



مقاله کامل پژوهشی

سنتز هیدروترمال و کارایی شبه‌خازنی نانومیله‌های  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub>مهدی کزازی<sup>۱\*</sup>، مینا عطایی<sup>۲</sup><sup>۱</sup> استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر، همدان، ایران<sup>۲</sup> کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر، همدان، ایران

**چکیده** در این پژوهش، ماده فعال نانوساختار نیکل مولیبدات ( $\text{NiMoO}_4$ )، به‌طور موفقیت‌آمیزی با استفاده از روش ساده هیدروترمال سنتز شد. مشخصه‌یابی ساختاری، با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز (FTIR) و بررسی ریخت‌شناسی سطحی ماده حاصله به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی انجام شد. نتایج نشان داد که ماده الکترودی به‌دست‌آمده، ساختار نانومتری، ریخت‌شناسی میله‌ای‌شکل و ساختار بلوری فاز  $\beta$  دارد. بررسی‌های الکتروشیمیایی با استفاده از آزمون‌های ولتاژمتری چرخه‌ای در نرخ روبش‌های مختلف و شارژ-تخلیه جریان ثابت در چگالی جریان‌های مختلف نشان داد که ماده فعال نیکل مولیبدات دارای ظرفیت ویژه بالای معادل ۷۳۰ فاراد بر گرم در چگالی جریان ۱ آمپر بر گرم و ابقای ظرفیت حدود ۶۳/۲ درصد با افزایش ده برابری چگالی جریان به ۱۰ آمپر بر گرم است. نتایج به‌دست‌آمده حاکی از آن است که نانومیله‌های نیکل مولیبدات سنتز شده می‌توانند کاندیدای مناسبی برای ماده الکترودی ابرخازن‌هایی با کارایی بالا باشند.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۹/۱۵

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۱۰/۱۳

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۹/۱۰

کلیدواژه‌ها:

ابرخازن‌ها،

نیکل مولیبدات،

روش هیدروترمال،

نانومیله،

عملکرد الکتروشیمیایی

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.257908.1144>URL: [https://www.jamt.ir/article\\_126401.html](https://www.jamt.ir/article_126401.html)

## Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 3, (Autumn 2021), 57-65

Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitive Performance of  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub> NanorodsMahdi Kazazi<sup>1\*</sup>, Mina Ataie<sup>2</sup><sup>1</sup> Assistant Professor, Department of Material Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Hamedan, Iran<sup>2</sup> M. Sc., Department of Material Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Hamedan, Iran

## Paper History:

Received: 2020-12-05

Revised in revised form: 2021-01-02

Accepted: 2021-12-01

## Keywords:

Supercapacitors,

Nickel Molybdate,

Hydrothermal Route,

Nanorods,

Electrochemical Performance

**Abstract** In this research, nanostructured nickel molybdate ( $\text{NiMoO}_4$ ) active material was successfully synthesized by a simple hydrothermal route. Structural characterizations were performed using X-Ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and surface morphology of the as-prepared material was obtained by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). The results showed that the as-prepared electrode material has a nanometric and rod-shaped structure and their crystal structure was  $\beta$ -phase. Electrochemical evaluations using cyclic voltammetry at various potential scanning rates and galvanostatic charge-discharge at various current densities show that nickel molybdate active material has the high specific capacitance of  $730 \text{ F g}^{-1}$  at a current density of  $1 \text{ A g}^{-1}$  and a capacity retention of about 63.2 % even with a 10-fold increase in current density to  $10 \text{ A g}^{-1}$ . The obtained results imply that

\*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، همدان، ملایر، دانشگاه ملایر، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد، تلفن: ۰۹۱۸۳۵۳۵۶۱۱، دورنگار: -

پیام نگار: [m\\_kazazi@malayeru.ac.ir](mailto:m_kazazi@malayeru.ac.ir)Please cite this article as: Kazazi, M., Ataie, M., "Hydrothermal synthesis and pseudocapacitive performance of  $\beta$ -NiMoO<sub>4</sub> nanorods", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 3, (2021), 57-65. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.257908.1144>).

2783-0829/© 2021 The Author(s). Published by MERC.

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

the as-synthesized NiMoO<sub>4</sub> nanorods could be a promising candidate as electrode material for high performance supercapacitors.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.257908.1144>

URL: [https://www.jamt.ir/article\\_126401.html](https://www.jamt.ir/article_126401.html)

## ۱- مقدمه

از سطح ماده به عمل می‌آید که این نشان‌دهنده افزایش ظرفیت ویژه عملی آن است [۹-۱۱]؛ بنابراین، توسعه روش‌هایی که به صورت ساده و کم‌هزینه منجر به تولید مواد نانوساختار شوند، از درجه اهمیت بالایی برخوردار است. روش‌های متنوعی برای تولید مواد نانوساختار توسعه یافته‌اند که می‌توان به روش‌های هم‌رسوبی، سل-ژل، هیدروترمال<sup>۱</sup>، رسوب بخار فیزیکی، رسوب بخار شیمیایی، روش پلاسمای RF، روش لیزر پالسی، روش سونوشیمیایی و روش احتراقی اشاره کرد. از بین این روش‌ها، سنتز تک‌مرحله‌ای هیدروترمال، به دلیل مزایای فراوان آن، شامل کنترل اندازه نانومتری مواد، کنترل ریخت‌شناسی دلخواه، توزیع یکنواخت اندازه و شکل ذرات، انجام فرایند در دمایی نسبتاً پایین‌تر، کاهش میزان کلوخه شدن ذرات و افزایش بلورینگی مواد، بسیار مورد توجه است. سنتز هیدروترمال به روشی اطلاق می‌شود که واکنش‌های شیمیایی مواد در محلولی انجام می‌شود که در یک محیط بسته و آب‌بند قرار دارد. بنابراین، با حرارت دادن این راکتور، فشار داخلی به شدت افزایش می‌یابد. در این روش، به دلیل شرایط مناسب جوانه‌زنی هموژن در فشار بالا و در همه نقاط محلول، تعداد بسیار زیادی جوانه در زمان کوتاه به وجود می‌آیند که این، سبب توزیع یکنواختی از ذرات بسیار کوچک در محصول می‌شود. باین‌وجود، روش هیدروترمال معایبی نیز دارد که می‌توان به موضوعاتی مانند نیاز به تجهیزات و اتوکلاو گران‌قیمت، عدم توانایی برای مشاهده و نظارت بر مرحله رشد بلورها و مشکلات اجرای روش به شکل صنعتی اشاره کرد.

اکسیدهای فلزات انتقالی، مانند NiO، Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>، MnO<sub>2</sub> و MoO<sub>3</sub>، به عنوان مواد فعال خازنی با کارایی بالا شناخته شده‌اند [۱۲ و ۱۳]. ثابت شده است که اکسیدهای فلزات دوگانه، مانند NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، دارای حالت‌های اکسیداسیون چندگانه‌ای هستند که می‌تواند سبب تقویت واکنش‌های الکتروشیمیایی و بهبود فرایند ذخیره‌سازی انرژی شود. در نتیجه می‌توان گفت که اکسیدهای فلزات چندگانه، دارای ظرفیت خازنی بالاتری نسبت به نوع ساده خود هستند [۱۴]. ترکیب‌های نیکل

بررسی سامانه‌های جدید ذخیره‌کننده انرژی با کارایی بالا، هزینه پایین و دوستدار محیط‌زیست، با افزایش تقاضای شدیدی مواجه شده است که این به دلیل نیازهای جامعه مدرن و توسعه دستگاه‌های جدید مانند خودروهای الکتریکی و هیبریدی، لپ‌تاپ‌ها و غیره است [۱]. ابرخازن‌ها<sup>۱</sup> در مقایسه با دیگر دستگاه‌های ذخیره‌کننده انرژی، مانند باتری‌ها و پیل‌های سوختی<sup>۲</sup>، به دلیل چگالی توان بالا، فرایند شارژ-تخلیه سریع، طول عمر بالا، دوستدار محیط‌زیست بودن و ایمنی، به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲ و ۳]. ابرخازن‌ها که خازن‌های الکتروشیمیایی نیز نامیده می‌شوند، انرژی را می‌توانند به دو صورت در خود ذخیره کنند: (۱) با جذب یون‌های الکترولیت در سطح مواد فعال موجود در الکتروود (خازن‌های الکتروشیمیایی لایه دوگانه<sup>۳</sup>) و (۲) انجام واکنش‌های اکسایش/کاهش سطحی بسیار سریع (شبه‌خازن‌های الکتروشیمیایی<sup>۴</sup>) [۴ و ۵]. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های فراوانی در زمینه توسعه مواد فعال ابرخازنی جدید که دارای چگالی توان و چگالی انرژی بیشتری باشند، انجام گرفته است. بر اساس یافته‌های محققان، عقیده بر این است که پیشرفت فناوری ابرخازن‌ها، در گروی توسعه مواد الکتروودی نانوساختار به جای مواد سنتی است [۱]. مواد فعال نانوساختار، به دلیل مساحت سطح ویژه بسیار بالا، سبب کاهش مسیر انتقال یون و الکترون و در نتیجه افزایش سینتیک انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌شوند [۶].

به خوبی پذیرفته شده است که شبه‌خازن‌ها، بار الکتریکی را در چند نانومتر اول سطح ماده فعال، ذخیره می‌کنند و بنابراین می‌توان گفت که توسعه مواد الکتروودی نانوساختار، هدف نسل بعدی ابرخازن‌ها با کارایی بالاست [۷] و [۸]. به بیان دقیق‌تر، در مواد فعال نانوساختار، به دلیل افزایش مساحت سطح به حجم ماده، استفاده الکتروشیمیایی کامل‌تری

<sup>1</sup> Supercapacitors

<sup>2</sup> Fuel Cells

<sup>3</sup> Electrochemical Double-Layer Capacitors

<sup>4</sup> Electrochemical Pseudocapacitors

<sup>5</sup> Hydrothermal

هیدروترمال و سپس عملیات حرارتی تکلیس<sup>۵</sup>، سنتز شد. همه مواد اولیه مورد استفاده در مرحله سنتز، از درجه آزمایشگاهی بوده و از شرکت مرک<sup>۶</sup> آلمان خریداری شدند. برای سنتز، ۲/۵ میلی‌مول  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  در ۴۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر با کمک همزن مغناطیسی حل شد و درحالی‌که هم‌زدن ادامه داشت، ۲/۵ میلی‌مول  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، به این محلول اضافه شد تا همه مواد، به‌طور کامل در آب‌مقطر حل شوند. سپس، محلول حاصل، در اتوکلاو با غلاف<sup>۷</sup> PTFE ریخته شد و پس از بستن در آن، اتوکلاو در کوره با دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت حرارت داده شد. پس از خنک شدن کوره، اتوکلاو از کوره خارج شد و رسوب تشکیل‌شده در آن، به‌وسیله سانتریفیوژ جداسازی شد و چندین بار با آب‌مقطر شستشو شد. رسوب حاصله ابتدا در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در طول شب خشک شد و سپس در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت کلسینه شد تا ماده نیکل مولیبدات موردنظر حاصل شود.

## ۲-۲- مشخصه‌یابی مواد فعال

آنالیز فازی ماده نیکل مولیبدات سنتز شده با استفاده از دستگاه پراش‌سنج اشعه ایکس (Unisantix XMD-300) با منبع تابش  $\text{Cu K}\alpha$  با نرخ روبش ۲/۴ درجه در دقیقه انجام شد. ساختار ماده حاصله با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز (Perkinelmer - FT-IR) در بازه فرکانس  $\text{cm}^{-1}$  ۴۰۰۰-۴۰۰ مورد مطالعه قرار گرفت. به‌علاوه، ریخت‌شناسی سطحی ماده فعال با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM، Mira3-XMU) بررسی شد. همچنین از آنالیز عنصری<sup>۸</sup> (EDS) نیز برای بررسی عناصر موجود در مواد فعال استفاده شد.

## ۲-۳- آماده‌سازی الکترودها و بررسی‌های الکتروشیمیایی

به‌منظور بررسی رفتار ذخیره‌سازی انرژی در ماده فعال تهیه‌شده، الکترودهای دایره‌ای شکل به قطر ۱ سانتی‌متر از آن ساخته شدند. به‌این‌منظور، ۷۵ درصد وزنی از پودرهای سنتز

مولیبدات، به‌طور گسترده‌ای برای کاربرد در باتری‌های لیتیم یون، مورد پژوهش و بررسی قرار گرفته‌اند. در پژوهشی، نانوسیم‌های نیکل مولیبدات، ظرفیت برگشت‌پذیر بسیار خوب ۵۲۰ میلی‌آمپر ساعت بر گرم را پس از ۲۰ چرخه ارائه دادند [۱۵]. نیکل مولیبدات، در مقایسه با دیگر مولیبدات‌های فلزی، دارای مزایای فراوانی از جمله پایداری شیمیایی، هزینه پایین و کارایی الکتروشیمیایی بالاست [۱۸-۱۶].

وان<sup>۱</sup> و همکاران [۱۹]، در پژوهشی موفق شدند نانومیله‌های نیکل مولیبدات را به روش میکروویو<sup>۲</sup> سنتز کنند. ماده فعال به‌دست‌آمده، کارایی شبه‌خازنی مناسبی با ظرفیت ویژه ۶۸۰ فاراد بر گرم در چگالی جریان ۱ آمپر بر گرم نشان داد. در پژوهش دیگری، لو<sup>۳</sup> و همکاران [۲۰]، توانستند نانومیله‌های نیکل مولیبدات را با استفاده از روش واکنش شیمیایی حالت جامد سنتز کنند که ظرفیت ویژه ۵۵۵ فاراد بر گرم در چگالی جریان ۱ آمپر بر گرم نشان داد. همچنین، فنگ<sup>۴</sup> و همکاران [۲۱]، در پژوهشی موفق شدند با استفاده از یک روش دومرحله‌ای نسبتاً پیچیده، نانوکامپوزیت نیکل مولیبدات/نانورقه‌های گرافن را به‌صورت لایه تهیه کنند که در مرحله اول، گرافن به روش رسوب بخار شیمیایی و در مرحله بعد، نانورقه‌های نیکل مولیبدات به روش هیدروترمال لایه‌نشانی شدند. الکترودها به‌دست‌آمده، ظرفیت بسیار خوب ۱۹۱۳ فاراد بر گرم در چگالی جریان ۱ آمپر بر گرم تحویل داد. در این پژوهش، ماده فعال شبه‌خازنی نیکل مولیبدات بلوری ( $\text{NiMoO}_4$ ) با استفاده از یک روش تک‌مرحله‌ای هیدروترمال، به آسانی تهیه شد. در ادامه، مشخصه‌یابی ساختاری و عملکرد الکتروشیمیایی ذخیره‌سازی انرژی در نانومیله‌های نیکل مولیبدات تهیه‌شده، به‌طور دقیق مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- روش تحقیق

### ۲-۱- سنتز نانومیله‌های نیکل مولیبدات

در این پژوهش، ماده فعال نیکل مولیبدات، به روش

<sup>۵</sup> Calcination

<sup>۶</sup> Merck

<sup>۷</sup> Polytetrafluoroethylene

<sup>۸</sup> Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy

<sup>۱</sup> Wan

<sup>۲</sup> Micriwave

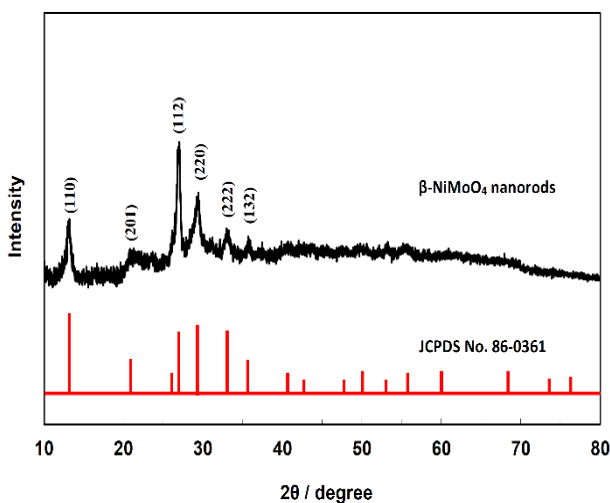
<sup>۳</sup> Lu

<sup>۴</sup> Feng

محصول به‌دست‌آمده، مورد استفاده قرار گرفت. الگوی پراش اشعه ایکس ماده نیکل مولیبدات سنتز شده به روش هیدروترمال پس از عملیات حرارتی تکلیس، در شکل ۱، نشان داده شده است. همه پیک‌های قابل مشاهده می‌توانند به ساختار مونوکلینیک  $\text{NiMoO}_4$  یا گروه فضایی  $C2/m$  (شماره کارت ۸۶-۰۳۶۱) نسبت داده شوند. پیک‌های پهن به‌دست‌آمده، نشان‌دهنده بلورینگی نسبتاً ضعیف و اندازه کوچک بلورک‌های نانومیله‌های نیکل مولیبدات است. شایان ذکر است که پیک مشخصه (112) در  $2\theta$  درجه، پیک مرسوم  $\beta\text{-NiMoO}_4$  است که نشان می‌دهد ماده فعال سنتز شده، در واقع فاز بتای نیکل مولیبدات است [۱۶ و ۲۳]. مورنو<sup>۲</sup> و همکاران [۲۳]، گزارش کرده‌اند که فاز بتای نیکل مولیبدات در مقایسه با سایر اکسیدهای فلزی مانند NiO، دارای هدایت الکتریکی بسیار خوبی است. اندازه بلورک‌های نمونه فعال سنتز شده، با استفاده از رابطه شرر محاسبه شد [۲۴]:

$$d = \frac{0.9 \times \lambda}{w \times \cos \theta} \quad (2)$$

که در آن  $d$ ، میانگین اندازه بلورک‌هاست،  $\lambda$  طول موج  $\text{Cu K}\alpha$  از اشعه ایکس (۰/۱۵۴ نانومتر) است،  $\theta$ ، زاویه پراش براگ و  $w$ ، پهنای پیک در نصف شدت پیک بر حسب رادیان است. طبق محاسبات، اندازه بلورک‌های نمونه نیکل مولیبدات تهیه شده، ۱۲/۳ نانومتر به‌دست آمد.



شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس نانومیله‌های نیکل مولیبدات

شده، ۱۵ درصد کربن استیلنی به‌عنوان ماده هادی و ۱۰ درصد PVDF (Polyvinylidene difluoride) به‌عنوان چسب<sup>۱</sup> مخلوط و در حلال NMP (N-methyl-2-Pyrrolidone) پراکنده شدند. دوغاب حاصل، روی الکترودهای فویل نیکلی به قطر ۱۰ میلی‌متر پوشش داده شد. برای پوشش‌دهی مواد فعال روی سطح ورق نیکل، دوغاب حاصله به‌صورت قطره‌قطره و به‌آرامی روی سطح زیرلایه گذاشته می‌شد و پس از تبخیر حلال، قطره بعدی دوغاب ریخته می‌شد تا در نهایت به ضخامت مطلوب دست یافته شود. پس از تبخیر حلال آلی، الکترودهای حاصل در آون در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت خشک شدند. به‌منظور تعیین میزان ماده فعال در هر الکتروده، وزن هر الکتروده قبل و بعد از فرایند پوشش‌دهی، با دقت ۰/۱ میلی‌گرم، اندازه‌گیری شد. همه آزمون‌های الکتروشیمیایی در سلول سه الکترودی Swagelok انجام گرفت که در آن الکتروده تهیه شده؛ به‌عنوان الکتروده کار؛ دیسک فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L؛ به‌عنوان الکتروده شمارنده و الکتروده استاندارد Ag/AgCl؛ به‌عنوان الکتروده مرجع؛ مورد استفاده قرار گرفتند. الکترولیت مورد استفاده در بررسی‌های الکتروشیمیایی، محلول آبی ۶ مولار KOH بود. آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV) در نرخ روبش ۵ تا ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و در بازه ۰ تا ۰/۶ ولت نسبت به الکتروده مرجع Ag/AgCl و آزمون‌های شارژ-تخلیه در جریان‌های ثابت مختلف از ۱ تا ۱۰ آمپر بر گرم و در بازه پتانسیل ۰ تا ۰/۴ ولت نسبت به Ag/AgCl انجام شدند. مقدار کمی ظرفیت ویژه ( $C_s$ ) برای هر الکتروده با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد [۲۲]:

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

که در آن  $I$ ، جریان ثابت به آمپر،  $\Delta t$ ، زمان تخلیه به ثانیه،  $\Delta V$ ، پتانسیل تخلیه به ولت و  $m$ ، جرم ماده فعال به گرم است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه‌یابی ماده فعال نیکل مولیبدات

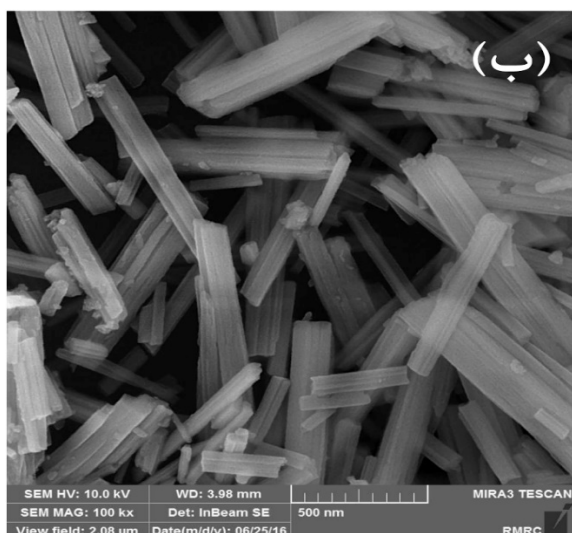
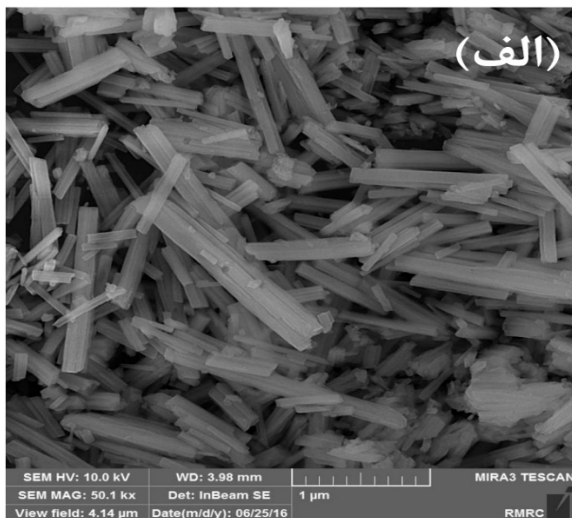
پراش اشعه ایکس، به‌منظور بررسی ساختار فازی

<sup>2</sup> Moreno

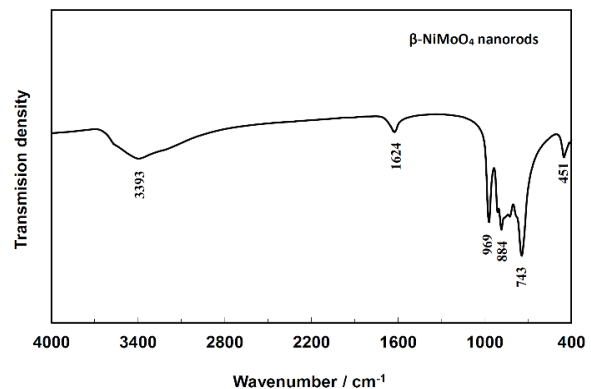
<sup>1</sup> Binder

در واکنش اکسایش-کاهش است. ایجاد ساختارهای نانومتری، منجر به کاهش مسیر نفوذ یون و الکترون و در نتیجه، استفاده بهتر از ماده فعال در واکنش ذخیره‌سازی بار الکتریکی می‌شود که این خود، سبب افزایش ظرفیت ویژه و بهبود نرخ جریان‌دهی ماده فعال خواهد شد. بر اساس تصاویر به‌دست‌آمده از FESEM، قطر نانومیلها حدوداً در محدوده ۵۰ تا ۱۵۰ نانومتر قرار دارد.

شکل ۳(ج)، آنالیز عنصری نانومیل‌های نیکل مولیبدات را نشان می‌دهد که می‌تواند نمایانگر حضور نیکل و درصد آن در ساختار ماده سنتز شده باشد. همان‌گونه که در آنالیز عنصری ماده سنتز شده مشاهده می‌شود، پیک‌های موجود به Mo، Ni و O مربوط هستند که نشان می‌دهد ماده تهیه‌شده، عمدتاً از این عناصر تشکیل شده است و ناخالصی قابل توجهی به چشم نمی‌خورد. نسبت مولی نیکل به مولیبدن، تقریباً برابر است که مطابق با نسبت استوکیومتری آن در ترکیب  $\text{NiMoO}_4$  است.



برای بررسی دقیق‌تر و حصول اطمینان از سنتز نیکل مولیبدات با فاز بتا، از طیف FTIR<sup>۱</sup> استفاده شد. شکل ۲، طیف FTIR ماده سنتز شده را پس از عملیات حرارتی تکلیس در ۴۰۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. نوارهای موجود در حدود ۹۶۹ و  $884 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه Mo-O هستند. همچنین، ارتعاش‌های پیچشی گروه Mo-O-Mo را می‌توان در حدود  $451 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده کرد. نوار تشکیل‌شده در حدود  $743 \text{ cm}^{-1}$ ، مربوط به ارتعاش Mo-O-Ni است. در نهایت، نوارهای تشکیل‌شده در حدود  $3393 \text{ cm}^{-1}$  و  $1624 \text{ cm}^{-1}$ ، مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه O-H هستند. لازم به ذکر است که نوارهای تشکیل‌شده در این زوایا نشان‌دهنده تشکیل فاز بتای  $\text{NiMoO}_4$  است [۲۳].



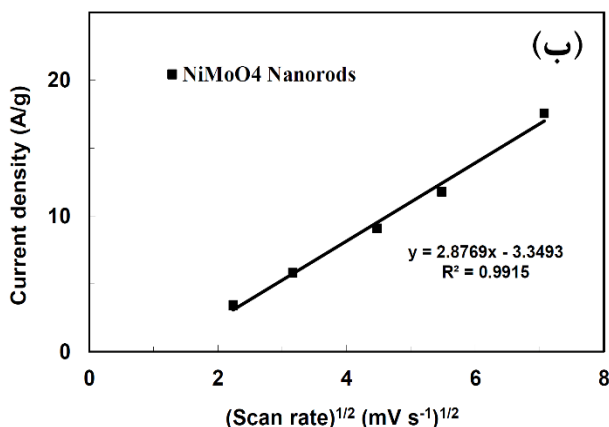
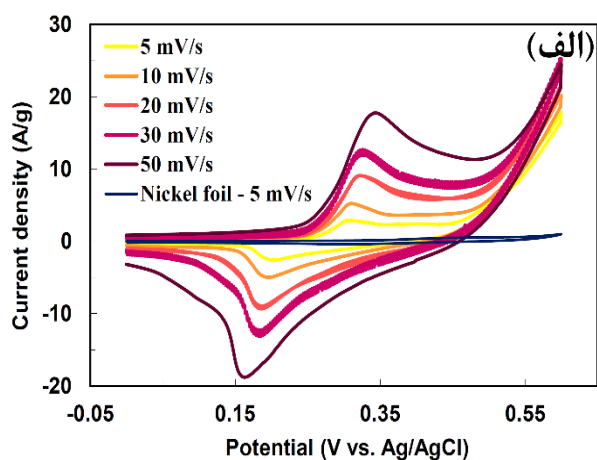
شکل ۲. طیف FTIR نانومیل‌های نیکل مولیبدات

ریخت‌شناسی نانوپودر تهیه‌شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی به‌دست آمد و تصاویر حاصل در شکل ۳ (الف و ب) با بزرگنمایی‌های مختلف نشان داده شده‌اند. تصاویر FESEM<sup>۲</sup> نشان می‌دهند که ریخت‌شناسی نمونه تهیه‌شده به‌صورت نانومیل است. همچنین، مشاهده می‌شود که به‌دلیل شکل تیغه‌ای مانند ماده تهیه‌شده، ذرات کلوخه شده‌اند که این می‌تواند به‌دلیل مساحت ویژه بالا در این ذرات باشد. یکی از مشکلات مواد فعال اکسیدی، استفاده کم عملی نسبت به ظرفیت نظری آن‌ها می‌شود. علت چنین بهره الکتروشیمیایی پایینی مربوط به عدم نفوذ الکترون‌ها به داخل ماده فعال و در نتیجه، عدم شرکت بخش عمده‌ای از مواد فعال

<sup>۱</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy

<sup>۲</sup> Field Emission Scanning Electron Microscopy

الکترودهای تهیه‌شده، فعالیت الکتروشیمیایی بالایی از خود بروز نمی‌دهد.



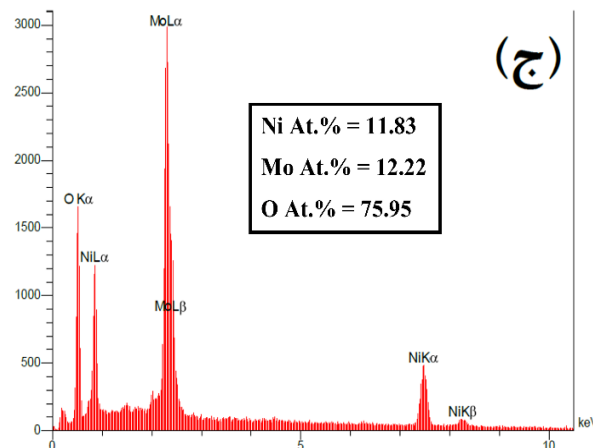
شکل ۴. الف) منحنی‌های CV نانومیله‌های نیکل مولیبدات در

نرخ‌های روبش پتانسیل مختلف و (ب) رابطه چگالی جریان پیک آندی نسبت به جذر نرخ روبش پتانسیل

به‌منظور آنالیز اصول واکنش‌های الکتروشیمیایی

اکسایش-کاهش نانومیله‌های نیکل مولیبدات، رابطه بین چگالی جریان پیک آندی ( $I_p$ ) و نرخ روبش پتانسیل، مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴(ب) مشخص می‌کند که چگالی جریان پیک آندی، یک رابطه خطی با جذر نرخ روبش پتانسیل دارد که نشان‌دهنده طبیعت تحت کنترل نفوذ واکنش‌های اکسایش-کاهش در الکترودهای تهیه‌شده است [۲۸]. بر اساس گزارش پیشین ما [۲۹]، در چنین موردی، نرخ نفوذ یون‌های الکترولیت به داخل ساختار الکترودها می‌تواند از شیب منحنی  $I_p \propto \nu^{1/2}$  و بر اساس رابطه Randles-Sevcik به دست آید:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 \times n^{3/2} \times A \times \sqrt{D} \times C_0 \times \sqrt{\nu} \quad (3)$$

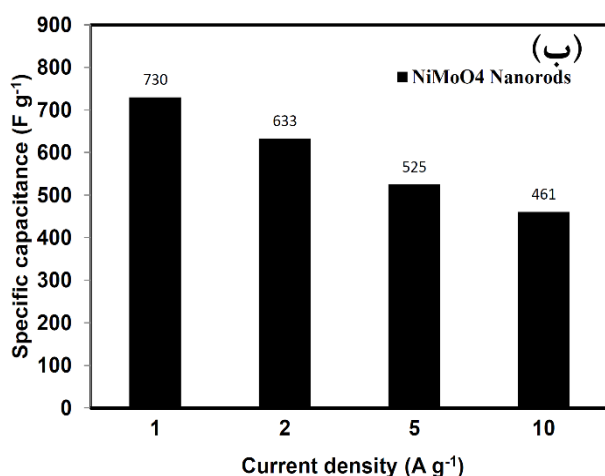
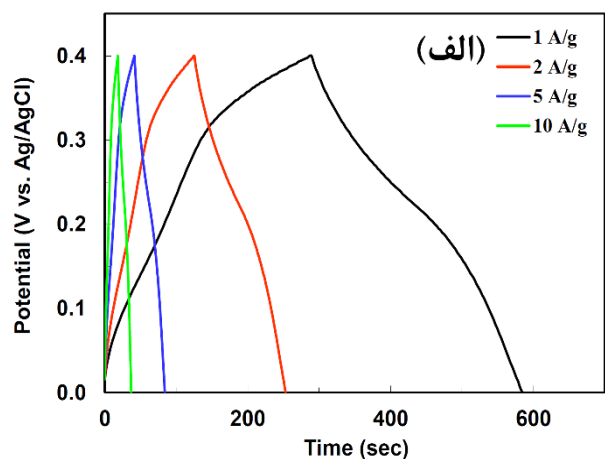


شکل ۳. الف و ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و (ج) آنالیز عنصری نانومیله‌های نیکل مولیبدات

### ۲-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی نانومیله‌های نیکل مولیبدات

برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی و تعیین سازوکار ذخیره‌سازی بار الکترونیکی در نانومیله‌های نیکل مولیبدات سنتز شده، آزمون ولتامتری چرخه‌ای<sup>۱</sup> (CV) در سلول استاندارد سه الکترودی حاوی محلول الکترولیت ۶ مولار KOH بر روی الکترودهای تهیه‌شده از ماده فعال انجام شد. شکل ۴(الف)، منحنی‌های CV به دست آمده را در نرخ روبش پتانسیل ۵ تا ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود هر منحنی CV دارای دو پیک اکسایش و کاهش است که نشان‌دهنده مشخصه شبه‌خازنی ماده الکترودی تهیه‌شده است [۲۵]. چنین پیک‌های اکسایش-کاهش قوی، به واکنش فارادیک برگشت‌پذیر تبدیل Ni(II)/Ni(III) نسبت داده می‌شوند [۲۶ و ۲۷]. همچنین، مشاهده می‌شود هنگامی که نرخ روبش پتانسیل از ۵ تا ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه افزایش می‌یابد، پتانسیل پیک آندی به مقدار بسیار اندکی از ۰/۳۳ به ۰/۳۵ ولت افزایش می‌یابد. افزایش جزئی در پتانسیل پیک آندی منحنی‌های CV، با وجود ۱۰ برابر شدن نرخ روبش پتانسیل، نشان‌دهنده برگشت‌پذیری و سینتیک خوب و کم بودن پلاریزاسیون الکترودهاست. برای مقایسه بهتر، منحنی ولتامتری سیکنی فویل نیکل بدون پوشش ماده فعال نیکل مولیبدات نیز در شکل ۴(الف) در نرخ ۵ میلی‌ولت بر ثانیه آورده شده است. به‌خوبی مشاهده می‌شود که فویل نیکل در مقایسه با

<sup>۱</sup> Cyclic Voltammetry



شکل ۵. (الف) منحنی‌های شارژ-تخلیه نانومیله‌های نیکل مولیبدات در چگالی جریان‌های مختلف و (ب) ظرفیت ویژه الکتروکود نیکل مولیبدات در چگالی جریان‌های مختلف

باتوجه به این‌که طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی، روشی قوی برای تجزیه و تحلیل مقاومت انتقال بار و رفتار نفوذی الکترودهای ذخیره‌کننده انرژی محسوب می‌شود، این آزمون بر روی الکتروکود نیکل مولیبدات تهیه‌شده انجام شد. شکل ۶، منحنی نایکوئیست طیف امپدانس ac را برای این الکتروکود نشان می‌دهد. همان‌طور که به‌خوبی مشاهده می‌شود، منحنی از یک شبه نیم‌دایره در بازه بسامدهای بالا و یک خط مستقیم در بازه بسامدهای پایین تشکیل شده است که به‌ترتیب، نشان‌دهنده مقاومت انتقال بار واکنش‌های الکتروشیمیایی فارادیک ( $R_{ct}$ ) و مقاومت نفوذی واربورگ ( $R_{diff}$ ) هستند. به‌علاوه، محل تقاطع منحنی روی محور حقیقی امپدانس، بیانگر ترکیبی از مقاومت ذاتی ماده فعال الکتروکود، مقاومت الکتروولت و مقاومت تماسی بین الکتروکود و الکتروولت ( $R_s$ ) است. طیف نایکوئیست به‌دست‌آمده، با استفاده از مدار معادل

که در آن  $n$  تعداد الکترون مبادله‌شده به ازای هر مولکول ماده فعال،  $A$ ، مساحت سطح در معرض الکتروکود و  $C_0$ ، غلظت الکتروولت است. بر اساس رابطه (۳) و باتوجه به شیب خط برازش‌شده در شکل ۷(ب)، نرخ نفوذ یون‌های الکتروولت به داخل بدنه الکتروکود برابر  $3/18 \times 10^{-12}$  سانتی‌مترمربع بر ثانیه محاسبه شد.

برای اندازه‌گیری ظرفیت ویژه الکتروکود نیکل مولیبدات تهیه‌شده، آزمون شارژ/تخلیه جریان ثابت در چگالی جریان ۱ تا ۱۰ آمپر بر گرم در بازه پتانسیل ۰ تا ۰/۴ ولت نسبت به  $Ag/AgCl$  انجام شد. منحنی‌های  $GCD^1$  به‌دست‌آمده، در شکل ۵(الف) نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، رفتار شارژ و تخلیه الکتروکود، کاملاً مطابق با پیک‌های اکسایش و کاهش منحنی‌های CV است. منحنی‌ها دارای یک فلات ولتاژ<sup>۲</sup> پایا در مرحله شارژ و یک فلات ولتاژ پایا در مرحله تخلیه هستند که به‌ترتیب، متناسب با پیک‌های اکسایش و کاهش در منحنی‌های CV و نشان‌دهنده انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی فارادیک هستند. ظرفیت‌های ویژه الکتروکود در نرخ جریان‌های مختلف با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شدند که نتایج به‌دست‌آمده، در شکل ۵(ب) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که الکتروکود نیکل مولیبدات با افزایش ۱۰ برابری جریان تخلیه (۱ تا ۱۰ آمپر بر گرم)، حدود ۶۳/۲ درصد ظرفیت خود را حفظ کرده است که این، نشان‌دهنده نرخ جریان‌دهی بالای الکتروکود است. این ویژگی به‌دست‌آمده برای الکتروکود  $NiMoO_4$  را می‌توان به‌اندازه نانومتری ذرات و هدایت الکتریکی خوب  $\beta-NiMoO_4$  نسبت داد که مسیر انتقال یون‌های الکتروولت و بار الکتریکی را به سمت ماده فعال تسهیل کرده و به تسریع سینتیک واکنش‌های ذخیره‌سازی بار در ماده فعال و کاهش مقاومت داخلی الکتروکود منجر می‌شود [۳۰]. لازم به ذکر است که حفظ ظرفیت نسبی در چگالی جریان‌های بالا، یکی از عوامل کلیدی برای کاربردهای عملی الکترودهای ذخیره‌کننده انرژی محسوب می‌شود. ظرفیت‌های ویژه به‌دست‌آمده، ظرفیت‌های بالایی برای ابرخازن‌های اکسایشی-کاهشی هستند که می‌تواند به‌دلیل استفاده از ماده فعال با ظرفیت خوب و ساختار نانومتری و متخلخل آن‌ها باشد.

<sup>1</sup> Galvanostatic Charge-Discharge

<sup>2</sup> Voltage Plateau

شدند. بررسی ریخت شناسی، نشانگر ساختار نانومیله‌ای متخلخل ماده‌ای فعال با سطح ویژه بالا برای کاربرد الکتروشیمیایی بهینه بود. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی نشان داد که  $\text{NiMoO}_4$  سنتز شده، ماده الکترودی جالب توجهی برای ابرخازن‌هاست. ماده فعال به‌دست‌آمده، سینتیک و برگشت پذیری بسیار خوب، ظرفیت ویژه بالا و نرخ جریان‌دهی مناسبی را نشان داد. رفتار الکتروشیمیایی خوب نیکل مولبیدات سنتز شده، به ابعاد نانومتری ذرات و هدایت الکتریکی خوب آن نسبت داده شد.

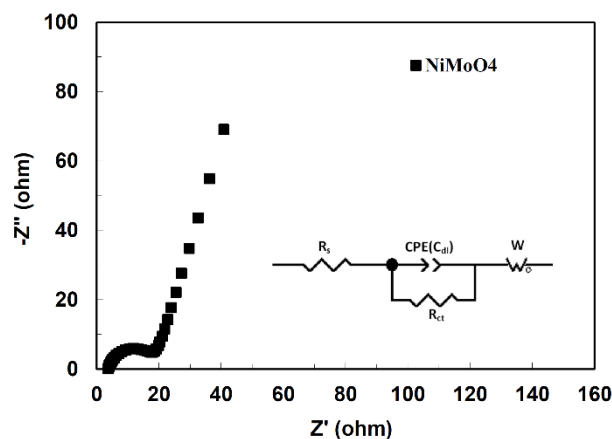
### ۵- سپاسگزاری

از گروه شیمی دانشگاه ملایر که در انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی همکاری بسیاری کردند، سپاسگزاری می‌شود.

### مراجع

- Arico, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J. M., Schalkwijk, W. V., "Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices", *Nature Materials*, Vol. 4, (2005), 366-377. <https://doi.org/10.1038/nmat1368>
- Huang, Y., Liang, J., Chen, Y., "An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors", *Small*, Vol. 8, (2012), 1805-1834. <https://doi.org/10.1002/sml.201102635>
- Karami, R., Kazazi, M., "Synthesis, characterization and electrochemical performance of nanostructured cobalt oxide and nickel cobalt oxide active materials for supercapacitors", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 6, (2017), 61-68. (In Farsi). <https://doi.org/10.30501/jamt.2017.70372>
- Liu, C., Li, F., Ma, L. P., Cheng, H. M., "Advanced materials for energy storage", *Advanced Materials*, Vol. 22, (2010), E28-E62. <https://doi.org/10.1002/adma.200903328>
- Choi, D., Blomgren, G. E., Kumta, P. N., "Fast and reversible surface redox reaction in nanocrystalline vanadium nitride supercapacitors", *Advanced Materials*, Vol. 18, (2006), 1178-1182. <https://doi.org/10.1002/adma.200502471>
- 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>
- Wang, J., Polleux, J., Lim, J., Dunn, B., "Pseudocapacitive contributions to electro-chemical energy storage in  $\text{TiO}_2$  (anatase) nanoparticles", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, (2007), 14925-14931. <https://doi.org/10.1021/jp074464w>
- Jia, H., Sun, T., Li, C., Ma, J., "Hierarchical porous nanostructures assembled from ultrathin  $\text{MnO}_2$  nanoflakes with enhanced supercapacitive performances", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22, (2012), 2751-2756. <https://doi.org/10.1039/C1JM14732C>
- Yuan, C., Yang, L., Hou, L., Shen, L., Zhang, X., Lou, X. W., "Growth of ultra thin mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanosheet arrays on Ni foam for high-performance electrochemical capacitors", *Energy & Environmental Science*, Vol. 5, (2012), 7883-7887. <https://doi.org/10.1039/C2EE21745G>
- Liu, D., Wang, X., Wang, X., Tian, W., Liu, J., Zhi, C., He, D., Bando, Y., Golberg, D., "Ultrathin nanoporous  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -carbon nanosheets with enhanced supercapacitor performance", *Journal*

نشان داده شده در حاشیه شکل ۶، شبیه‌سازی شد و مقادیر  $R_s$  و  $R_{ct}$  به ترتیب برابر با  $3/7$  و  $14/8$  اهم بر سانتی‌متر مربع به‌دست آمد. مقادیر پایین این دو مقاومت می‌تواند نشان‌دهنده هدایت الکتریکی خوب ماده فعال  $\beta\text{-NiMoO}_4$  سنتز شده باشد.



شکل ۶. منحنی نایکوئیست الکتروکود نیکل مولبیدات به همراه مدار معادل الکتروشیمیایی آن

الکتروکود تهیه شده در این پژوهش، در مقایسه با سایر الکتروکودهای خالص و کامپوزیتی نیکل مولبیدات، ظرفیت ویژه و همچنین نرخ جریان‌دهی قابل قبولی را نشان داد. جدول ۱، خلاصه‌ای از نتایج سایر پژوهش‌های مربوط به الکتروکود خازنی نیکل مولبیدات را در مقایسه با الکتروکود تهیه شده در این پژوهش نشان می‌دهد.

جدول ۱. مقایسه نتایج این پژوهش با سایر پژوهش‌ها

الکتروکود	ظرفیت در جریان $1 \text{ A g}^{-1}$	ابقای ظرفیت	مرجع
$\beta\text{-NiMoO}_4$	$730 \text{ F g}^{-1}$	در $63/2\%$	این پژوهش
$\beta\text{-NiMoO}_4$	$680 \text{ F g}^{-1}$	در $57/6\%$	[۱۹]
$\alpha\text{-NiMoO}_4$	$555 \text{ F g}^{-1}$	-	[۲۰]
نانوکامپوزیت $\text{NiMoO}_4$ /گرافن	$1913 \text{ F g}^{-1}$	در $54/8\%$	[۲۱]

### ۴- نتیجه‌گیری

نانومیله‌های  $\beta\text{-NiMoO}_4$  با ریخت‌شناسی و توزیع اندازه یکنواخت با استفاده از روش ساده هیدروترمال سنتز



21. Feng, X., Ning, J., Wang, D., Zhang, J., Xia, M., Wang, Y., Hao, Y., "Heterostructure arrays of NiMoO<sub>4</sub> nanoflakes on N-doping of graphene for high-performance asymmetric supercapacitors", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 816, (2020), 152625-152634. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152625>
22. Tao, Y., Ruiyi, L., Tingting, Y., Zaijun, L., "Nickel/cobalt layered double hydroxide hollow microspheres with hydrangea-like morphology for high-performance supercapacitors", *Electrochimica Acta*, Vol. 152, (2015), 530-537. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.149>
23. Moreno, B., Chinarro, E., Colomer, M. T., Jurado, J. R., "Combustion synthesis and electrical behavior of nanometric β-NiMoO<sub>4</sub>", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 114, (2010), 4251-4257. <https://doi.org/10.1021/jp907870a>
24. Chen, S., Xing, W., Duan, J., Hu, X., Qiao, S. Z., "Nanostructured morphology control for efficient supercapacitor electrodes", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, (2013), 2941-2954. <https://doi.org/10.1039/C2TA00627H>
25. Jiang, H., Zhao, T., Li, C., Ma, J., "Hierarchical self-assembly of ultrathin nickel hydroxide nanoflakes for high-performance supercapacitors", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, (2011), 3818-3823. <https://doi.org/10.1039/C0JM03830J>
26. Guo, D., Zhang, P., Zhang, H., Yu, X., Zhu, J., Li, Q., Wang, T., "NiMoO<sub>4</sub> nanowires supported on Ni foam as novel advanced electrodes for supercapacitors", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, (2013), 9024-9027. <https://doi.org/10.1039/C3TA11487B>
27. Liu, M. C., Kang, L., Kong, L. B., Lu, C., Ma, X. J., Li, X. M., Luo, Y. C., "Facile synthesis of NiMoO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O nanorods as a positive electrode material for supercapacitors", *RSC Advances*, Vol. 3, (2013), 6472-6478. <https://doi.org/10.1039/C3RA22993A>
28. Wu, M. S., Lyu, L. J., Syu, J. H., "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>
29. Kazazi, M., Faryabi, M., "Electrochemically anchored manganese hexacyanoferrate nanocubes on three-dimensional porous graphene scaffold: Towards a potential application in high-performance asymmetric supercapacitors", *Journal of Power Sources*, Vol. 449, (2020), 227510. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227510>
30. Singh, A. K., Sarkar, D., Khan, G. G., Mandal, K., "Unique hydrogenated Ni/NiO core/shell 1D nano-heterostructures with superior electrochemical performance as supercapacitors", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, (2013), 12759-12767. <https://doi.org/10.1039/C3TA12736B>
11. Zhang, G., Lou, X. W., "Controlled growth of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorods and ultrathin nanosheets on carbon nanofibers for high-performance supercapacitors", *Scientific Reports*, Vol. 3, (2013), 1470-1475. <https://doi.org/10.1038/srep01470>
12. Kazazi, M., "Effect of electrodeposition current density on the morphological and pseudocapacitance characteristics of porous nano-spherical MnO<sub>2</sub> electrode", *Ceramics International*, Vol. 44, (2018), 10863-10870. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.138>
13. Kazazi, M., Sedighi, A. R., Mokhtari, M. A., "Pseudocapacitive performance of electrodeposited porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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>
14. Fan, Y., Ma, W., Hea, J., Du, Y., "CoMoO<sub>4</sub> as a novel heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate activation for the degradation of organic dyes", *RSC Advances*, Vol. 7, (2017), 36193-36200. <https://doi.org/10.1039/C7RA04761D>
15. Park, K. S., Seo, S. D., Shim, H. W., Kim, D. W., "Electrochemical performance of Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>MoO<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1) nanowire anodes for lithium-ion batteries", *Nanoscale Research Letter*, Vol. 7, (2012), 35-41. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-35>
16. Xiao, W., Chen, J. S., Li, C. M., Xu, R., Lou, X. W., "Synthesis, characterization and lithium storage capability of AMoO<sub>4</sub> (A = Ni, Co) nanorods", *Chemistry of Materials*, Vol. 22, (2010), 746-754. <https://doi.org/10.1021/cm9012014>
17. Ding, Y., Wan, Y., Min, Y. L., Zhang, W., "General synthesis and phase control of metal molybdate hydrates MMoO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O (M = Co, Ni, Mn, n = 0, 3/4, 1) nano/microcrystals by a hydrothermal approach: magnetic, photocatalytic, and electrochemical properties", *Inorganic Chemistry*, Vol. 47, (2008), 7813-7823. <https://doi.org/10.1021/ic8007975>
18. Senthilkumar, B., Sankar, K. V., Selvan, R. K., Danielle, M., Manickam, M., "Nano α-NiMoO<sub>4</sub> as a new electrode for electrochemical supercapacitors", *RSC Advances*, Vol. 3, (2013), 352-357. <https://doi.org/10.1039/C2RA22743F>
19. Wan, H., Jiang, J., Ji, X., Miao, L., Zhang, L., Xu, K., Chen, H., Ruan, Y., "Rapid microwave-assisted synthesis NiMoO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O nanoclusters for supercapacitors", *Materials Letters*, Vol. 108, (2013), 164-167. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.06.099>
20. Lu, X., Jia, W., Chai, H., Hu, J., Wang, S., Cao, Y., "Solid-state chemical fabrication of one-dimensional mesoporous β-nickel molybdate nanorods as remarkable electrode material for supercapacitors", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 534, (2019), 322-331. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.042>