم (Na_2SO_4)، سولفات منگنز ($MnSO_4 \cdot H_2O$) و کلرید پتاسیم (KCl) به صورت خالص و از شرکت Merck خریداری شدند. در تمام مراحل آزمایش آب دو بار تقطیر شده مورد استفاده قرار گرفت.

به منظور حل چالش های گرمایش جهانی و طبیعت غیرقابل تجدید سوخت های فسیلی، در حال حاضر بسیار مهم است که سیستم های تبدیل و ذخیره انرژی نو، کم هزینه و سازگار با محیط زیست توسعه یابند [۱]. به عنوان ابزارهای واسطه بین باتری های معمولی و خازن های دی الکتریک، ابرخازن ها به دلیل مزایای آنها از جمله چگالی توان بالا، شارژ/ تخلیه سریع، عمر چرخه طولانی، برگشت پذیری فوق العاده و ... توجه خاصی را جلب کرده اند [۲ و ۳]. با توجه به سازوکار ذخیره سازی انرژی، ابرخازن ها می توانند به دو دسته ابرخازن های لایه دوگانه و شبه خازن های فارادیک تقسیم گردند [۴ و ۵]. به طور معمول مواد الکترودی در ابرخازن های لایه دوگانه، مواد بر پایه کربن شامل کربن فعال، نانولوله های کربن، کربن متخلخل، اکسید گرافن و ... می باشند [۶-۹]. با این حال، ظرفیت ویژه نسبتاً کم مواد بر پایه کربن کاربردهای گسترده آنها را محدود می کند، در حالی که مواد شبه خازنی فارادیک مانند پلیمرهای رسانا [۱۰ و ۱۱] و ترکیبات فلزات واسطه [۱۲ و ۱۳] ظرفیت ویژه بالاتری را از خود نشان می دهند، اما در پایداری چرخه و هدایت محدود می باشند [۱۴]. یو^۱ و همکاران [۱۵] مواد الکترودی ابرخازن ها از صفر تا سه بعدی، شامل مواد بر پایه کربن، اکسید فلزی، هیدروکسید فلزی، سولفید فلزی و پلیمرهای رسانا را مورد بررسی قرار داده اند. اشاره شده است که عامل اساسی تعیین کننده عملکرد الکتروشیمیایی ابرخازن ها مواد الکترودی می باشد. امروزه به کار بردن یک ماده الکترودی با خواص الکتروشیمیایی عالی و هدایت بالای آن جهت توسعه ابرخازن ها بسیار مهم است.

پروس آبی^۲ (PB) و یا به عبارت دیگر هگزاسیانوفرات آهن با ساختار بلوری مکعبی و جوه مرکزدار^۳ (FCC) [۱۶]، نوع مهمی از ترکیبات چند ظرفیتی است و به عنوان یکی از قدیمی ترین ترکیبات کئوردیناسیونی سنتزی می باشد [۱۷-۱۹]. فرمول شیمیایی متداول PB می تواند به صورت $A_k[Fe(CN)_6]_k \cdot nH_2O$ (A = کاتیون فلزی قلیایی، $2 < h < \infty$ ، $1 < k < \infty$) بیان شود [۲۰-۲۲]. در ساختار PB، یک Fe^{2+} یا Fe^{3+} توسط شش لیگاند سیانو متصل شده، هندسه اکتاهدرال را

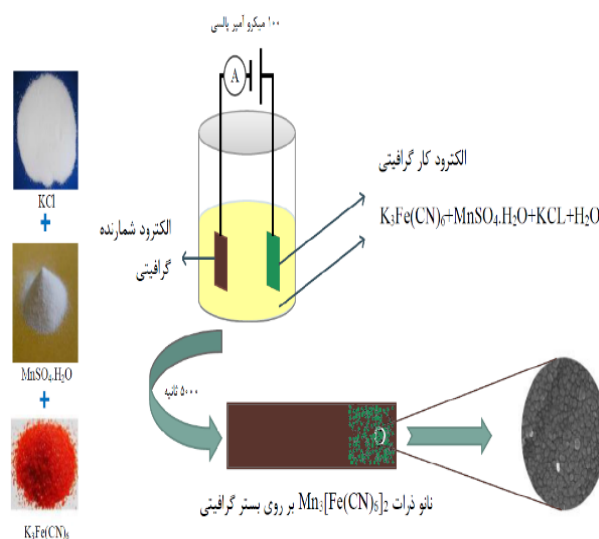
۳. Face centered cubic

۱. Yu

۲. Prussian blue

۲-۲- رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی هگزاسیانوفرات منگنز

الکتروگرافیت به عنوان زیرلایه جهت لایه‌نشانی نانو-ذرات هگزاسیانوفرات منگنز توسط روش رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی یک مرحله‌ای مورد استفاده قرار گرفت. محلول الکترولیت رسوب‌نشانی حاوی ترکیبی از ۰/۰۰۲ مولار $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، ۰/۰۰۲ مولار $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ و ۰/۵ مولار KCl در سل الکتروشیمیایی آماده گردید. الکتروگرافیت با سطح ویژه $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ به عنوان الکتروکد کار در الکترولیت قرار گرفت. قبل از شروع فرآیند رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی، زیرلایه‌های گرافیتی توسط سنباده شماره ۱۰۰۰ پولیش شدند و سپس با استفاده از آب و اتانول به‌طور دقیق شسته شده و خشک گردیدند. رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی نانوذرات MnHCF با استفاده از روش گالوانواستات تحت جریان ثابت ۱۰۰ میکروآمپر پالسی (۰/۵ ثانیه قطع جریان و ۰/۵ ثانیه وصل جریان) در مدت زمان ۵۰۰۰ ثانیه صورت گرفت. پس از پایان فرآیند رسوب-نشانی الکتروشیمیایی، الکتروکد توسط آب مقطر شستشو داده شد تا مواد اضافی از سطح الکتروکد زدوده شوند و در نهایت الکتروکدها در هوا خشک شدند. وزن الکتروکدهای تهیه شده قبل و پس از فرآیند رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی با دقت ۰/۱ میلی-گرم اندازه‌گیری شد تا وزن ماده فعال هگزاسیانوفرات منگنز در هر الکتروکد مشخص گردد. شماتیکی از سنتز نانوذرات هگزاسیانوفرات منگنز در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱. سنتز و پوشش‌دهی نانوذرات هگزاسیانوفرات منگنز بر روی بستر گرافیتی.

۲-۳- مشخصه‌یابی مواد فعال

ساختار پوشش به‌دست آمده با استفاده از آنالیز پراش اشعه X (XRD) توسط دستگاه Philips مدل Xpert MPD در محدوده 2θ $10^\circ - 80^\circ$ بررسی شد. همچنین، مورفولوژی ماده فعال الکتروکدی رسوب داده شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۱ (FE-SEM) مدل MIRA3 TESCAN ارزیابی شد.

۲-۴- بررسی‌های الکتروشیمیایی

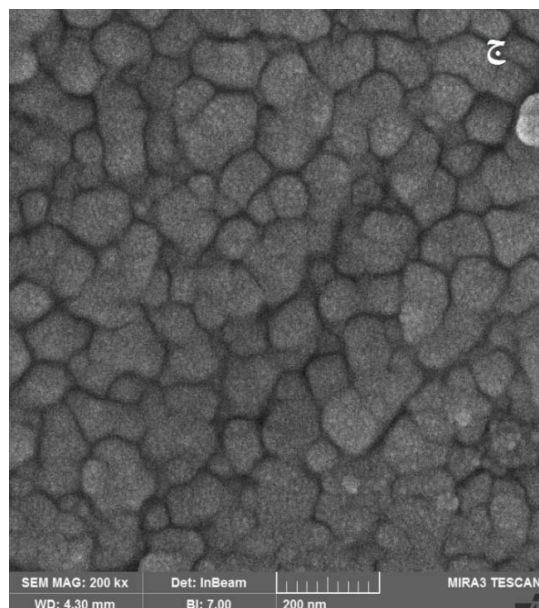
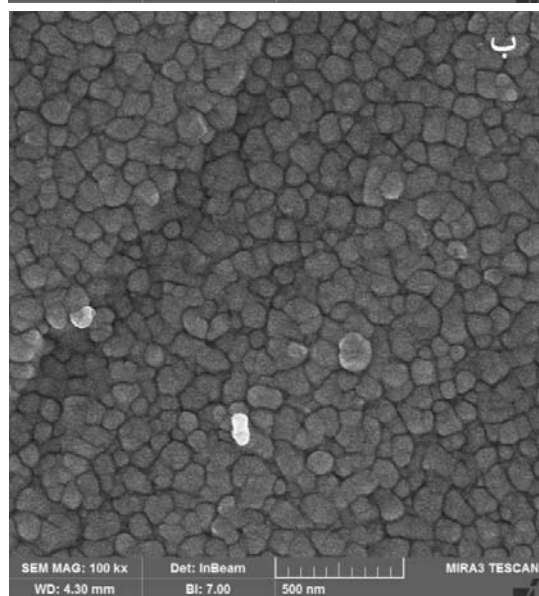
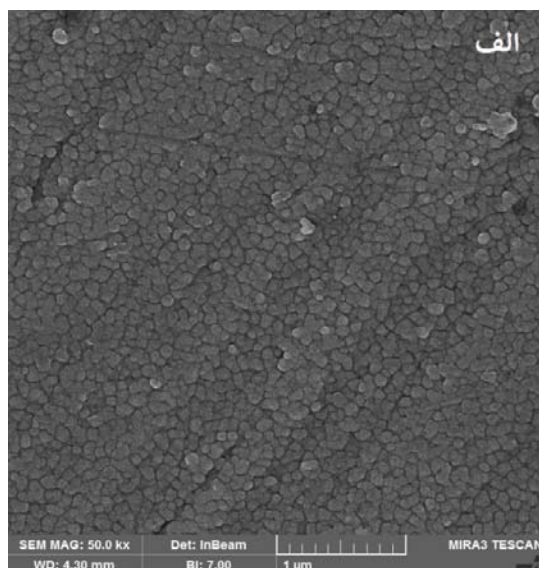
کارایی ذخیره‌سازی بار در الکتروکدهای تهیه شده با استفاده از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و شارژ/تخلیه جریان ثابت با استفاده از دستگاه پتانسیواستات گالوانواستات Ivium ثابت با استفاده از ۰/۵ مولار سولفات سدیم (Na_2SO_4) در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. الکتروکدهای گرافیت و نقره/نقره کلرید (Ag/AgCl) به ترتیب به عنوان الکتروکد شمارنده و الکتروکد مرجع و الکتروکد هگزاسیانوفرات منگنز ترسیب شده بر روی گرافیت به صورت مستقیم و بدون استفاده از چسب به عنوان الکتروکد کار مورد استفاده قرار گرفت. محدوده پتانسیل جهت مطالعه ولتامتری چرخه‌ای صفر تا یک ولت (نسبت به الکتروکد استاندارد Ag/AgCl) در نرخ روبش‌های متفاوت ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و 50 mV s^{-1} در نظر گرفته شد. نمودارهای شارژ/تخلیه جریان ثابت در چگالی جریان‌های مختلف ۱، ۲، ۵ و 10 A g^{-1} در بازه پتانسیل صفر تا یک ولت به‌دست آورده شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی مواد

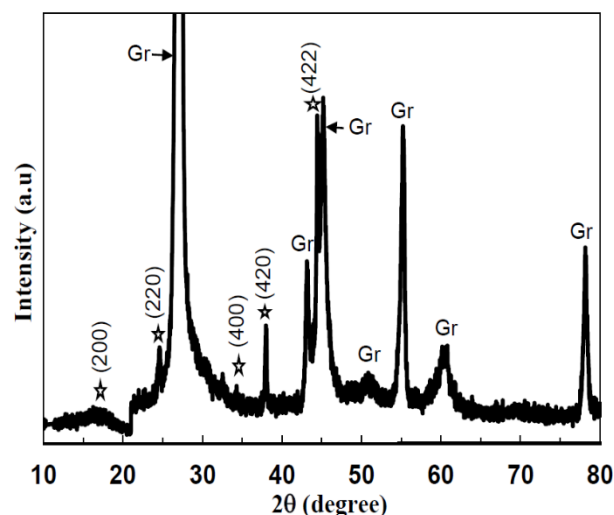
شکل ۲ الگوی پراش اشعه X لایه نازک هگزاسیانوفرات منگنز بر روی بستر گرافیتی را نشان می‌دهد. این الگو پیک‌هایی را در زاویه‌های 17.5° ، 24.8° ، 35.5° ، 39.5° و 44° درجه نشان می‌دهد که به ترتیب مربوط به صفحات (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۴۰۰)، (۴۲۰) و (۴۲۲) می‌باشد. این ساختار به‌دست آمده با کارت شماره (JCPDS No. 82-2283) مطابقت داشته که نشان‌دهنده تشکیل ماده MnHCF با ساختار بلوری مکعبی FCC است [۲۹]. همچنین، در حد دقت دستگاه، هیچ نوع ناخالصی در پوشش

^۱ Field Emission Scanning Electron Microscope



شکل ۳. تصاویر آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی هگزاسیانوفرات منگنز در بزرگنمایی‌های مختلف.

ایجاد شده مشاهده نمی‌شود. به‌طور خلاصه، نتیجه آنالیز XRD نشان می‌دهد که ماده فعال MnHCF به‌طور موفقیت‌آمیزی بر روی بستر گرافیتی با استفاده از روش مورد استفاده رسوب کرده است.



شکل ۲. الگوی پراش اشعه X نانوذرات هگزاسیانوفرات منگنز.

شکل ۳ مورفولوژی سطحی الکترود نانوذرات هگزاسیانوفرات منگنز بر روی بستر گرافیتی را در بزرگنمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. مطابق تصاویر به‌دست آمده، ذرات MnHCF دارای مورفولوژی شبه‌کروی، توزیع اندازه ذرات نسبتاً یکنواخت و اندازه ذرات در محدود ۵۰ تا ۱۵۰ نانومتر می‌باشند. اندازه نانومتری ذرات ماده فعال می‌تواند مساحت سطح ویژه بالایی را در تماس با الکترولیت قرار دهد که این امر موجب بهبود نرخ نفوذ یون‌های الکترولیت به داخل ذرات هگزاسیانوفرات منگنز شده و در نهایت سبب افزایش کارایی الکترودشیمیایی، افزایش ظرفیت و ارتقای توان جریان‌دهی آن خواهد شد. هم‌چنین، عدم وجود چسب در ساخت این الکترود سبب حذف معایب استفاده از چسب‌های پلیمری عایق می‌شود. به‌طور کلی، استفاده از چسب‌های پلیمری در ساخت الکترودهای ذخیره‌کننده انرژی سبب افت هدایت الکتریکی و کاهش قابلیت نفوذ یون‌های الکترولیت در الکترود می‌شود که نتیجه آن افت خواص الکترودشیمیایی و ذخیره‌سازی بار در الکترود است.

۳-۲- بررسی های الکتروشیمیایی

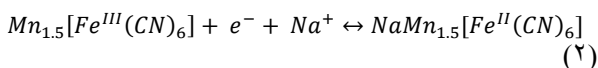
کارایی الکتروشیمیایی الکتروکد منگنز هگزاسیانوفرات توسط روش های ولتامتری چرخه ای و شارژ/ تخلیه جریان ثابت در الکترولیت ۰/۵ مولار سولفات سدیم بررسی شد. شکل ۴ منحنی های ولتامتری چرخه ای نانوذرات MnHCF را در نرخ روبش های مختلف ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و 50 mV s^{-1} نشان می دهد. منحنی ولتامتری چرخه ای اطلاعات ارزشمندی در رابطه با ویژگی ها، سازوکار واکنش های الکتروکد و پارامترهای سینتیک ارائه می کند و همچنین اثر سرعت روبش بر ظرفیت ویژه را نشان می دهد. با افزایش سرعت روبش، مساحت منحنی ها زیاد می شود ولی باید توجه کرد که بار ذخیره شده و در نتیجه ظرفیت خازنی با افزایش سرعت روبش کاهش می یابد زیرا با افزایش سرعت روبش، کاتیون زمان کافی جهت نفوذ در ساختار و بافت الکتروکد پیدا نمی کند. ظرفیت خازنی محاسبه شده از نمودار ولتامتری چرخه ای و با استفاده از فرمول ۱ به صورت شکل ۵ گزارش شده است.

$$C = \frac{1}{mv(V_a - V_c)} \int_{V_a}^{V_c} I(V) dV \quad (1)$$

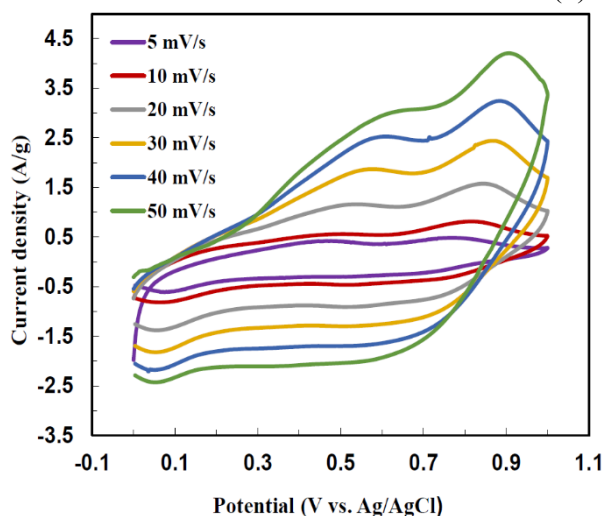
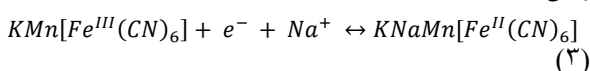
در این رابطه C ظرفیت ویژه بر حسب فاراد بر گرم، v سرعت روبش پتانسیل بر حسب میلی ولت بر ثانیه، $\int_{V_a}^{V_c} I(V) dV$ مساحت نمودار ولتامتری چرخه ای بر حسب آمپر در ولت، ΔV پنجه پتانسیل بر حسب ولت و m جرم ماده فعال بر حسب میلی گرم می باشد.

همان طور که مشاهده می شود، با افزایش سرعت روبش، اثر پلاریزاسیون تشدید شده و تمام پیک های آنودی به سمت پتانسیل های بالاتر (پیک اول از ۰/۴۶ ولت به ۰/۶۱ ولت و پیک دوم از ۰/۷۷ ولت به ۰/۸۹ ولت) حرکت کرده در حالی که پیک های کاتدی با افزایش سرعت روبش به سمت پتانسیل های منفی تر (پیک اول از ۰/۱ ولت به ۰/۰۶۴ ولت و پیک دوم ۰/۷۵ ولت به ۰/۶۷ ولت) جابجا می شوند. این در حالی است که میزان این جابجایی ها با ۱۰ برابر شدن نرخ روبش، خیلی زیاد نیست که نشان دهنده برگشت پذیری خوب و پایین بودن میزان پلاریزاسیون الکتروکدهای تهیه شده است. به عبارت دیگر، چنین سینتیک سریعی برای انجام واکنش های اکسایش- کاهش به علت نرخ نفوذ خوب یون ها و همچنین الکترون ها به داخل مواد

فعال می باشد و با افزایش سرعت روبش یون های سدیم نیز به راحتی در ساختار ماده فعال جاسازی شده اند که می توان آن را به ساختار تونل مانند و سطح ویژه بالای مواد فعال نسبت داد. در حقیقت، تغییر ولتاژ با افزایش نرخ روبش زمانی حادث می شود که یون ها و/ یا الکترون ها نمی توانند به راحتی خود را به مواد فعال برسانند و همین امر سبب پلاریزاسیون می شود [۳۵ و ۳۶]. مطابق شکل ۴، منحنی های ولتامتری چرخه ای به دست آمده در همه نرخ های روبش شامل دو جفت پیک ردوکس^۱ (اکسایش - کاهش) هستند. از آنجایی که یون Mn^{2+} در این بازه پتانسیل نمی تواند کاهش یابد، وجود این پیک ها می تواند به انتقال الکترون بین Fe^{2+} و Fe^{3+} اثر واکنش های جاسازی/ جداسازی یون Na^+ در ماده فعال MnHCF مربوط باشد [۳۵ و ۳۶]. همچنین، وجود دو جفت پیک در منحنی های ولتامتری چرخه ای می تواند به اکسایش/ کاهش ماده فعال MnHCF بدون پتاسیم و حاوی پتاسیم مربوط شود. معادله واکنش الکتروشیمیایی مربوط به جفت پیک های اکسایش/ کاهش منگنز هگزاسیانوفرات بدون پتاسیم در پتانسیل پایین تر به صورت زیر می باشد:

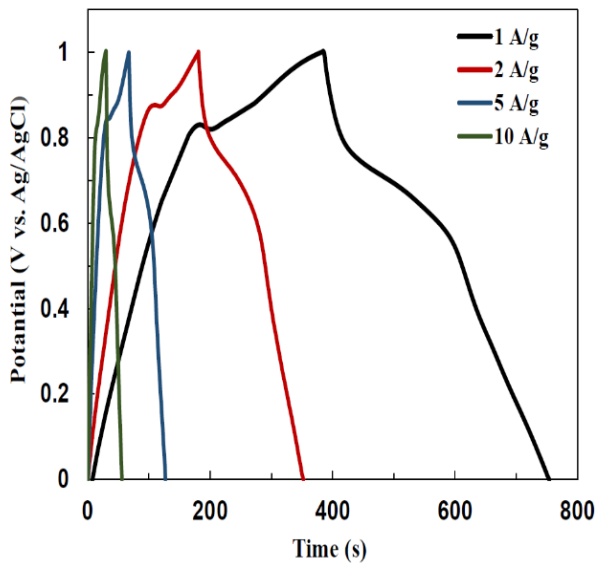


معادله واکنش الکتروشیمیایی مربوط به جفت پیک های اکسایش/ کاهش هگزاسیانوفرات پتاسیم دار در پتانسیل بالاتر نیز به صورت زیر می باشد [۳۵ و ۳۶]:



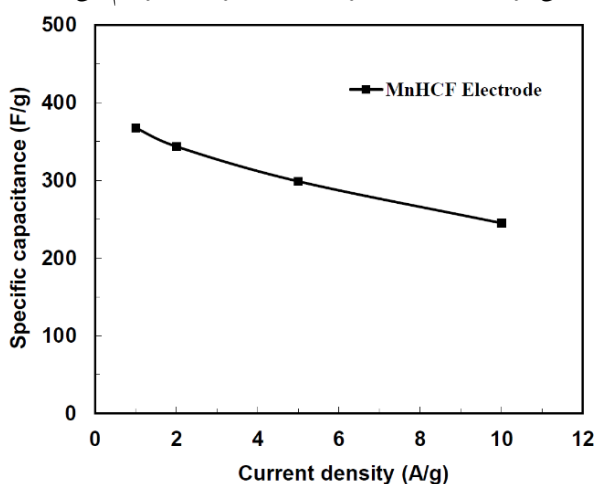
شکل ۴. منحنی ولتامتری چرخه ای نانوذرات هگزاسیانوفرات منگنز در سرعت روبش های مختلف.

¹. Redox

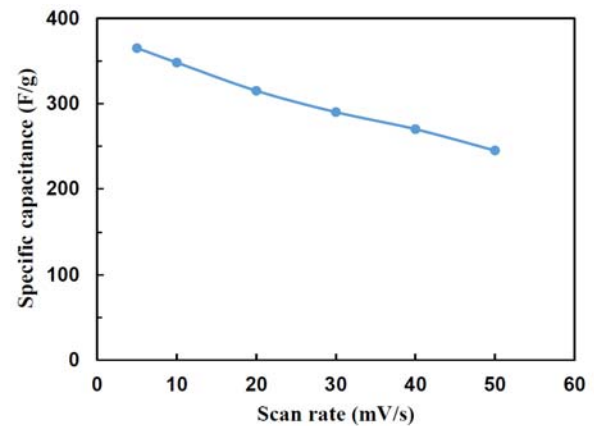


شکل ۶. منحنی شارژ/تخلیه گالوانوایستات الکتروکود MnHCF در چگالی جریانهای مختلف.

مطابق با این معادله و همچنین نمودارهای شارژ/تخلیه، ظرفیت تخلیه ویژه ۳۶۷، ۳۴۳، ۲۹۸ و 245 F g^{-1} به ترتیب در چگالی جریان ۱، ۲، ۵ و 10 A g^{-1} حاصل گردید که ظرفیت‌های ویژه نسبتاً بالایی برای الکتروکود MnHCF جهت کاربرد در ابرخازن‌ها محسوب می‌شوند. منحنی ظرفیت‌های به‌دست آمده در مقابل چگالی جریان نیز مطابق شکل ۷ می‌باشد. ابقای ظرفیت الکتروکود تهیه شده با افزایش ده برابری جریان از ۱ تا 10 A g^{-1} معادل ۶۶٫۷٪ است که مقدار قابل قبولی محسوب می‌شود. ظرفیت‌های بالا و توان جریان‌دهی خوب الکتروکود MnHCF تهیه شده می‌تواند به ساختار بدون چسب الکتروکود و همچنین ساختار تونلی ماده فعال MnHCF نسبت داده شود که مسیرهای انتقال مناسبی برای یون‌های الکترولیت و الکترون‌ها فراهم می‌آورد.



شکل ۷. نمودار ظرفیت در مقابل چگالی جریان تخلیه.



شکل ۵. نمودار ظرفیت در مقابل نرخ‌های روبش مختلف.

رفتار ذخیره‌سازی الکترون در نانوذرات هگزاسیانوفرات منگنز توسط آزمون شارژ/تخلیه گالوانوایستات در محلول ۰٫۵ مولار سولفات سدیم به‌طور دقیق‌تری مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۶، منحنی شارژ/تخلیه گالوانوایستات MnHCF خالص در چگالی جریان‌های مختلف را در بازه پتانسیل صفر تا یک ولت نسبت به الکتروکود مرجع Ag/AgCl نشان می‌دهد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، رفتار شارژ و تخلیه انرژی کاملاً مطابق با پیک‌های اکسایش و کاهش منحنی‌های CV در شکل ۴ است. به عبارت دیگر می‌توان گفت که منحنی‌های به‌دست آمده در شکل ۶ دارای دو ناحیه ولتاژ پایا در مرحله تخلیه هستند که مطابق با دو پیک کاهشی در منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای است. برخلاف ابرخازن‌های لایه دوگانه که در منحنی‌های تخلیه، هیچ فلات ولتاژ پایایی قابل مشاهده نیست، چنین رفتاری مربوط به ابرخازن‌های اکسایش-کاهش است که در حقیقت همانند شارژ و تخلیه باتری‌ها عمل می‌کنند.

ظرفیت ویژه به‌طور کلی توسط معادله (۴) محاسبه می‌-

گردد [۳۷]:

$$C = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (4)$$

که در آن I جریان تخلیه بر حسب آمپر، Δt زمان تخلیه بر حسب ثانیه، m وزن ماده فعال بر حسب گرم و ΔV بازه پتانسیل در قسمت تخلیه بر حسب ولت می‌باشد.

مالی قرار گرفته است.

مراجع

1. Wang H., Feng H.B., Li J.H., Graphene and graphene-like layered transition metal dichalcogenides in energy conversion and storage, *Small*, 2014, 11 (10), 2165-2179.
2. Kazazi M., Effect of electrodeposition current density on the morphological and pseudocapacitance characteristics of porous nano-spherical MnO₂ electrode, *Ceramics International*, 2018, 44 (9), 10863-10870.
3. Chen K.F., Song S.Y., Liu F., Xue D.F., Structural design of graphene for use in electrochemical energy storage devices, *Chemical Society Reviews*, 2015, 44 (17), 6230-6257.
4. Conway B.E., *Electrochemical Capacitors: Scientific Fundamentals and Technology Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999 Springer Science+Business Media New York, 1999.
5. Yan J., Wang Q., Wei T., Fan Z., Recent advances in design and fabrication of Electrochemical supercapacitors with high energy densities, *Advanced Energy Materials*, 2014, 4 (4), 157-164.
6. Candelaria S.L., Shao Y.Y., Zhou W., Li X.L., Xiao J., Zhang J.G., Wang Y., Liu J., Li J.H., Cao G.Z., Nanostructured carbon for energy storage and conversion, *Nano Energy*, 2012, 1 (2), 195-220.
7. 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*, 2018, 441 (1), 251-257.
8. Yang Z.Y., Zhao Y.F., Xiao Q.Q., Zhang Y.X., Jing L., Yan Y.M., Sun K.N., Controllable growth of CNTs on graphene as high-performance electrode material for supercapacitors, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6 (11), 8497-8504.
9. Chen D., Feng H.B., Li J.H., Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications, *Chemical Reviews*, 2012, 112 (11), 6027-6032.
10. Eftekhari A., Li L., Yang Y., Polyaniline supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 2017, 347 (1), 86-107.
11. Afzal A., Abulilwi F.A., Habib A., Awais M., Waje S.B., Atieh M.A., Polypyrrole/carbon nanotube supercapacitors: technological advances and challenges, *Journal of Power Sources*, 2017, 352 (1), 174-186.
12. Xia X.H., Zhang Y.Q., Chao D.L., Guan C., Zhang Y.J., Li L., Ge X., Bacho I.M., Tu J.P., Fan H.J., Solution synthesis of metal oxides for electrochemical energy storage applications, *Nanoscale*, 2014, 6 (10), 5008-5048.
13. 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*, 2017, 17 (2), 240-248.
14. Wang J.G., Kang F.Y., Wei B.Q., Engineering of MnO₂-based nanocomposites for high-performance supercapacitors, *Progress in Material Science*, 2015, 74 (1), 51-124.
15. Yu Z.N., Tetard L., Zhai L., Thomas J.Y., Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions, *Energy & Environmental Science*, 2015, 8 (3), 702-730.
16. Buser H.J., Schwarzenbach D., Petter W., Cheminform abstract: the crystal structure of Prussian blue-Fe₄(Fe(CN)₆)₃ · xH₂O, *Inorganic Chemistry*, 1977, 16 (11), 2704-2710.

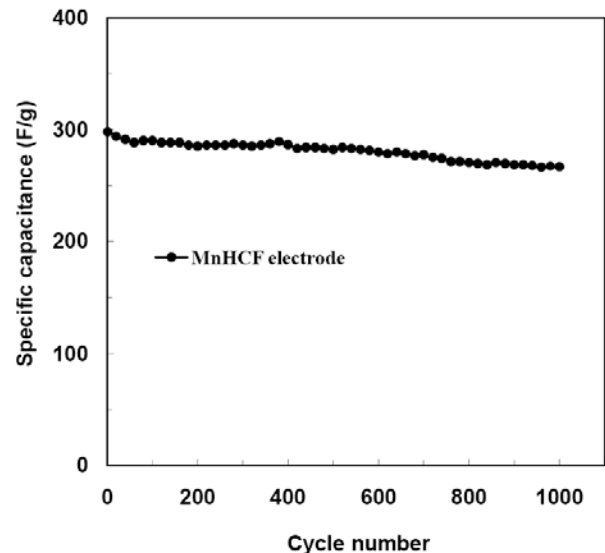
در نهایت، چرخه‌پذیری ماده فعال MnHCF در چگالی

جریان 5 A g^{-1} برای ۱۰۰۰ چرخه مورد بررسی قرار گرفت

(شکل ۸) که ظرفیت باقی مانده نهایی ۸/۸۸٪ ظرفیت چرخه اول

می‌باشد. لازم به ذکر است که چرخه‌پذیری خوب یک ماده فعال

عاملی اساسی در کاربردهای عملی آن می‌باشد.



شکل ۸ چرخه‌پذیری الکترودهگراسیانوفرات منگنز در نرخ شارژ/تخلیه 5 A g^{-1} برای ۱۰۰۰ چرخه.

۴- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، نانوذرات هگزاسیانوفرات منگنز با

روش ترسیب الکتروشیمیایی جریان ثابت پالسی به عنوان یک

روش ساده و نسبتاً سریع به‌طور مستقیم و بدون نیاز به اتصال-

دهنده (چسب) بر روی بستر گرافیتی لایه‌نشانی شدند. نتایج

حاصل از این تحقیق نشان داد که ماده فعال رسوب داده شده

دارای مورفولوژی شبه‌کروی و دارای اندازه ذرات نانومتری می-

باشد که سطح بالایی را برای انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی

ذخیره‌سازی بار در معرض قرار می‌دهد. ساخت سریع و ساده

الکتروده، ظرفیت ویژه خازنی نسبتاً بالا معادل 367 Fg^{-1} در

چگالی جریان 1 Ag^{-1} ، نرخ جریان‌دهی بالا و چرخه‌پذیری

خوب الکتروده تهیه شده معادل ۸/۸۸٪ از مزایای آن محسوب

می‌شود.

سپاسگزاری

این تحقیق توسط صندوق حمایت از پژوهشگران و

فناوران کشور (INSF) به شماره طرح ۹۶۰۱۰۱۴۶ مورد حمایت

- amperometric sensing application, *Talanta*, 2011, 85 (1), 76-81.
32. Xu Y.X., Zheng S.S., Tang H.F., Guo X.T., Xue H.G., Pang H., Prussian blue and its derivatives as electrode materials for electrochemical energy storage, *Energy Storage Materials*, 2017, 9 (1), 11-30.
33. Lee H.W., Wang R.Y., Pasta M., Lee S.W., Liu N., Cui Y., Manganese hexacyanomanganate open framework as a high-capacity positive electrode material for sodium-ion batteries, *Nature Communications*, 2014, 5 (1), 5280-5286.
34. Tokoro H., Matsuda T., Hashimoto K., Ohkoshi S.I., Optical switching between bistable phases in rubidium manganese hexacyanoferrate at room temperature, *Journal of Applied Physics*, 2005, 97 (10), 1-3.
35. Wang Y., Yang Y., Hao X., Zhang X., Zhang Z., Ma G., pH-controlled morphological structure and electrochemical performances of polyaniline/nickel hexacyanoferrate nanogranules during electrochemical deposition, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18 (10), 2885-2892.
36. Lisowska-Oleksiak A., Nowak A.P., Metal hexacyanoferrate network synthesized inside polymer matrix for electrochemical capacitors, *Journal of Power Sources*, 2007, 173 (2), 829-836.
37. Wang K., Huang J.Y., Wei Z.X., Conducting polyaniline nanowire arrays for high performance supercapacitors, *Journal of Physics Chemistry*, 2010, 114 (17), 8062-8067.
17. McCargar J.W., Neff V.D., Thermodynamics of mixed-valence intercalation reactions: the electrochemical reduction of Prussian blue, *Journal of Physical Chemistry*, 1988, 92 (12), 3598-3604.
18. Kong B., Selomulya C., Zheng G., Zhao D., New faces of porous Prussian blue: interfacial assembly of integrated hetero-structures for sensing applications, *Chemical Society Reviews*, 2015, 44 (22), 7997-8018.
19. Kulesza P.J., Zamponi S., Malik M.A., Berrettoni M., Wolkiewicz A., Marassi R., Spectroelectrochemical characterization of cobalt hexacyanoferrate films in potassium salt electrolyte, *Electrochimica Acta*, 1998, 43 (8), 919-923.
20. Kulesza P.J., Zamponi S., Malik M.A., Berrettoni M., Wolkiewicz A., Marassi R., Electrochemical charging, counter cation accommodation, and spectrochemical identity of microcrystalline solid cobalt hexacyanoferrate, *Journal of Physical Chemistry*, 1998, 102 (11), 1870-1876.
21. Miecznikowski K., Steplowska M.C.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*, 2004, 8 (10), 868-875.
22. Kulesza P.J., Malik M.A., Skorek J., Miecznikowski K., Zamponi S., Berrettoni M., Giorgetti M., Marassi R., Hybrid metal cyanometallates electrochemical charging and spectrochemical identity of heteronuclear nickel/cobalt hexacyanoferrate, *Journal of Electrochemical Society*, 1999, 146 (10), 3757-3761.
23. Wu X.Y., Wu C.H., Wei C.X., Hu L., Qian J.F., Cao Y.L., Ai X.P., Wang J.L., Yang H.X., Highly crystallized $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ with suppressed lattice defects as superior cathode material for sodium-ion batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8 (8), 5393-5399.
24. Ricci F., Palleschi G., Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian blue modified electrodes, *Biosensors and Bioelectronics*, 2005, 21 (3), 389-407.
25. Wang Y., Chen Q.W., Dual-layer-structured nickel hexacyanoferrate/ MnO_2 composite as a high-energy supercapacitive material based on the complementarity and interlayer concentration enhancement effect, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6 (9), 6196-6201.
26. Ghasemi S., Hosseini S.R., P. Asen, Preparation of graphene/nickel-iron hexacyanoferrate coordination polymer nanocomposite for electrochemical energy storage, *Electrochimica Acta*, 2015, 160 (1), 337-346.
27. Chen J., Huang K., Liu S., Hu X., Electrochemical supercapacitor behavior of $\text{Ni}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2(\text{H}_2\text{O})$ nanoparticles, *Journal of Power Sources*, 2009, 186 (2), 565-569.
28. Chen J., Huang K., Liu S., Insoluble metal hexacyanoferrates as supercapacitor electrodes, *Electrochemistry Communication*, 2008, 10 (12), 1851-1855.
29. Moritomo Y., Urase S., Shibata T., Enhanced battery performance in manganese hexacyanoferrate by partial substitution, *Electrochimica Acta*, 2016, 210 (1), 963-969.
30. Pang H., Zhang Y.Z., Cheng T., Lai W.Y., Huang W., Uniform manganese hexacyanoferrate hydrate nanocubes featuring superior performance for low-cost supercapacitors and nonenzymatic electrochemical sensors, *Nanoscale*, 2015, 7 (38), 16012-16019.
31. Jiang Y.Y., Zhang X.D., Shan C.S., Hua S.C., Zhang Q.X., Bai X.X., Dan L., Niu L., Functionalization of graphene with electrodeposited Prussian blue towards