

## سنتر ریخت - کنترل شده نانومیله $\alpha\text{-MnO}_2$ در شرایط بی نیاز از قالب و بررسی رفتار خازنی الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت آن با گرافن اکسید کاهش یافته

نرجس روحی و شاهد حسن پور\*

گروه نانوفناوری، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، گیلان، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۶/۲۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۵)

چکیده: در این تحقیق، نانومیله های  $\alpha\text{-MnO}_2$  با یک روش جدید آب گرمایی ریخت - کنترل شده در شرایط بدون نیاز به قالب جهت کاربرد در ذخیره سازی الکتروشیمیایی انرژی تهیه شد. اکسید گرافن با استفاده از روش هامر اصلاح شده تهیه شد. گروه های اکسیژن دار با استفاده از هیدرازین جهت تولید اکسید گرافن کاهش یافته حذف شدند. نانوکامپوزیت های اکسید گرافن کاهش یافته و دی اکسید منگنز با درصد های مختلف ( $G_{80}M_{20}$ ,  $G_{40}M_{60}$ ,  $G_{20}M_{80}$ ) ساخته شدند و با روش های مناسب با موفقیت مشخصه یابی شدند. برای بررسی رفتار خازنی الکتروشیمیایی نمونه های مختلف، آزمایش های ولتامتری چرخه ای، شارژ/تخلیه گالوانوستاتیک در یک سیستم سه الکترودی با محلول  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  با غلظت ۰/۵ مولار به عنوان الکترولیت انجام شد. مطالعه طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و ولتامتری چرخه ای در محلول ۱۰ میلی مولار  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  حاوی  $\text{KCl}$  با غلظت ۰/۱ مولار برای مطالعه خواص سطحی الکترود انجام شد و نشان داد که الکترود  $G_{40}M_{60}$  دارای کمترین مقاومت در برابر انتقال بار و نفوذ یونی می باشد. نتایج آزمایش های الکتروشیمیایی رفتار ابرخازنی عالی نانوکامپوزیت  $G_{40}M_{60}$  و پایداری بالای ۹۱ درصد پس از ۵۰ چرخه شارژ-تخلیه در چگالی جریان  $5\text{Ag}^{-1}$  را نشان داد. ظرفیت ویژه برای نانوکامپوزیت  $G_{40}M_{60}$  بیشتر از سایر نمونه ها و معادل با  $179/72\text{ Fg}^{-1}$  در چگالی جریان  $0/6\text{ Ag}^{-1}$  محاسبه شد.

واژه های کلیدی: ابرخازن، نانوکامپوزیت، دی اکسید منگنز، گرافن کاهش یافته، آب گرمایی.

\* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: s\_hassanpoor@guilan.ac.ir

# Synthesis of Template Free Morphology Controlled $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Nanorod and Electrochemical Capacitive Study of its RGO Nanocomposite

N. Rouhi and S. Hassanpoor\*

Department of Nanotechnology, Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

## ABSTRACT

In this research,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanorod was synthesized by a novel morphology controlled hydrothermal method in the absence of mold for electrochemical energy storage. Graphite oxide (GO) was synthesized using the modified Hummers method. The oxygenated groups of GO were eliminated by the use of hydrazine to produce the reduced graphene oxide (RGO). Nanocomposites with different percentages were made with reduced graphene oxide (G) and manganese dioxide (M) (G<sub>20</sub>M<sub>80</sub>, G<sub>40</sub>M<sub>60</sub>, G<sub>80</sub>M<sub>20</sub>) and were characterized successfully with appropriate methods. To investigate the electrochemical capacitor behavior of various samples, cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge/discharge (GCD) experiments were performed in a three-electrode system containing 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution as the electrolyte. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry (CV) study in 10 mM K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> containing 0.1 M KCl also investigated to evaluate the surface properties of the electrodes. The results of the electrochemical experiments showed that the G<sub>40</sub>M<sub>60</sub> electrode had the lowest resistance to charge transfer and ionic diffusion. The results of electrochemical tests revealed excellent supercapacitor behavior of G<sub>40</sub>M<sub>60</sub> nanocomposite and high stability of 91% after 50 charge-discharge cycles at 5 Ag<sup>-1</sup> current density. The specific capacitance for the G<sub>40</sub>M<sub>60</sub> nanocomposite was higher than that of other samples and was calculated as 179.72 F.g<sup>-1</sup> in current density of 0.6 A.g<sup>-1</sup>.

**Keywords:** Electrochemical supercapacitor, Nanocomposite, MnO<sub>2</sub>, RGO, Hydrothermal.

## ۱- مقدمه

امروزه منابع انرژی پاک، کارآمد و پایدار به دلیل فناوری‌های جدید مرتبط با تبدیل انرژی، ذخیره‌سازی، کاهش سوخت‌های فسیلی و افزایش آلودگی زیست‌محیطی، یک نیاز مبرم است (۱). خازن‌های الکتروشیمیایی یا به عبارت دیگر ابرخازن‌ها به دلیل چگالی توان بالاتر نسبت به خازن‌های معمولی و همچنین عمر چرخه‌ای طولانی، به عنوان یک دستگاه ذخیره انرژی جدید بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند (۲). ابرخازن‌ها را می‌توان به سه دسته طبقه‌بندی کرد: خازن دو لایه الکتروشیمیایی<sup>۱</sup> شبه‌خازن و نوع هیبریدی که از ترکیب EDLC و شبه‌خازن تشکیل می‌شود. EDLC ها، ذخیره‌سازی انرژی و مکانیسم انتشار بر اساس جداسازی بار در مقیاس نانو در سطح مشترک الکتروشیمیایی تشکیل شده بین الکترو و الکترولیت است. در مقابل، شبه-خازن‌ها مبتنی بر واکنش ردوکس فارادایی هستند که شامل مواد الکترو و پر انرژی مبتنی بر اکسیدهای فلزی، کربن‌های آغشته به فلز یا پلیمرهای رسانا است (۳). هزینه کم، سازگاری با محیط

زیست و ظرفیت ویژه نظری بالا دی‌اکسید منگنز (MnO<sub>2</sub>) به عنوان نوعی ماده شبه‌خازنی توجه فزاینده‌ای را به خود جلب کرده است (۴). اکسیدهای منگنز و اکسی هیدروکسیدها به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جدید در بسیاری از کاربردهای فناوری مانند واکنش الکتروشیمیایی، باتری‌ها، کاتالیزور و مواد مغناطیسی مورد توجه هستند (۵). در میان پلی‌مورف‌های مختلف MnO<sub>2</sub> مانند  $\alpha$ ،  $\beta$ ،  $\gamma$ ،  $\epsilon$  و  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>، شکل  $\beta$  کم‌ترین فعالیت را دارا است در حالی که شکل  $\alpha$  و  $\gamma$  به دلیل ساختار و اندازه تونل‌های آن، هم از نظر شیمیایی و هم از نظر الکتروشیمیایی فعال‌تر است (۶). گزارش شده است که ظرفیت شبه خازنی MnO<sub>2</sub> در الکترولیت‌های خنثی آبی را می‌توان به واکنش ردوکس زیر نسبت داد:



در معادله (۱) فوق،  $\text{X}^+$  به معنی  $\text{H}^+$  یا کاتیون‌های فلز قلیایی مانند  $\text{Na}^+$  و  $\text{K}^+$  است (۷-۸). اما رسانایی الکتریکی ضعیف، ساختارهای متراکم و سطح کوچک عملکرد آن را محدود

شد. نانوکامپوزیت حاضر دارای روش سنتز ساده و عملکرد الکتروشیمیایی عالی می باشد که در مقایسه با مطالعات پیشین عملکرد خازنی الکتروشیمیایی بهتری نشان می دهد. بنابراین نانوکامپوزیت حاضر نامزد مناسبی برای خازن های الکتروشیمیایی با کارایی بالا است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- ابزار شناسایی

از یک سلول سه الکترودی معمولی با یک الکتروود مرجع  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (در اشباع  $\text{KCl}$ ) و یک سیم پلاتین به عنوان الکتروود مخالف، جهت آزمایشات الکتروشیمیایی توسط دستگاه پتانسیواستات/گالوانوستات Autolab (مدل PGSTAT 302N) ساخت کشور هلند مجهز به نرم افزار NOVA استفاده شد. الگوی پراش اشعه ایکس<sup>۵</sup> با استفاده از اندازه گیری پراش اشعه ایکس با استفاده از طیف سنج پراش پرتو ایکس مدل STOE-STADI ساخت کشور آلمان با منبع تابش مس ( $K\alpha = 1.54 \text{ \AA}$ )، ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۴۰ میلی آمپر تعیین شد. از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۶</sup> (FESEM، TESCAN، VEGA3، ساخت جمهوری چک) برای تهیه تصاویر FESEM استفاده شد. هم زدن محلول های نمونه توسط یک همزن مغناطیسی (هایدولف، آلمان) انجام شد. یک پروب اولتراسونیک مدل SONO PULSE-HD3400 BANDELIN ساخت کشور آلمان برای کمک به فرآیند پراکندگی استفاده شد. در فرآیند جداسازی فاز از سانتریفیوژ مدل Z323-THERMAL ساخت ترکیه استفاده شد. طیف مادون قرمز تبدیل فوری<sup>۷</sup> با استفاده از دیسک  $\text{KBr}$  توسط یک طیف سنج مادون قرمز مدل Bruker, Alpha ساخت کشور آلمان تهیه شد. از یک اتوکلاو ۱۷۸ میلی لیتری با درپوش تفلون برای سنتز هیدروترمال استفاده شد.

### ۲-۲- مواد شیمیایی و معرف ها

پودر گرافیت،  $\text{HCl}$ ،  $\text{H}_2\text{O}_2$ ،  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ،  $\text{KMnO}_4$ ،  $(\text{CH}_3\text{COO})_2$

می کرد (۹). امروزه نانومواد به دلیل خواص ویژه خود مانند سطح ویژه بزرگ و فعالیت بالا (اثر اندازه کوانتومی)، ظرفیت جذب بالا و سهولت اصلاح سطح در مطالعات بسیار مورد علاقه می باشند (۱۱-۱۰). گرافن به عنوان یک تک لایه دوبعدی از اتم های کربن با هیبریداسیون  $sp^2$  در سال های اخیر توجه فزاینده ای را به خود جلب کرده است که عمدتاً به دلیل خواص عالی آن مانند استحکام مکانیکی زیاد، رسانایی الکتریکی و حرارتی خوب، سطح ویژه بسیار بالا و غیره است (۱۲). روش های مختلفی برای تهیه کامپوزیت گرافن/  $\text{MnO}_2$  مانند تابش به کمک مایکروویو (۱۳)، رسوب الکتریکی (۱۴) و رسوب الکتروفوریتیک (EPD) (۱۵)، ارائه شده است. در مطالعه حاضر، نانومیله  $\alpha\text{-MnO}_2$  ابتدا با یک روش هیدروترمال کنترل شده مورفولوژی جدید با یک واکنش ساده بین  $\text{KMnO}_4$  و  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  در محیط اسیدی سنتز شد. از مزایای روش مذکور می توان به سادگی روش، عدم استفاده از قالب ها و سورفکتانت ها جهت تولید نانومیله  $\alpha\text{-MnO}_2$ ، استفاده از مواد اولیه جدید نسبت به مطالعات قبلی و بنابراین صرفه جویی در وقت و هزینه را نام برد. سپس اکسید گرافن<sup>۲</sup> با استفاده از روش اصلاح شده هامر<sup>۳</sup> سنتز شد. گروه های اکسیژن دار GO با استفاده از هیدرازین به صورت اکسید گرافن کاهش یافته<sup>۴</sup> حذف شدند. در مرحله بعد، نانوصفحات اکسید گرافن کاهش یافته با نانومیله های  $\alpha\text{-MnO}_2$  به صورت درصد های مختلف با روشی بسیار آسان و ارزان به وسیله همزن مغناطیسی اصلاح شدند. در نهایت، نانوکامپوزیت ها با موفقیت به عنوان مواد کاتدی برای خازن های الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفتند. رفتار الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت ها با استفاده از تکنیک های الکتروشیمیایی مانند ولتامتری چرخه ای (CV)، آزمون شارژ-تخلیه گالوانوستاتیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. کامپوزیت با ۶۰ درصد وزنی  $\text{MnO}_2$  و ۴۰ درصد وزنی اکسید گرافن کاهش یافته ( $G_{40}M_{60}$ ) بالاترین ظرفیت ویژه معادل با  $176/2 \text{ Fg}^{-1}$  را در چگالی جریان  $10/6 \text{ A g}^{-1}$  ارائه کرد. حفظ ظرفیت تا ۹۱ درصد پس از ۵۰ چرخه مشاهده

دقیقه ادامه یافت و در نهایت، ۱۴۰ میلی لیتر آب مقطر، به آرامی به مخلوط اضافه شد. دمای مخلوط واکنش پس از افزودن آب به سیستم به ۹۸ درجه سانتی گراد افزایش یافت و کنترل دمایی در ۳۵ درجه سانتی گراد انجام شد. مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه در این شرایط نگهداری شد. در نهایت ۸۰۰ میلی لیتر آب مقطر و ۳۰ میلی لیتر محلول H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ۳۰٪ اضافه شد. پس از ۲۴ ساعت نگهداری در دمای اتاق، مخلوط فیلتر شده و با ۱۰ میلی لیتر محلول آبی ۵٪ HCl، تا زمانی که سولفات با BaCl<sub>2</sub> شناسایی نشود شسته شد. اکسید گرافن (GO) به دست آمده در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ روز خشک شد (۱۶-۱۷). یک سوسپانسیون اکسید گرافن (۴ میلی لیتر H<sub>2</sub>O، ۱۲ میلی گرم GO) به کمک تابش امواج فراصوت به مدت ۱ ساعت تولید شد. پس از افزودن DMF (نسبت حجمی DMF/H<sub>2</sub>O معادل با ۹، سوسپانسیون قهوه‌ای روشن صفحات اکسید گرافن کاملاً پایدار با غلظت ۰/۳ میلی گرم بر میلی لیتر تهیه شد. کاهش شیمیایی سوسپانسیون اکسید گرافن با هیدرازین مونوهیدرات (۴μl) به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد با هم زدن انجام شد و یک سوسپانسیون سیاه رنگ همگن از نانوصفحات RGO با تعداد کمی ذرات سیاه آگلومره ایجاد کرد (۱۸).

#### ۲-۵- سنتز نانوکامپوزیت $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> / RGO

نانوکامپوزیت  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/RGO از طریق روش اختلاط آسان با مقدار از پیش تعیین شده RGO از محلول سوسپانسیون آن با مقادیر مناسب  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> به مدت ۲ ساعت بر روی یک همزن مغناطیسی تهیه شد. تبخیر حلال به مدت ۳ روز در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد انجام شد. مکانیسم این فرآیند جذب نانومیله‌های اکسید منگنز بر روی نانوصفحات اکسید گرافن احیا شده با برهمکنش واندروالس می‌باشد.

#### ۲-۶- روش عمومی برای اندازه‌گیری ظرفیت الکتروشیمیایی

برای تهیه الکتروود کار، یک الکتروود کربن شیشه‌ای (قطر ۲

Mn، Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>، هیدرازین مونوهیدرات، دی‌متیل فرمامید و اتانول و سایر نمک‌ها و حلال‌های مورد استفاده از شرکت مرک آلمان خریداری شد و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. تمام محلول‌های آبی با آب دوبار تقطیر تهیه شد.

#### ۲-۳- سنتز نانومیله‌های $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>

نانومیله  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> توسط یک واکنش هیدروترمال جدید بین KMnO<sub>4</sub> و Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> در محیط اسیدی سنتز شد. به این منظور، ۱/۵ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۱ مولار به صورت قطره قطره به ۴۰/۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۱۵ مولار KMnO<sub>4</sub> اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شد. سپس، ۴۰/۰ میلی لیتر از Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> ۰/۰۱۵ مولار به صورت قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه شد و به مدت ۱۵ تا ۲۰ دقیقه در دمای اتاق به هم زدن ادامه داده شد. محلول به دست آمده به اتوکلاو ۱۷۸ میلی لیتری با پوشش تفلون منتقل شد و پس از بستن پیچ‌های آن در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۸ ساعت در کوره حرارت داده شد. پس از اتمام هیدروترمال، یک سوسپانسیون سیاه رنگ به دست آمد. رسوب با سانتریفیوژ از محلول جدا شد و چندین مرتبه با آب مقطر شسته شد و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. در این واکنش نسبت مساوی دو پیش ساز (Mn<sup>7+</sup>:Mn<sup>2+</sup> = 1:1) ممکن است دلیل تشکیل این فاز از MnO<sub>2</sub> باشد و Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> نقشی دوگانه برای سنتز و کنترل مورفولوژی محصول بدون استفاده از هیچ گونه‌ای از سورفکتانت‌ها یا قالب‌ها دارد.

#### ۲-۴- سنتز گرافن اکسید کاهش یافته RGO

اکسید گرافن (GO) از پودر گرافیت طبیعی با روش هامر اصلاح شده سنتز شد. به این منظور، پودر گرافیت (۱ گرم) به H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> سرد (۰ °C) و غلیظ (۲۳ میلی لیتر، ۹۸ درصد) اضافه شد و سپس ۶ گرم KMnO<sub>4</sub> به تدریج با هم زدن و سرد شدن به مخلوط اضافه شد. دمای محلول در طول عملیات زیر ۲۰ درجه سانتی گراد نگه داشته شد. مرحله هم زدن به مدت ۱۲۰

گرافیت، اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته را نشان می دهد. طیف زیر قرمز GO (شکل ۱-ب) انواع مختلف، گروه های عاملی حاوی اکسیژن را نشان می دهد. نوار پهن در محدوده  $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده ارتعاش کششی O-H گروه های هیدروکسیل است. قله در  $1725\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده پیوند  $\text{C=O}$  در گروه عاملی COOH است. قله ها در  $1383\text{ cm}^{-1}$ ،  $1218\text{ cm}^{-1}$  و  $1051\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شدند که به ترتیب با تغییر شکل O-H، ارتعاش کششی C-OH و کشش C-O مطابقت دارند. قله در  $1625\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $\text{C=C}$  ارتعاش اسکلتی اکسید گرافن است (۱۶ و ۲۰). طیف زیر قرمز RGO (شکل ۱-ج) حذف یا کاهش قابل توجه این ارتعاشات مشخصه به دلیل گروه های عاملی اکسیژن دار را نشان داد. بنابراین، حذف گروه های عاملی اکسیژن دار روی GO با واکنش کاهش در محلول هیدرازین تأیید می گردد. قله در  $3443\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حالت کشش هیدروکسیل است. قله کوچک و باریک در  $2915\text{ cm}^{-1}$  و  $2854\text{ cm}^{-1}$  به دلیل پیوندهای C-H روی لایه های ورق گرافن است. یک قله جدید در طیف RGO در  $1542\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی N-C نسبت داده می شود که نشان دهنده مولکول های آمین باقی مانده در ساختار مسطح است. همان طور که مشاهده می شود پیک  $\text{C=O}$  در  $1725\text{ cm}^{-1}$  در RGO حذف شد.

شکل (۲) طیف FT-IR نانوساختارهای  $\text{MnO}_2$ ، RGO و نانوکامپوزیت های  $\text{MnO}_2/\text{RGO}$  را با درصد های مختلف ( $\text{G}_{80}\text{M}_{20}$ ،  $\text{G}_{40}\text{M}_{60}$  و  $\text{G}_{20}\text{M}_{80}$ ) نشان می دهد. طیف FT-IR از  $\alpha\text{-MnO}_2$  (شکل ۲-الف) نوارهای وسیع را در حدود  $3417\text{ cm}^{-1}$  و  $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده حالات کششی و خمشی پیوند O-H مربوط به آب جذب شده ساختاری و فیزیکی در  $\text{MnO}_2$  می باشد. قله های  $712\text{ cm}^{-1}$ ،  $520\text{ cm}^{-1}$ ،  $464\text{ cm}^{-1}$  را می توان به ارتعاشات کششی Mn-O در ساختار پایه هشت وجهی  $\text{MnO}_6$  نسبت داد. نوار جذب در  $464\text{ cm}^{-1}$  به دلیل ارتعاش ناشی از جابجایی آنیون های اکسیژن نسبت به یون های منگنز در امتداد جهت زنجیره های هشت وجهی

میلی متر، شرکت آذر الکترو، ساخت ایران) به وسیله در دوغاب آلومینا ۵/۰ میکرومتر و پارچه پولیش به همراه آب مقطر صیقل داده شد. سپس الکترو پولیش داده شده در مخلوط (V/V) ۱/۱: آب/اتانول تحت تابش امواج الکترومغناطیس قرار داده شد. مخلوط ماده فعال از ۱۵ میلی گرم نانوکامپوزیت، ۳ میلی لیتر اتانول و ۳۰ میکرو لیتر محلول نافینون تهیه شد. پس از قرار دادن در معرض امواج فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه، ۵/۰ میکرو لیتر از مخلوط ماده فعال به وسیله یک نمونه بردار روی سطح یک الکترو کربن شیشه ای تازه صیقلی شده ریخته شد تا یک فیلم روی الکترو تشکیل شود. فیلم در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه خشک شد. آزمایش های ولتامتری چرخه ای<sup>۸</sup>، شارژ/تخلیه گالوانوستاتیک<sup>۹</sup> در محلول  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  با غلظت ۵/۰ مولار به عنوان الکترو لیت انجام شد. مطالعه طیف سنجی امیدانس الکتروشیمیایی<sup>۱۰</sup> و ولتامتری چرخه ای در محلول  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  با غلظت ۱۰ میلی مولار و KCl با غلظت ۱/۰ مولار نیز برای نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت. آزمون GCD برای ارزیابی عملکرد خازنی مواد فعال استفاده شد. ظرفیت ویژه<sup>۱۱</sup> بر اساس  $\text{Fg}^{-1}$  از معادله (۲) محاسبه شد:

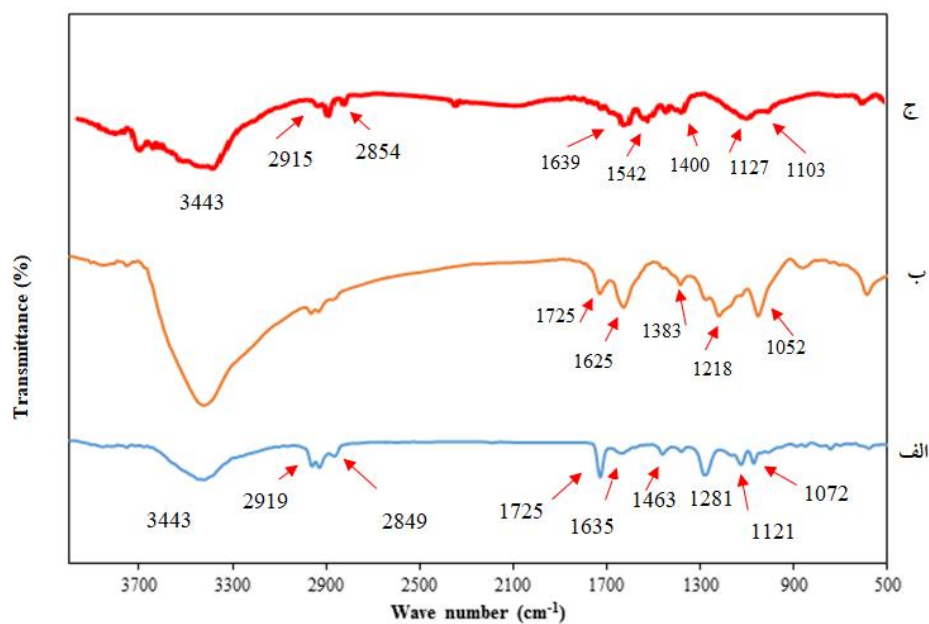
$$SC = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (2)$$

که در این معادله  $I$ ،  $\Delta t$  و  $\Delta V$ ، به ترتیب جریان تخلیه (A)، زمان تخلیه (s) و محدوده پتانسیل تخلیه (V) هستند و  $m$  (g) نشان دهنده جرم مواد فعال الکترو است (۱۹).

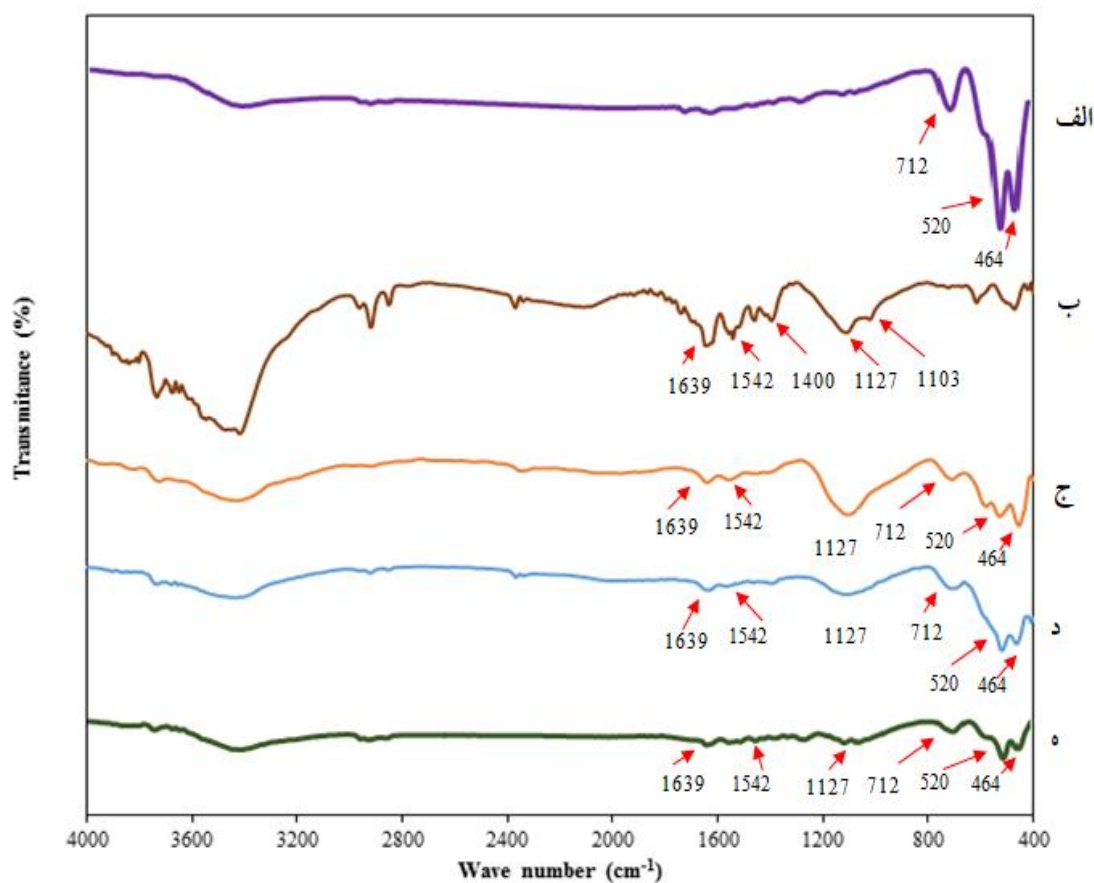
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه یابی مواد

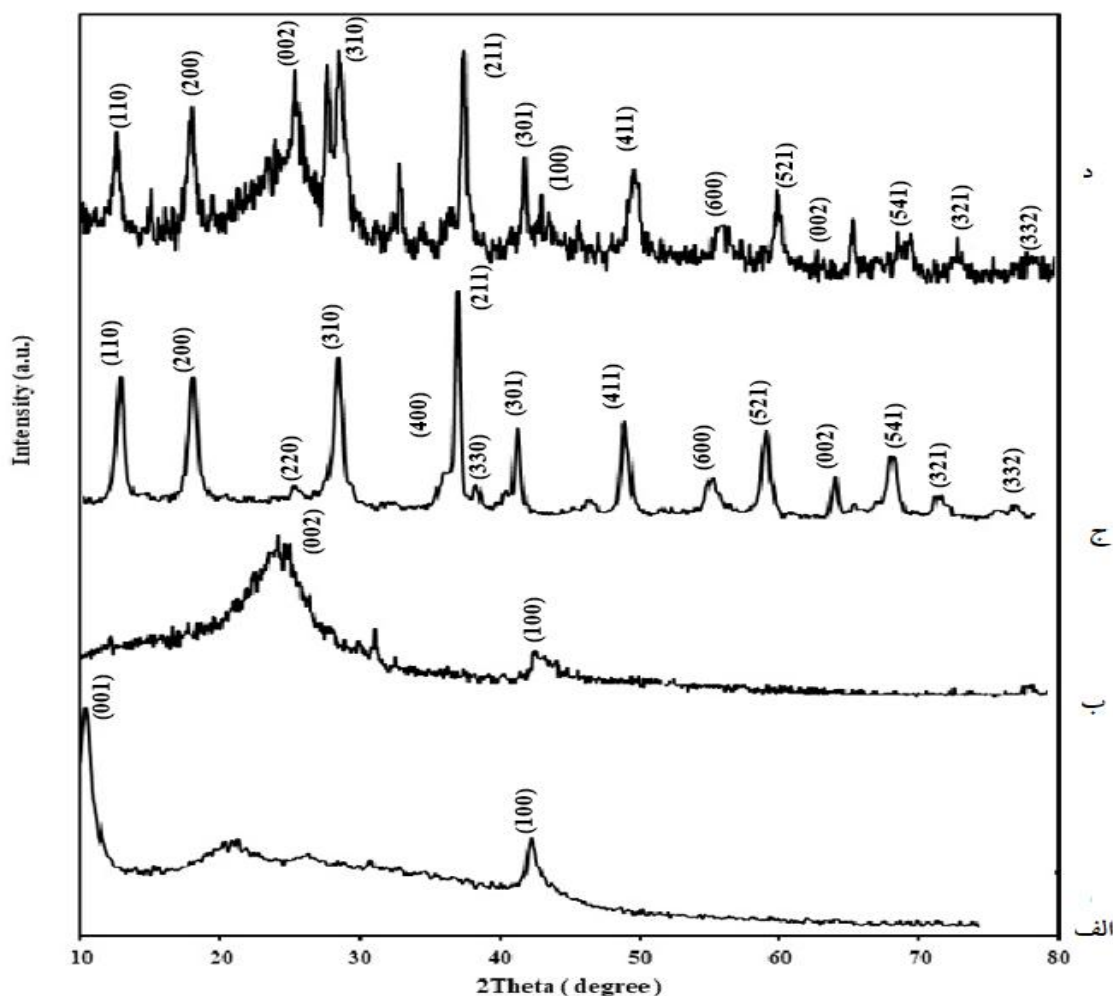
نمونه ها با روش های طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۱۲</sup>، FT-IR، FESEM و XRD با موفقیت مشخصه یابی شدند. طیف سنجی FT-IR یک ابزار تحلیلی است که می تواند به طور مؤثر برای بررسی سطح نانوذرات عامل دار استفاده شود. بنابراین، ساختار  $\text{MnO}_2$ ، GO، RGO و نانوکامپوزیت ها ابتدا با طیف سنجی FT-IR بررسی شد. شکل (۱) طیف FT-IR



شکل ۱- طیف FT-IR مربوط به گرافیت (الف)، GO (ب) و RGO (ج).



شکل ۲- طیف FT-IR مربوط به  $\text{MnO}_2$  (الف)، RGO (ب) و نانوکامپوزیت  $\text{MnO}_2/\text{RGO}$  با درصد های مختلف ( $\text{G}_{20}\text{M}_{80}$  و  $\text{G}_{40}\text{M}_{60}$ ،  $\text{G}_{80}\text{M}_{20}$  به ترتیب، ج-ه).



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به GO (الف)، RGO (ب)، MnO<sub>2</sub> (ج) و نانوکامپوزیت MnO<sub>2</sub>/RGO (د).

تحقیقات نانوذرات مورد استفاده قرار گرفته‌اند و برای توصیف مواد در این مطالعه به کار گرفته شده‌اند. الگوهای XRD مربوط به GO، RGO، MnO<sub>2</sub> و نانوکامپوزیت G<sub>40</sub>M<sub>60</sub> در شکل (۳) نشان داده شده است. شکل (۳-الف) الگوی پراش اکسید گرافن را نشان می‌دهد. پیک قوی و تیز در  $2\theta = 10.6^\circ$  درجه مربوط به بازتاب صفحات (۰۰۱) GO است و فاصله بین لایه‌ها به دلیل وجود گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن (هیدروکسیل، اپوکسی و کربونیل) بسیار بزرگ‌تر از گرافیت بکر (۰۳۴ نانومتر) می‌باشد (۲۳-۲۴). شکل (۳-ب) الگوی پراش RGO را نشان می‌دهد (JCPDS 75-1621). در این الگو، قله در

می‌باشد. جذب در  $712\text{ cm}^{-1}$  به حالت کشش هشت وجهی MnO<sub>6</sub> در طول زنجیره دوگانه نسبت داده می‌شود (۲۱-۲۲). در تمام طیف‌های نانوکامپوزیت‌ها، قله‌های  $464\text{ cm}^{-1}$ ،  $520\text{ cm}^{-1}$  و  $712\text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> و قله‌های  $1072\text{ cm}^{-1}$ ،  $1127\text{ cm}^{-1}$ ،  $1524\text{ cm}^{-1}$  و  $1639\text{ cm}^{-1}$  مربوط به RGO هستند. مشاهده شدت این نوارها با توجه به نسبت درصد  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/RGO سنتز موفق آمیز مواد فعال کاتدی را اثبات می‌کند.

الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) به عنوان یک ابزار مشخصه‌یابی اصلی برای به دست آوردن ویژگی‌های مهم، مانند ساختار بلوری، اندازه بلور و کرنش، به طور گسترده در

ترکیب شیمیایی نانوکامپوزیت با استفاده از روش EDS بررسی شده (شکل ۵). سه قله در  $0.64 \text{ keV}$ ،  $0.9 \text{ keV}$  و  $6.54 \text{ keV}$  به ترتیب مربوط به  $\text{MnL}_{\alpha 1}$ ،  $\text{MnK}_{\alpha 2}$  و  $\text{MnK}_{\beta 1}$  می باشد. یک قله در  $0.28 \text{ keV}$  مربوط به  $\text{Ck}\alpha$  جز RGO در نانوکامپوزیت می باشد. قله اکسیژن در همان موقعیت قله  $\text{MnL}_{\alpha 1}$  یافت می شود (۲۶). دو قله در  $0.4 \text{ keV}$  و  $0.6 \text{ keV}$  به ترتیب مربوط به  $\text{Kk}_{\alpha}$  و  $\text{Kk}_{\beta}$  می باشد که به علت حضور  $\text{k}^+$  در ماتریس  $\text{MnO}_2$  ناشی از مواد اولیه می باشد که به طور معمول در فرایند سنتز  $\text{MnO}_2$  اتفاق می افتد (۲۸-۲۷). قله های مربوط به  $\text{Au}$  و  $\text{Si}$  در طیف از پوشش طلا و فیبر سیلیکون در فرایند ساخت نمونه در بررسی FESEM ناشی می شوند (۲۹).

### ۳-۲- اندازه گیری عملکرد الکتروشیمیایی

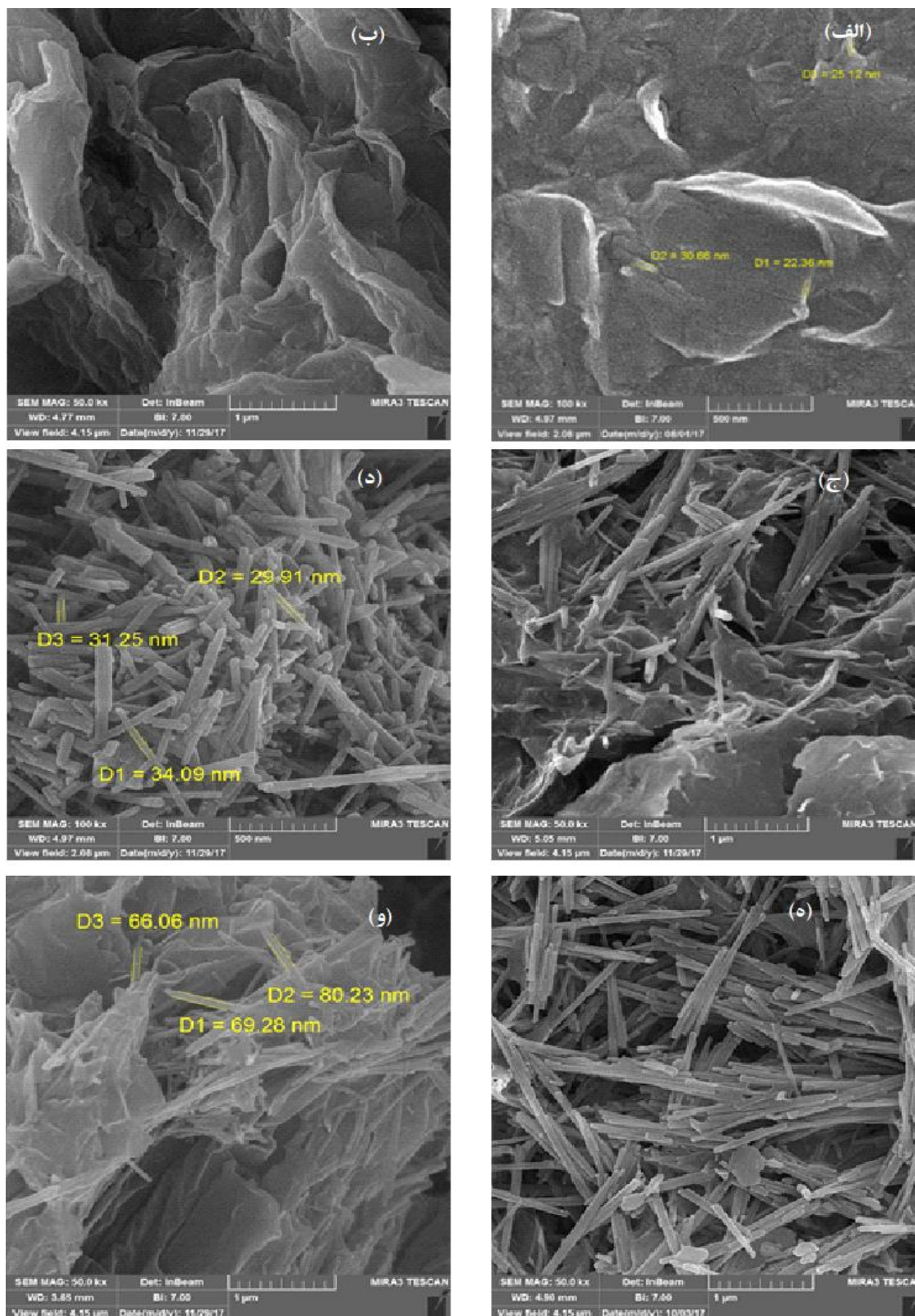
مطالعه عملکرد خازنی الکتروشیمیایی ماده سنتز شده با ولتامتری چرخه ای (CV) و آزمون شارژ-تخلیه گالوانواستاتیک (GCD) با استفاده از یک سیستم سه الکترودی انجام شد. برای ساخت الکتروود کار، یک الکتروود کربن شیشه ای طبق روش عمومی قبل از آزمایش الکتروشیمیایی تهیه شد. آزمون CV در محدوده پتانسیل بین  $-0.1$  و  $1.0$  ولت با نرخ های مختلف روبش در الکتروولیت  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  با غلظت  $0.5$  مولار برای مواد مختلف ثبت شد. شکل (۶-الف) منحنی های CV مربوط به  $\text{GO}$ ،  $\text{RGO}$ ،  $\alpha\text{-MnO}_2$ ،  $\text{G}_{20}\text{M}_{80}$ ،  $\text{G}_{40}\text{M}_{60}$  و  $\text{G}_{80}\text{M}_{20}$  را در نرخ روبش  $20 \text{ mVs}^{-1}$  نشان می دهد.

منحنی CV برای الکتروود RGO تقریباً در حالت ایده آل مستطیل شکل است و خالت خازنی معمولی دو لایه الکتروشیمیایی را نشان می دهد (۲۷). ولتامتری چرخه ای از  $\text{MnO}_2$  به صورت نسبتاً مستطیل شکل و دارای قله های ردوکس خفیف است که نشان دهنده برگشت پذیری الکتروشیمیایی ایده آل و خواص خازنی  $\text{MnO}_2$  است. پیک اکسیداسیون و کاهش در منحنی CV این ماده نیز به علت ورود و خروج کاتیون در الکتروود و ماهیت شبه خازنی  $\text{MnO}_2$  نسبت داده می شود (۳۰). همان طور که مشاهده می گردد، مساحت زیر

$10/6 = 2\theta$  درجه به طور کامل ناپدید شد و یک قله جدید در  $24/4 = 2\theta$  درجه تشکیل شد که کاهش موفقیت آمیز نانوصفحات GO و سنتز RGO را تأیید می کند. قله پراش در  $42/8 = 2\theta$  درجه با صفحه (۱۰۰) ساختار شش ضلعی کربن مرتبط است (۲۵). در شکل (۳-ج) تمام پیک های پراش را می توان منحصرأ به فاز چهارضلعی خالص  $\alpha\text{-MnO}_2$  با ثابت شبکه  $a=9.823$  و  $c=2.856$  آنگستروم و  $a=9.823$  (JCPDS 44-0141). هیچ قله ای برای انواع دیگر کریستال های  $\text{MnO}_2$  مشاهده نمی شود که نشان می دهد محصولات از مواد تک فاز  $\alpha\text{-MnO}_2$  هستند. قله های پراش تیز، بلورینگی بالای محصولات را نشان می دهد (۲۱). شکل (۳-د) الگوی XRD نانوکامپوزیت  $\alpha\text{-MnO}_2/\text{RGO}$  را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، تمام انعکاس های اصلی  $\alpha\text{-MnO}_2$  و RGO می توانند به خوبی در فاز خالص نمایه شوند. قله پراش گسترده در حدود  $20-25$  درجه را می توان به گرافن نامنظم انباشته شده موجود در نانوکامپوزیت نسبت داد.

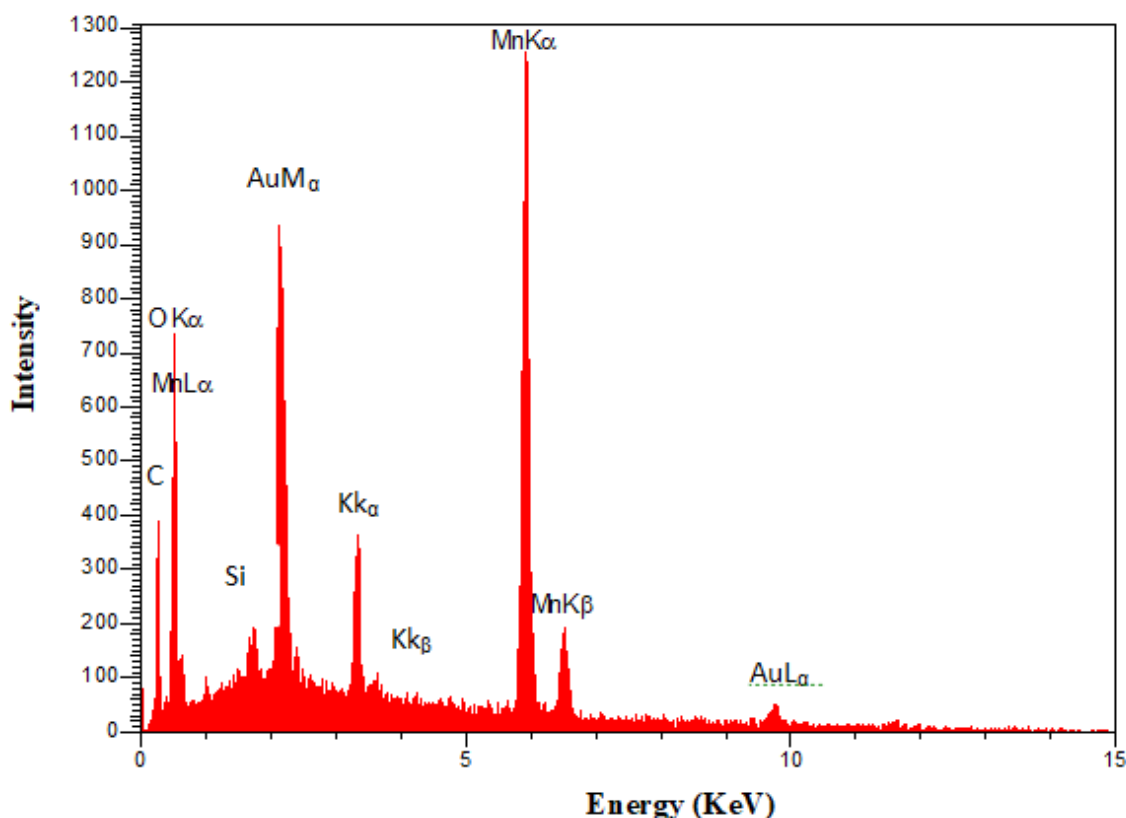
بررسی ریخت شناسی  $\text{GO}$ ،  $\text{RGO}$ ،  $\alpha\text{-MnO}_2$  و نانوکامپوزیت ها توسط FESEM همان طور که در شکل (۴) نشان داده شده است، انجام شد. تصویر FESEM از GO به وضوح به عنوان ساختار لایه لایه را نشان داده می شود، در حالی که ورقه های RGO تا حدی تجمع پیدا کردند. این موضوع به دلیل حذف برخی از گروه های عاملی اکسیدی از سطح نانوصفحات GO است. نانومیله های  $\text{MnO}_2$  (شکل ۴-ج) دارای میانگین عرض  $50$  نانومتر و طول  $1500$  نانومتر و حالت تک پخشی مناسبی هستند. شکل (۴-د، ه، و) تصاویر FESEM نانوکامپوزیت  $\alpha\text{-MnO}_2/\text{RGO}$  را با نسبت های مختلف نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، با افزایش محتوای نانومیله  $\text{MnO}_2$  از  $20$  درصد به  $80$  درصد، چگالی نانومیله های  $\text{MnO}_2$  افزایش می یابد. با این حال، در همه کامپوزیت ها، تماس نزدیک بین نانوصفحات RGO و نانومیله های  $\text{MnO}_2$  پیچیده شده را می توان به وضوح مشاهده کرد که برای بهبود درجه بالای هدایت الکتریکی بسیار مهم می باشد.





شکل ۴- الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه

(الف) GO، (ب) RGO، (ج)  $\text{MnO}_2$  و نانوکامپوزیت‌های (د) G80M20، (ه) G40M60 و (و) G20M80.

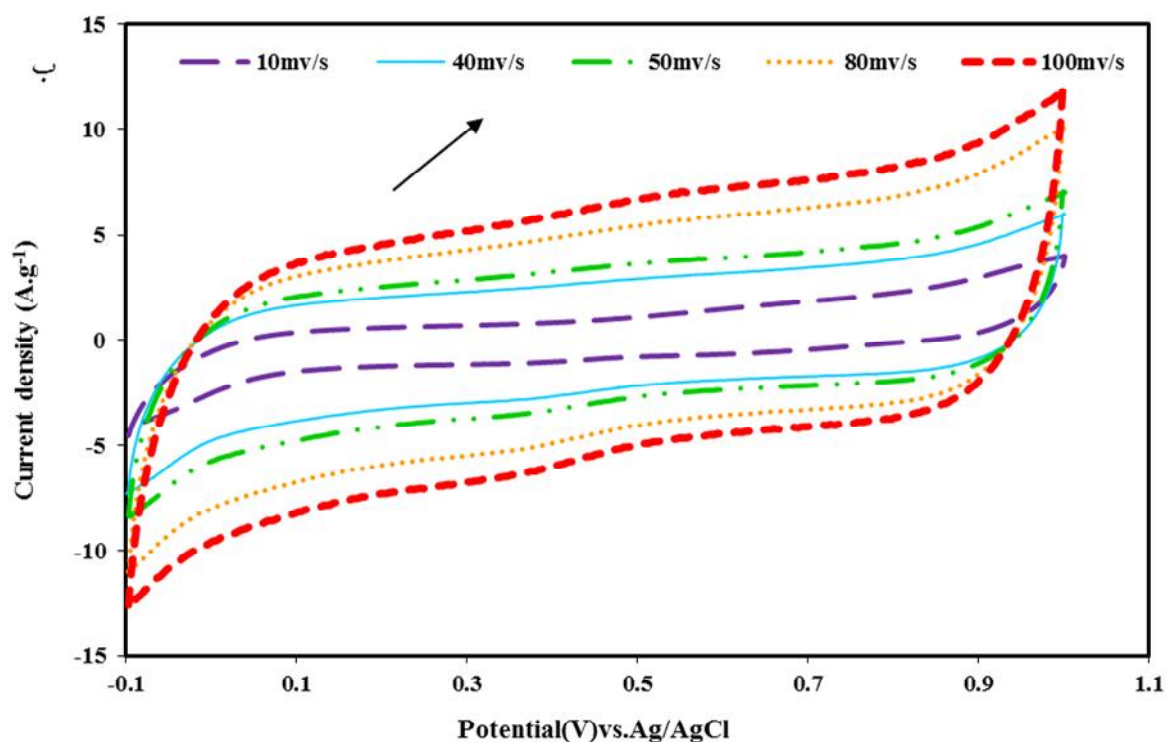
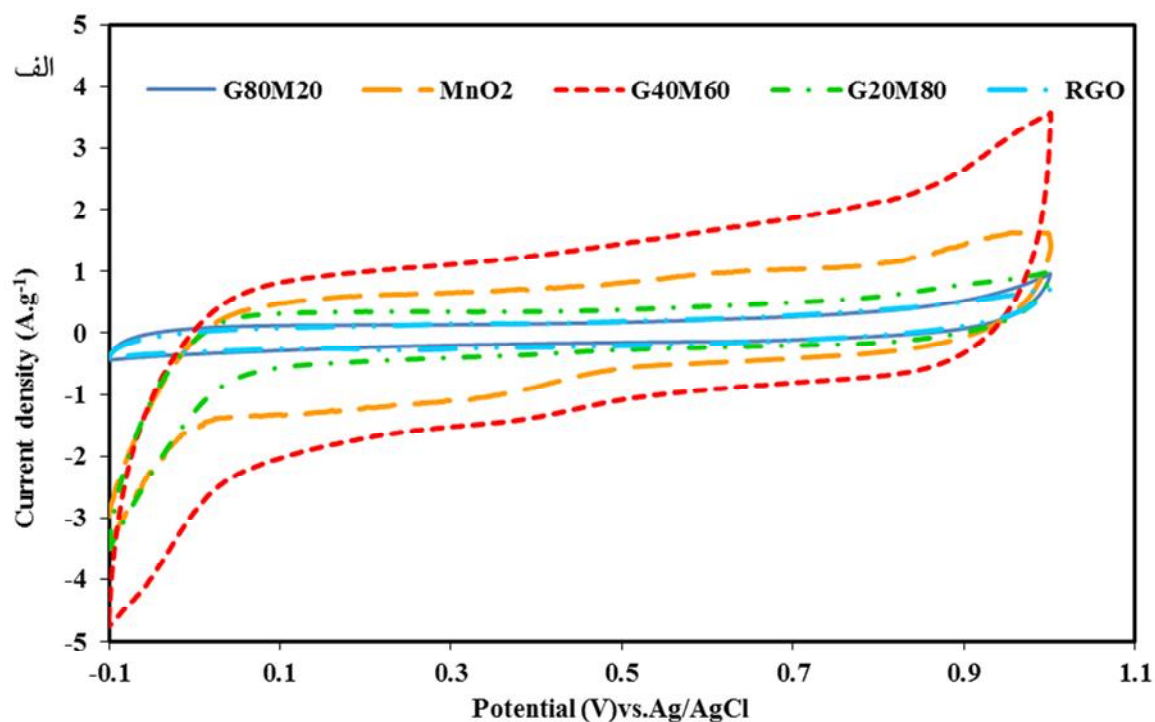


شکل ۵- طیف EDS نانوکامپوزیت  $G_{40}M_{60}$ .

ساختار منحصر به فرد این ماده باشد که به طور مؤثری از خود تجمعی نانوصفحات GO و نانومیله های  $\alpha\text{-MnO}_2$  در این درصد جلوگیری می کند. با این حال، زمانی که مقدار RGO به بیش از ۴۰ درصد می رسد، ظرفیت فارادیک کاهش می یابد اما ظرفیت دو لایه الکتروشیمیایی افزایش می یابد (۲۹ و ۳۲).

برای ارزیابی کاربرد واقعی نمونه ها برای ابرخازن ها، آزمایش های شارژ/تخلیه گالوانوستاتیک در چگالی های جریان مختلف و پنجره پتانسیل بین ۰/۱- تا ۱ ولت (نسبت به  $\text{Ag/AgCl}$ ) نیز در چگالی های مختلف انجام شد. شکل (۷- الف و ب) منحنی شارژ/تخلیه گالوانوستاتیک  $G_{40}M_{60}$  را در چگالی جریان  $0.6 \text{ A g}^{-1}$  تا  $1.0 \text{ A g}^{-1}$  نشان می دهد. ظرفیت های ویژه نانوکامپوزیت  $G_{40}M_{60}$  به ترتیب ۱۷۶/۲، ۹۲/۸، ۶۸/۲ و ۵۸/۱ فاراد بر گرم در چگالی های ۰/۶، ۰/۲، ۰/۵، ۱۰ آمپر بر گرم محاسبه شد. همان طور که مشاهده می شود، ظرفیت ویژه خازنی به تدریج با افزایش چگالی جریان به دلیل

منحنی  $\text{MnO}_2$  به دلیل ظرفیت فارادیک از گرافن بزرگ تر است (۳۱). مساحت زیر منحنی مربوط به  $G_{40}M_{60}$  به طور قابل توجهی بزرگ تر از سایر مواد است که نشان دهنده رسانایی بالا، مقاومت داخلی کم و ظرفیت بالا برای  $G_{40}M_{60}$  به عنوان ماده الکترودی است. منحنی های ولتاژ-زمان چرخه ای نانوکامپوزیت  $G_{40}M_{60}$  (شکل ۶- ب) دارای شکل مستطیلی ایده آل در محدوده پتانسیل مورد نظر، حتی در سرعت های روبش پایین مانند  $10 \text{ mVs}^{-1}$  هستند. تقارن کامل در جهت های آندی و کاتدی نشان دهنده رفتار خازنی عالی ماده الکتروود و مقاومت تماس کم در خازن ها است. این کامپوزیت با محتوای ۴۰ درصد RGO دارای بالاترین ظرفیت ویژه است. همان طور که مشاهده می گردد، درصد محتوای RGO در نانوکامپوزیت تأثیر مستقیمی بر هدایت نانوکامپوزیت دارد. در واقع، زمانی که مقدار RGO در نانوکامپوزیت به ۴۰ درصد برسد، رسانایی نانوکامپوزیت افزایش می یابد. این موضوع ممکن است به دلیل



شکل ۶- الف) منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای مربوط به GO, RGO,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, G20M80, G40M60 و G80M20 در سرعت روبش  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . ب) منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای نانوکامپوزیت G40M60 در سرعت روبش‌های مختلف از  $10 \text{ mVs}^{-1}$  تا  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

الکتروود می باشد. (شکل ۸- ب) (۳۴).

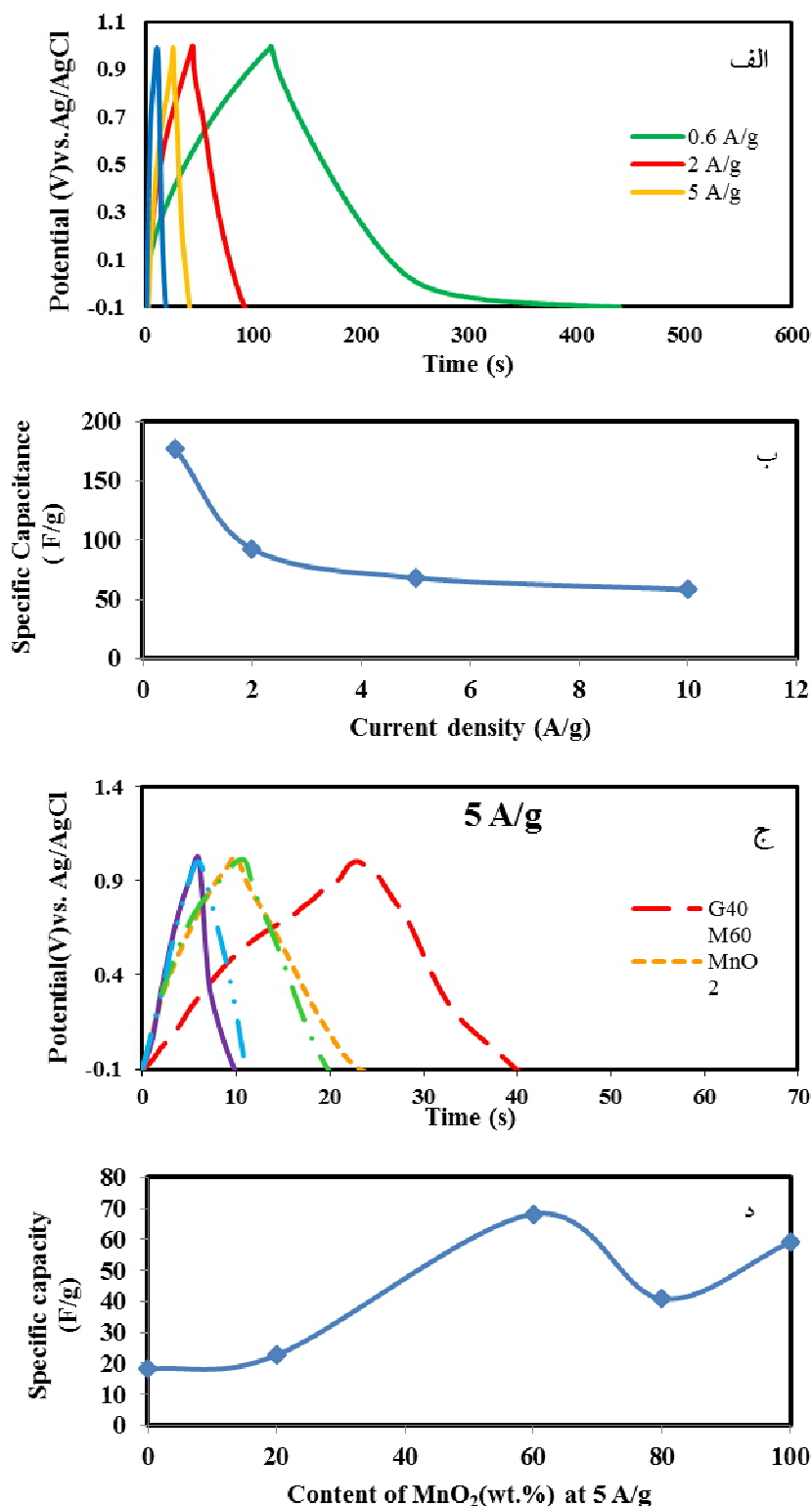
طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) به عنوان یک تکنیک غیر مخرب برای مطالعه خواص سطحی الکتروود در محلول ۱۰ میلی مولار  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  حاوی  $\text{KCl}$  با غلظت ۰/۱ مولار مورد استفاده قرار گرفت. اندازه گیری در محدوده فرکانس ۰/۱ هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز در پتانسیل مدار باز با دامنه ولتاژ متناوب ۵ میلی ولت انجام شد. برای همه الکتروودها، نمودار نایکوئیست شامل یک خط مستقیم تقریباً با شیب  $45^\circ$  در محدوده فرکانس های پایین به علت مقاومت مشخصه فرآیند انتشار (Rw، امپدانس Warburg، کنترل انتقال جرم) و یک نیم دایره در محدوده فرکانس بالا که نشان دهنده مقاومت در برابر انتقال بار درون سطحی و انتقالات الکترونی است (Rct، کنترل سینتیکی) (۳۵). با توجه به سلول رندلز، در یک مدار شامل کنترل سینتیکی و انتقال جرم، مجموع مقاومت انتقال بار (Rct) و واربرگ (Rw) با کمک نرم افزار Zview (Zview نسخه 3.5d) به عنوان Rp محاسبه شد. مقدار کمتر محاسبه شده برای  $\text{G40M60}$  (اهم  $757 = \text{Rp}$ ) نشان دهنده حداکثر نرخ انتشار در انتقال جرم و بالاترین رسانایی الکتریکی در مقایسه با سایر الکتروودها است (اهم  $7793 = \text{Rp}$   $\text{G}_{20}\text{M}_{80}$  و اهم  $1678 = \text{Rp}$   $\text{G}_{80}\text{M}_{20}$ ). همچنین سهم خط واربرگ در الکتروود  $\text{G40M60}$  بسیار کمتر از سایر الکتروودها می باشد که نشان دهنده مقاومت کمتر در برابر نفوذ و انتقال جرم می باشد. این نتایج تأیید می کنند که الکتروود  $\text{G40M60}$  سرعت انتقال الکترون را افزایش می دهد و مقاومت در سطح مشترک الکتروود و الکترولیت را به عنوان یک عامل کلیدی بسیار مهم در کاربردهای ابرخازن کاهش می دهد. شکل (۹) تصویر خروجی نرم افزار Zview مربوط به نانوکامپوزیت ها را در مقیاس بزرگ و کوچک نشان می دهد. مقدار مقاومت نسبتاً بالا در نانوکامپوزیت  $\text{G}_{20}\text{M}_{80}$  احتمالاً به علت خاصیت نارسایی  $\text{MnO}_2$  می باشد که در حالت  $\text{G40M60}$  به علت مقدار مناسب گرافن و اکسید منگنز برای ساخت الکتروود، حالت بهینه رسیده است.

عدم وجود مواد فعال کافی درگیر در واکنش ردوکس و در نتیجه افت ولتاژ ایجاد شده در چگالی جریان بالا کاهش می یابد.

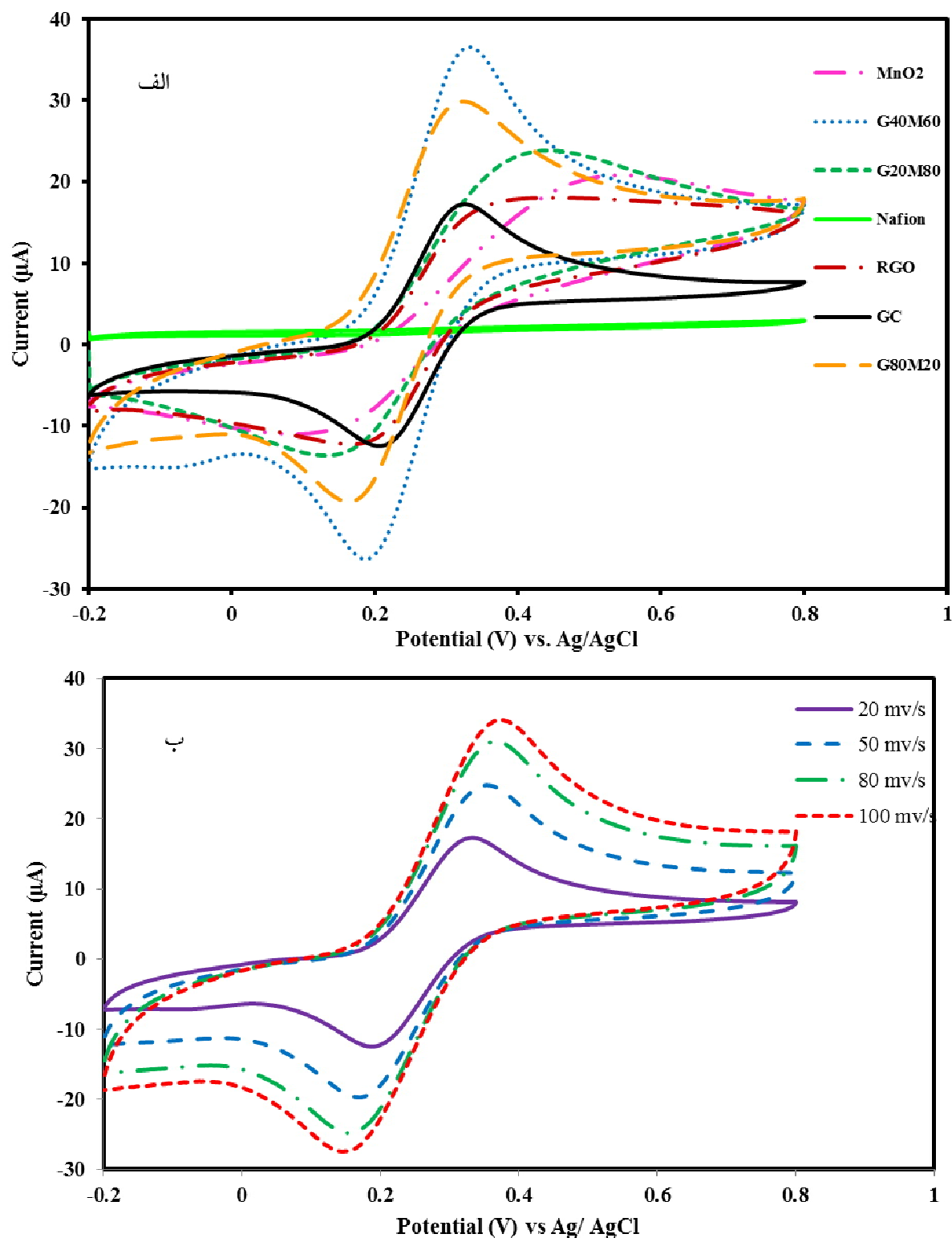
آزمون چرخه شارژ/تخلیه گالوانوستاتیک انواع مختلف مواد فعال، از جمله  $\text{RGO}$ ،  $\alpha\text{-MnO}_2$  و نانوکامپوزیت های مختلف با چگالی جریان ثابت اعمالی  $5 \text{ Ag}^{-1}$  برای بررسی اثر افزایشی  $\text{RGO}$  بر عملکرد خازنی ماده  $\alpha\text{-MnO}_2$  انجام شد (شکل ۷- ج و د). منحنی ها ویژگی های خطی و متقارن را نشان می دهند که نشان دهنده رفتار خازنی خوب با پاسخ سریع I-V برای الکتروود است (۳۳). همان طور که مشاهده می شود، نانوکامپوزیت  $\text{G40M60}$  بیشترین زمان تخلیه و بنابراین بالاترین ظرفیت خازنی را در مقایسه با  $\text{MnO}_2$  خالص،  $\text{RGO}$  و سایر نانوکامپوزیت ها دارد. پایداری چرخه ای الکتروود نانوکامپوزیت  $\text{G}_{40}\text{M}_{60}$  در چگالی جریان  $5 \text{ Ag}^{-1}$  بازداري خازنی خوبی را پس از ۵۰ چرخه شارژ-دشارژ به میزان بالای ۹۱ درصد نشان می دهد.

بررسی ولتامتری چرخه ای واکنش های ردوکس فروسیانید پتاسیم / فری سیانید برای بررسی رفتارهای الکتروشیمیایی ذاتی و خواص انتقال الکترون مواد فعال مورد استفاده قرار گرفت. برای این منظور، اندازه گیری ها در محلول آبی ۱۰ میلی مولار  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  حاوی  $\text{KCl}$  با غلظت ۰/۱ مولار در محدوده پتانسیل ۰/۲- تا ۰/۸+ انجام شد.

این بررسی در سرعت روبش  $100 \text{ mVs}^{-1}$  برای تمام الکتروودها انجام شد. مشاهده شد که برای الکتروود  $\text{G40M60}$  جدایی پتانسیل پیک تا پیک بسیار کوچک تر ( $\Delta E_p$ ) و جریان پیک بزرگ تر را نسبت به سایر الکتروودها می باشد، که نشان دهنده سرعت انتقال الکترون سریع تر و سطح مؤثرتر در  $\text{G40M60}$  بر اساس معادله رندلز-سوجیک می باشد (شکل ۸- الف). در مورد الکتروود  $\text{G40M60}$  مشاهده می گردد که با که افزایش سرعت روبش از  $20 \text{ mVs}^{-1}$  به  $100 \text{ mVs}^{-1}$  جریان های پیک ( $I_p$ ) و فاصله قله ها اکسایش کاهش ( $\Delta E_p$ ) افزایش می یابد که نشان دهنده سینتیک شبه برگشت پذیر در سطح

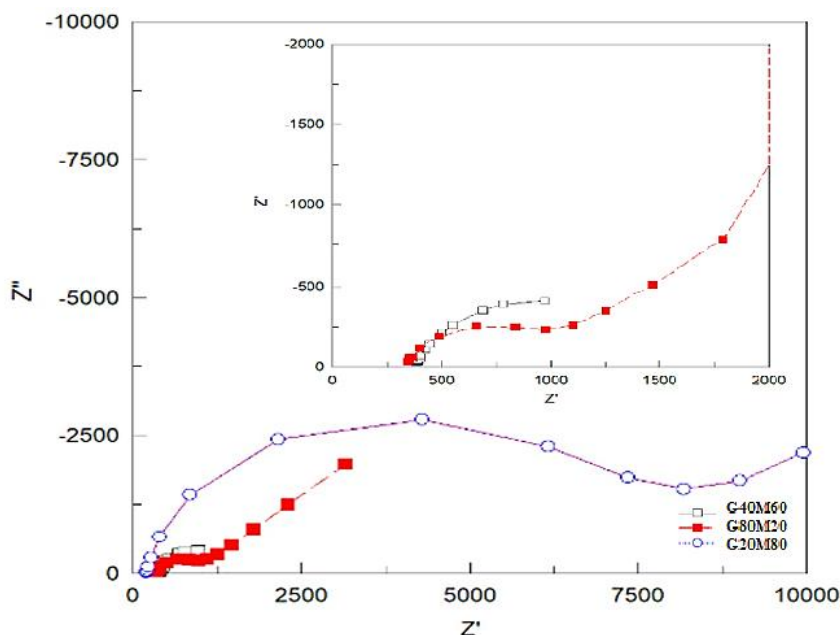


شکل ۷- الف) منحنی شارژ/تخلیه گالوانوستاتیک G40M60 در چگالی جریان مختلف تا  $10 \text{ Ag}^{-1}$ ، ب) نمودار ظرفیت بر حسب چگالی جریان، ج) آزمون چرخه شارژ/تخلیه گالوانوستاتیک انواع مختلف مواد فعال سنتزی شامل RGO،  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> و نانوکامپوزیت‌ها با درصدهای مختلف در چگالی جریان ثابت  $5 \text{ Ag}^{-1}$ ، د) نمودار ظرفیت بر حسب درصدهای مختلف MnO<sub>2</sub> در نانوکامپوزیت.



شکل ۸- الف) منحنی ولتامتری چرخه‌ای الکترودهای مختلف در محلول ۱۰ میلی مولار  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  و ۰/۱ مولار  $\text{KCl}$  با سرعت روبش  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . ب) منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای نانوکامپوزیت G40M60 در محلول ۱۰ میلی مولار  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  و ۰/۱ مولار  $\text{KCl}$  در سرعت روبش‌های مختلف از  $20 \text{ mVs}^{-1}$  تا  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .





شکل ۹- نمودارهای Nyquist روش EIS الکترودهای پوشش داده شده با نانوکامپوزیت مختلف در محلول آبی ۱۰ میلی مولار  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  حاوی KCl با غلظت ۰/۱ مولار.

عملکرد روش توسعه یافته مذکور با سایر مطالعات مبتنی بر  $\alpha\text{-MnO}_2/\text{RGO}$  با درصدهای متفاوت سنتز شد و با استفاده از روش‌های FT-IR، XRD، EDS و SEM با موفقیت مشخصه‌یابی شدند. خواص خازنی الکتروشیمیایی مواد توسط ولتامتری چرخه‌ای، آزمون شارژ-تخلیه گالوانوستاتیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آزمایش‌های الکتروشیمیایی رفتار ابرخازنی عالی نانوکامپوزیت  $\text{G}_{40}\text{M}_{60}$  با ظرفیت ویژه معادل  $176/2 \text{ Fg}^{-1}$  را در چگالی جریان  $6/0 \text{ A g}^{-1}$  و پایداری بالای ۹۱ درصد پس از ۵۰ چرخه شارژ-تخلیه در چگالی جریان  $5 \text{ A g}^{-1}$  را نشان داد.

### تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان از دانشگاه گیلان برای حمایت نسبی از این کار تشکر می‌نمایند.

### تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند که هیچ‌گونه تضاد منافع با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

عملکرد روش توسعه یافته مذکور با سایر مطالعات مبتنی بر  $\alpha\text{-MnO}_2$  مقایسه شد. نتایج در جدول (۱) نشان داده شده است. بر اساس آخرین یافته‌های ما، روش مذکور اولین گزارش برای سنتز کنترل شده مورفولوژی نانومیله‌های  $\alpha\text{-MnO}_2$  با پیش ماده‌های ذکر شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانوکامپوزیت حاضر دارای روش سنتز ساده و عملکرد الکتروشیمیایی عالی می‌باشد که در مقایسه با سایر روش‌ها عملکرد خازنی الکتروشیمیایی بهتری نشان می‌دهد. با توجه به دلایل ذکر شده، می‌توان اطمینان حاصل نمود که نانوکامپوزیت مورد نظر می‌تواند به عنوان ماده الکتروکاتدی در دستگاه‌های ذخیره انرژی و کاربرد تجاری در مقیاس بزرگ مورد بررسی قرار گیرد.

### ۴- نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر نانومیله‌های  $\alpha\text{-MnO}_2$  با یک روش هیدروترمال ساده و جدید بدون استفاده از سورفکتانت‌ها یا قالب‌ها تهیه شده‌اند. RGO و نانوکامپوزیت‌های

جدول ۱- مقایسه روش سنتز و عملکرد خازنی الکتروشیمیایی روش توسعه یافته با مواد سایر مطالعات مبتنی بر مبتنی بر  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>

مرجع	ظرفیت F g <sup>-1</sup>	بستر	الکترولیت	ریخت شناسی	روش سنتز	پیش ماده، زمان و دما	ماده فعال
۳۶	۱۶۸	نیکل	1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	نانوراد	آبگرمایی	KMnO <sub>4</sub> , MnSO <sub>4</sub> . H <sub>2</sub> O 140 C , 6 h	$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>
۳۷	۱۶۶	نیکل	0.1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	نانوراد	همرسوبی	Mn(OAC) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O KMnO <sub>4</sub> , CTAB 80° C , 12 h	$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>
۳۸	۱۳۶	استیل ضد زنگ	1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	نانوذره	سونوشیمیایی	KMnO <sub>4</sub> , PEG 30 min	$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>
۲۱	۱۲۳	نیکل	0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	جوجه تیغی	آبگرمایی	KMnO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> 150° C , 10- 15 h	$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>
۳۹	۱۱۶	نیکل	1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	نانولوله	آبگرمایی تک مرحله ای	KMnO <sub>4</sub> 200° C , 3 h	$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /RGO
مطالعه حاضر	۱۷۶	گلوسی کربن	0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	نانوراد	آبگرمایی و هم زدن	KMnO <sub>4</sub> , Mn(OAC) <sub>2</sub> 180° C , 8 h	$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> /RGO

## واژه نامه

1. electric double layer capacitor (EDLC)
2. graphene oxide (GO)
3. Hummers method
4. reduced graphene oxide (RGO)
5. X-ray diffraction (XRD)
6. field emission scanning electron microscopy (FESEM)
7. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)
8. cyclic voltammetry (CV)
9. galvanostatic charge/discharge (GCD)
10. electrochemical impedance spectroscopy (EIS)
11. specific capacitance (SC)
12. energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

## مراجع

1. Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitor. Chem Soc Rev. 2012; 41: 797-828. <https://doi.org/10.1039/C1CS15060J>
2. Ghouri ZK, Akhtar MS, Zahoor A, Barakat NAM, Han W, Park M, Park B, Saud PS, Lee CH, Kim HY. High-efficiency super capacitors based on hetero-structured  $\alpha$ - MnO<sub>2</sub> nanorods. J Alloys Compd. 2015; 642: 210-215. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.082>
3. Tamri E, Hassanpoor S. Synthesis and characterization of pyrite nanoparticles and its supercapacitor properties study in different electrolytes on the glass carbon electrode substrate, Nanoscale, 2022;9: 119-127. <https://doi.org/20.1001.1.24235628.1401.9.1.12.8>
4. Feng X, Yan Z, Chen N, Zhang Y, Ma Y, Liu X, Fan Q, Wang L, Huang W. The synthesis of shape-controlled MnO<sub>2</sub>/graphene composites via a facile one-step hydrothermal method and their application in supercapacitors. J Mater Chem A 2013; 1: 12818-12825. <https://doi.org/10.1039/C3TA12780J>
5. Hassanpoor S, Baradaran B. Morphology-controlled synthesis of RGO/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as cathodic Li-ion battery materials and its lithium insertion/extraction study. J Iran Chem Soc 2021;18: 1289-1302. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02110-x>
6. Pourayoub Foumani P, Tajik H, Shirini F, Hassanpoor S. Manganese dioxide ( $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>) and graphene oxide (GO) nanocomposites: an efficient promotor for the oxidative deprotection of trimethylsilyl, tetrahydropyranyl and methoxymethyl ethers. J Nanosci Nanotechnol 2021; 21 (12): 6016-6023. <https://doi.org/10.1166/jnn.2021.19519>
7. Jiang R, Cui C, Ma H. Using graphene nanosheets as



- a conductive additive to enhance the capacitive performance of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>. *Electrochim Acta* 2013; 104:198-207. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.125>
8. Cheng Q, Tang J, Ma J, Zhang H, Shinya N. Graphene and nanostructured MnO<sub>2</sub> Composite electrodes for supercapacitors. *Carbon* 2011; 49: 2917-2925. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.068>
  9. Mondel Ak, Wang B, Su D, Wang Y, Chen S, Zhang X, Wang G. Graphene/MnO<sub>2</sub> hybrid nanosheets as high performance electrode materials for supercapacitors. *Mater Chem Phys* 2014; 143: 740-746. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.10.008>
  10. Hassanpoor S, Rajabi M. Application of ecofriendly magnetic nanocomposite synthesized from natural materials for separation and determination of diazinon pesticide in real water samples, *Int J Environ Anal Chem* 2022;24(11): 1-20. <https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2087519>
  11. Hassanpoor S, Aghely F. Sonochemical synthesis of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NRGO nanocomposite as a cathodic material for the electrochemical capacitor application, *J Iran Chem Soc* 2021;18 (4): 993-1003. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02084-w>
  12. Xiaojun D, Weimei S, Huaqiang C, Rui L, Guangcheng Y. Facile preparation of the novel structured  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/Graphene nanocomposites and their electrochemical properties. *Solid State Sci* 2014; 27: 17-23. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.11.003>
  13. Bello A, Fashedemi O.O, Fabiane M, Lekitima J.N, Ozoemena K.I, Manyala N. Microwave assisted synthesis of MnO<sub>2</sub> on nickel foam-graphene for electrochemical capacitor. *Electrochim Acta* 2013; 114: 48-53. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.134>
  14. Cheng Q, Tang J, Ma J, Zhang H, Shinya N, Qin L. Graphene and nanostructured MnO<sub>2</sub> composite electrodes for supercapacitors. *Carbon* 2011;49: 2917-2925. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.02.068>
  15. Ghasemi S, Hosseinzadeh R, Jafari M. MnO<sub>2</sub> nanoparticles decorated on electrophoretically deposited graphene nanosheets for high performance supercapacitor. *Int J Hydrogen Energy* 2015; 40: 1037-1046. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.072>
  16. Khayatian G, Jodan M, Hassanpoor S, Mohebbi S. Determination of trace amounts of cadmium, copper and nickel in environmental water and food samples using GO/MgO nanocomposite as a new sorbent. *J Iran Chem Soc* 2016; 13: 831-839. <https://doi.org/10.1007/s13738-015-0798-2>
  17. Cao Y, Xiao Y, Gong Y, Wang C, Li F. One-pot synthesis of MnOOH nanorods on graphene for asymmetric supercapacitors. *Electrochim Acta* 2014; 127: 200-207. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.025>
  18. Hassanpoor S, Tamri E. FeS<sub>2</sub>/SRGO nanocomposite: Synthesis, characterization and comprehensive study of supercapacitor behavior in different electrolytes. *J Alloys Compd* 2023; 932: 167711. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167711>
  19. Zhang S, Pan N. Supercapacitors Performance Evaluation. *Adv Energy Mater* 2014; 1401401: 2-19. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401401>
  20. Uddin ME, Layek RK, Kim NH, Hui D, Lee JH. Preparation and properties of reduced graphene oxide/polyacrylonitrile nanocomposites using polyvinyl phenol. *Composites Part B* 2015; 80: 238-245. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.06.009>
  21. Wang JG, Yang Y, Huang ZH, Kang F. Shape-controlled synthesis of hierarchical hollow urchin-shape  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanostructures and their electrochemical properties. *Mater Chem Phys* 2013; 140: 643-650. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.04.018>
  22. Tian H, He J, Zhang X, Zhou L, Wang D. Facile synthesis of porous manganese oxide K-OMS-2 materials and their catalytic activity for formaldehyde oxidation. *Microporous Mesoporous Mater* 2011; 138: 118-122. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.09.022>
  23. Li X, Xu X, Xia F, Bu L, Qiu H, Chen M, Zhang L, Gao J. Electrochemically active MnO<sub>2</sub>/RGO nanocomposites using Mn powder as the reducing agent of GO and the MnO<sub>2</sub> Precursor. *Electrochim Acta* 2014; 130: 305-313. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.040>
  24. Kuila T, Bose S, Khanra P, Mishra AK, Kim NH, Lee JH. A green approach for the reduction of graphene oxide by wild carrot root. *Carbon* 2012; 50: 914-921. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.09.053>
  25. Li Y, Gao W, Ci L, Wang C, Ajayan PM. Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation. *Carbon* 2010; 392: 1124-1130. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.034>
  26. Sawangphruk M, Srimuk P, Chiochan P, Kittayavathananon A, Luanwuthi S, Limtrakul J. High-performance supercapacitor of manganese oxide/reduced graphene oxide nanocomposite coated on flexible carbon fiber paper. *Carbon* 2013; 60: 109-116. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.03.062>
  27. Li Z, Wang J, Liu S, Liu X, Yang S. Synthesis of hydrothermally reduced graphene / MnO<sub>2</sub> composites and their electrochemical properties as supercapacitors. *J Power Sources* 2011; 196: 8160-8165. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.05.036>
  28. Farid MM, Goudini L, Piri F, Zamani A, Saadati F. Molecular imprinting method for fabricating novel glucose sensor: polyvinyl acetate electrode reinforced by MnO<sub>2</sub>/CuO loaded on graphene oxide nanoparticles. *Food Chem* 2016; 194: 61-67.

- <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.128>
29. Naderi HR, Ganjali MR, Norouzi P. The Study of Supercapacitive Stability of MnO<sub>2</sub>/MWCNT Nanocomposite Electrodes by Fast Fourier Transformation Continues Cyclic Voltammetry. *Int J Electrochem Sci* 2016; 11: 4267-4282. <https://doi.org/10.20964/2016.06.60>
  30. Li S, Qi L, Lu L, Wang H. Cotton-assisted preparation of mesoporous manganese oxide for supercapacitors. *RSC Advances*. 2012; 2: 6741-6743. <https://doi.org/10.1039/C2RA20595E>
  31. Zheng H, Wang J, Jia Y, Ma C. In-situ synthesize multi-walled carbon nanotubes@MnO<sub>2</sub> nanoflake core-shell structured materials for supercapacitors. *J Power Sources* 2012; 216: 508-514. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.047>
  32. Deng S, Sun D, Wu C, Wang H, Liu J, Sun Y, Yan H. Synthesis and electrochemical properties of MnO<sub>2</sub> nanorods/graphene composites for supercapacitor applications. *Electrochim Acta* 2013; 11: 707-712. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.055>
  33. Zhao YQ, Zhao DD, Tang PY, Wang YM, Xu CL, Li HL. MnO<sub>2</sub>/graphene/nickel foam composite as high performance supercapacitor electrode via a facile electrochemical deposition strategy. *Mater Lett* 2012; 76: 127-130. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.02.097>
  34. Yang J, Gunasekaran S. Electrochemically reduced graphene oxide sheets for use in high performance supercapacitors. *Carbon* 2013; 51: 36-44. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2012.08.003>
  35. Said MI, Rageh AH, Abdel-aal FAM. Fabrication of novel electrochemical sensors based on modification with different polymorphs of MnO<sub>2</sub> nanoparticles, Application to furosemide analysis in pharmaceutical and urine samples. *RSC Adv* 2018; 8: 18698-18713. <https://doi.org/10.1039/C8RA02978D>
  36. Subramanian V, Zhu H, Wei B. Nanostructured MnO<sub>2</sub>: Hydrothermal synthesis and electrochemical properties as a supercapacitor electrode material. *J Power Sources* 2006; 159: 361-364. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.012>
  37. Li Y, Xi H, Wang J, Chen L. Preparation and electrochemical performances of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanorod for supercapacitor. *Mater Lett* 2011; 65: 403-405. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.10.048>
  38. Sankar SI, Inamdar A, SejoonLee HI, Kim DY. Template-free rapid sonochemical synthesis of spherical  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanoparticles for high-energy supercapacitor electrode. *Ceramics International* 2018; 44: 17514-17521. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.207>
  39. Chen C, Fub W, Yu C. A facile one-step hydrothermal method to produce  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/graphene sheet composites and its electrochemical properties. *Mater Lett* 2012; 82: 133-136. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.041>