سنتز و مشخصه یابی و رونشانی اکسید نیکل منگنز ($NiMnO_3$) بر روی رشته‌های پنبه ای-مسی

الخیکانی ، علی حسن[۱] ؛ قنبری، رضا[۱] ؛ قربانی، شعبان‌رضا[۱،*] ؛ عربی، هادی[۲]

[۱] آزمایشگاه انرژی و مواد پیشرفته، گروه فیزیک، دانشکده‌ی علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

[۲] آزمایشگاه انرژی‌های تجدیدپذیر، مغناطیس و نانوتکنولوژی، گروه فیزیک، دانشکده‌ی علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

چکیده

در بین ذخیره سازهای انرژی قابل حمل، ابرخازن های الکتروشیمیایی به دلیل کاربردهای روز افزون آنها بسیار مورد توجه هستند. اکسیدهای فلزی دوتایی به دلیل حالتهای مختلف اکسیداسیون و رفتار الکتروشیمیایی بهتر از اکسید منفرد، توجه زیادی را در شبه خازن ها به خود جلب کرده اند. در این تحقیق پودر نانو $NiMnO_3$ با استفاده از روش هیدروترمال و فرآیند کلسینه کردن به عنوان ماده فعال شبه خازنی سنتز شد. این ماده فعال به صورت غیر درجا بر روی بستری رشته ای متشکل از تارهای نخ پنبه ای و سیم نازک مسی بهم پیچیده شده، نشانده شد. مشخصه یابی ماده ی فعال تهیه شده و توزیع آن روی بستر رشته ای توسط پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و آنالیز عنصری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج سنتز حاکی از تک فازی ماده ی $NiMnO_3$ و توزیع یکنواخت آن بر روی بستر رشته ای است.

واژه های کلیدی: *ذخیره انرژی ؛ اکسید نیکل منگنز؛ ابرخازن رشته ای*

Synthesis, Characterization, and decoration of Nickel Manganese Oxide on a fiber of cotton yarn and copper wire

Al khaykanee, Ali Hassan[1]; Ghanbari, Reza[1]; Ghorbani, Shaban Reza[1,*]; Arabi, Hadi[2]

[1] *Energy and Advance Material Lab, Department of Physics, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad*

[2] *Renewable Energies, Magnetism and Nanotechnology Lab, Department of Physics, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad*

Abstract

Among portable energy storage devices, electrochemical supercapacitors are very important due to their increasing applications. Bimetal oxides have attracted much attention as a pseudocapacitor due to their different oxidation states and well electrochemical behavior than single oxide. In this work, $NiMnO_3$ nanopowder was synthesized using hydrothermal method and calcination process as a pseudocapacitor active material. The active material was decorated in-situ on a fiber substrate of threads of cotton yarn and thin copper wire. Characterization of the prepared active material and its distribution on the fiber substrate were investigated by X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy and elemental analysis. The results showed the single-phase of $NiMnO_3$ material and its uniform distribution on the fiber substrate.

***Keywords**: Energy storage; Nickel manganese oxide; Fiber supercapacitor*

PACS No. 68

مقدمه

امروزه تحقیقات زیادی برای جایگزینی انرژی های تجدیدپذیر با سوخت های فسیلی صورت می گیرد. ابرخازن‌ها به عنوان یکی از مهمترین اهداف در صنعت انرژی، بدست آوردن و ذخیره نمودن انرژی های پایدار و پاک است. در بین ذخیره سازهای انرژی قابل حمل، ابرخازن های الکتروشیمیایی به دلیل کاربردهای روز افزون آنها بسیار مورد اهمیت هستند. در مقایسه با

ابرخازن ها، پیل های سوختی معمولا چگالی انرژی بسیار زیادی ارائه می دهند و در مقابل چگالی توان آنها بسیار کم می باشد. باتری های قابل شارژ امروزی که اکثراً لیتیومی هستند، چگالی انرژی خوبی دارند ولی همچنان از چگالی توان کم و تعداد چرخه پذیری پایین رنج می برند. در این بین ابرخازن ها از چگالی توان بسیار زیادی برخوردارند و مطالعات بسیاری برای افزایش میزان انرژی ذخیره شده در آنها در حال انجام است. در صورت موفقیت در افزایش چگالی انرژی در ابرخازن ها، آنها یک کاندید خوب برای ذخیره سازهای انرژی با مزایای سازگاری محیط زیست، دارای طول عمر بالا، ظرفیت توان بالا و قدرت شارژ و دشارژ زیاد هستند [۱].

در حالت کلی ابرخازن ها به دو دسته تقسیم می شوند: دو لایه الکتریکی و شبه خازن ها. ابرخازن های دو لایه الکتریکی به علت مساحت سطح ویژه بالا، هدایت الکتریکی بالاتر و ثبات شیمیایی به عنوان پیش سازهای الکترود، به طور وسیعی گسترش یافته اند اما همچنان ظرفیت ویژه کمی دارند [۲،۳]. اما شبه خازن ها یا (خازن های اکسایشی – کاهشی)، به علت توانایی انجام واکنش های فارادیک معمولا ذخیره بار زیاد، ظرفیت ویژه نسبتا بالا و انرژی ویژه خیلی خوبی را از خود نشان می دهند [۴]. اکسیدهای فلزی دوتایی به دلیل حالتهای مختلف اکسیداسیون و رفتار الکتروشیمیایی بهتر از اکسید منفردتوجه زیادی را به خود جلب کرده اند. علاوه بر این ، جایگزینی برخی یون های سمی و با هزینه بالا با یون های ارزان ، فراوان و دوستدار محیط زیست (به عنوان مثال Ni، Co، Cu یا Zn) از اهمیت اقتصادی و زیست محیطی زیادی برخوردار است.

در این تحقیق اکسید فلزی دوتایی نیکل و منگنز ($NiMnO_3$) به دلیل توانایی ذخیره انرژی بالا، که از هر دو اکسید نیکل و اکسید منگنز ناشی می شود، به عنوان ماده فعال الکترود انتخاب شد. علاوه بر این، قرار گرفتن نیکل در ساختار می تواند باعث ایجاد بارهای موضعی و بهبود خواص ترابرد شود [۵،۶].

همچنین، رشته های نخ پنبه ای خالص و سیم نازک مسی (به قطر سیم ۱۰۰ میکرومتر) به هم پیچیده شده به عنوان بستر مواد فعال و جمع کننده ی جریان انتخاب شده است. نخ پنبه ای به دلیل ساختار متخلخل، انعطاف پذیری و استحکام بالا، کاربرد فراوان در صنایع منسوجات، در دسترس بودن در طبیعت و هزینه کم می تواند به عنوان یک بستر مناسب برای بارگذاری مواد الکتروشیمیای برای افزایش قابلیت ذخیره انرژی در ذخیره سازهای رشته ای باشد. اما با این حال، عایق بودن این بستر برای انتقال بار به خارج از ابرخازن ایجاد مشکل خواهد کرد. برای غلبه بر این مشکل از سیم مسی بسیار نازک به دلیل استحکام مکانیکی برتر، وزن سبک و هدایت الکتریکی عالی استفاده شد. به این ترتیب با تابیده شدن این دو به هم رشته ای نازک خواهیم داشت که می تواند به عنوان بستر موادفعال و جمع کننده جریان در ابرخازن رشته ای ایفای نقش کند.

مراحل ساخت الکترود

- سنتز $NiMnO_3$

جهت سنتز $NiMnO_3$ از روش هیدروترمال استفاده می شود. ابتدا ۳ میلی مول از نیترات منگنز $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ و ۳ میلی مول از نیترات نیکل $Ni(NO3)2.6H2O$ و ۳ میلی مول از بی کربنات سدیم $NaHCO3$ به صورت جداگانه در آب دیونیزه توسط همزن مغناطیسی حل می شود و سپس به هم اضافه و به مدت ۲ ساعت هم زده می شوند. محلول سبز رنگ به دست آمده به یک ظرف تفلونی ۸۰ میلی لیتری منتقل گردید و در داخل محفظه فلزی اتوگلاو قرار گرفت. مخزن به مدت ۸ ساعت در دمای ۱۵۰°C در آون حرارت دهی شد. پس از خنک شدن طبیعی تا دمای اتاق، محصول سنتز شده سانتریفوژ (با ۴۰۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۵ دقیقه) و چندین بار با آب دیونیزه و اتانول شسته شد. سپس در دمای ۷۰ °C یک شب خشک شد. در نهایت برای فرآیند کلسینه کردن به کوره لوله ای منتقل شد و در دمای ۴۵۰ °C به مدت ۵ ساعت در اتمسفر آرگون کلسینه شد تا ماده سیاه رنگ $NiMnO_3$ به دست آید.

- آماده سازی بستر رشته ای:

برای آماده سازی بستر رشته ای، ترکیبی از نخ های پنبه ای و سیم مسی نازک، ابتدا نخ پنبه ای داخل آب جوش به مدت ۱

ساعت قرار داده شده است. پس از خنک شدن طبیعی تا دمای اتاق، نخ پنبه ای داخل بشر حاوی اتانول قرار داده شد وتحت آلتراسونیک به مدت نیم ساعت شسته شده تا چربی ها و مواد اضافی احتمالی نشسته روی نخ پنبه حذف شود. در مورد سیم مسی، در ابتداء سیم مسی نازک توسط محلول رقیق شده ی آب دیونیزه و HCL تحت آولتراسونیک به مدت ۱ ساعت شسته شده تا چربی ها و اکسیدهای احتمالی نشسته بر روی سیم مسی حذف شود. در نهایت نخ های پنبه ای و سیم مسی نازک داخل آون به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰ °C خشک شد.

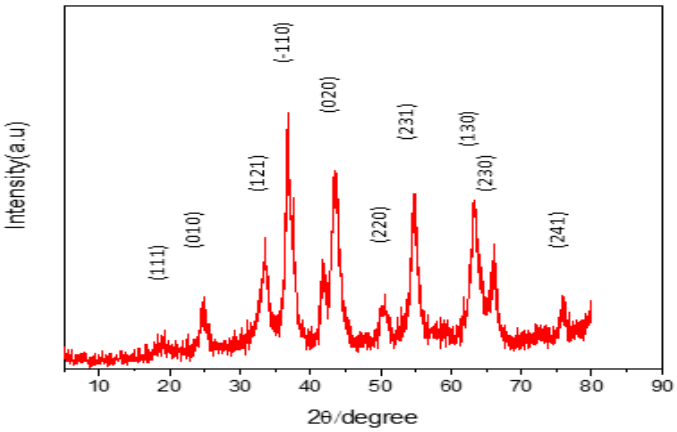
- نشاندن مواد فعال روی بستر:

پس از سنتز ماده $NiMnO_3$ و آماده سازی بستر رشته ای (سیم و نخ)، مواد فعال به روش غیر درجا بر روی آن نشانده شد. برای این کار دوغابی متشکل از ۸۰٪ ماده ی فعال، ۱۰٪ کربن فعال و ۱۰٪ PVDF [۱] در حلال NMP [۲] تهیه شد. سپس بستر نخ و سیم به مدت ۱ ساعت در داخل این مخلوط تحت آلتراسونیک قرار گرفت و سپس به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شد. پودر ماده $NiMnO_3$ و الکترود آماده شده برای مشخصه یابی ها استفاده شد.

نتایج و بحث‌ها

- آنالیز پراش اشعه ایکس(XRD)

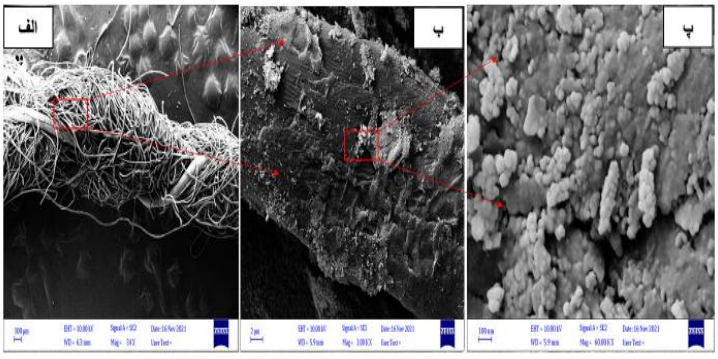
برای بررسی ساختار و فازهای نمونه ی نیکل منگنز اکساید با طیف پراش اشعه ایکس مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۱ طیف پراش اشعه ایکس را برای نمونه سنتز شده به روش هیدروترمال نشان می دهد. همان طور که در شکل ۱ نشان داده شده است تمام قله های پراش قابل مشاهده را می توان به راحتی در فاز ایلمنیت رومبوهیدال از $NiMnO_3$ با گروه فضایی R3 و شماره رفرنس (JCPDS. 75 -2089) فهرست بندی کرد.



شکل ۱. نمودار XRD مربوط به نمونه سنتز شده $NiMnO_3$.

- تصویر برداری FE-SEM :

با استفاده از تصاویر FE-SEM نحوه قرارگیری ذرات و مواد فعال در سطح بستر رشته ای مورد بررسی قرار گرفت. شکل های ۲ الف ، ب و پ بستر رشته ای (سیم و نخ) که مواد فعال روی آن به روش غیر درجا نشانده شده را با بزرگنمایی مختلف نشان می دهد. در شکل ۲ الف تصویر مربوط به بستر رشته ای (سیم مسی و نخ پنبه ای) به وضوح مشاهده می شود. تصویر ۲ب با بزرگنمایی یکی از تارها را نشان می دهد که مواد روی آن تقریبا به صورت یکنواخت توزیع شده اند. تصویر ۲پ هم با بزرگنمایی بیشتر به وضوح اندازه کوچک دانه ها و توزیع تقریبا یکنواخت آنها را نشان می دهد که نتیجه ای قابل قبول برای نمونه است.



شکل ۲ : تصاویر FE-SEM مربوط به بستر رشته ای و مواد نشسته شده روی آن.

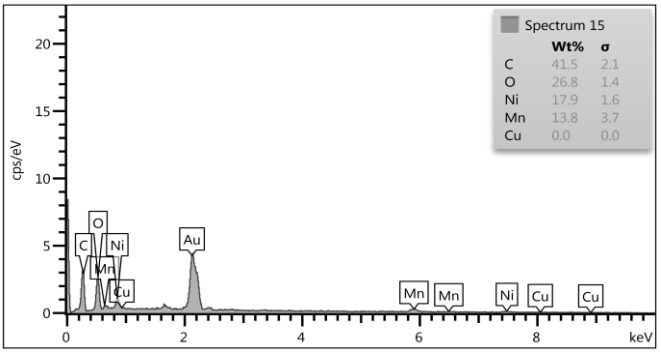
- آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس (EDAX) :

شکل ۳ نمودار توزیع پراکندگی انرژی را از بستر رشته ای که در روی آن نیکل منگنز اکساید قرار گرفته است نشان می دهد.

۱ Polyvinylidene fluoride

۲ N-methyl-2-pyrrolidone

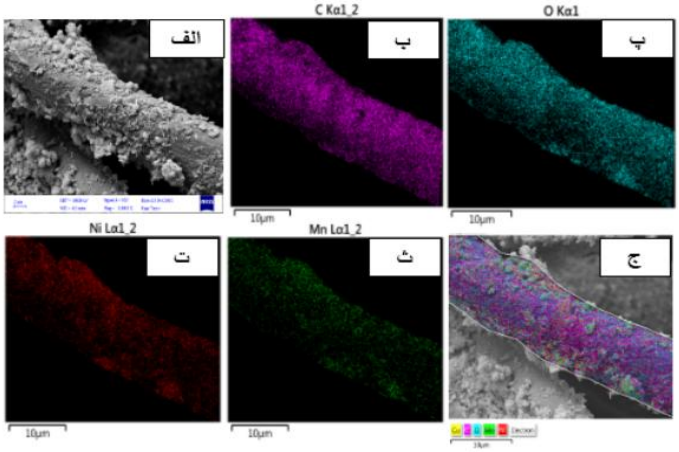
همان طور که دیده می شود عناصر Ni ، C ،Mn ،O در روی سطح بستر رشته ای دیده می شوند. اتم کربن ناشی از نخ پنبه ای، و حضور عناصر مس و طلا نیز به ترتیب ناشی از سیم مسی و پوشش دهی طلا برای تصویربرداری می باشد. به دلیل اینکه ناحیه ی تصویربرداری فقط شامل یک تار از نخ پنیه ای می باشد، اتم مسی یافت نشده است.



شکل ۳ : نمودار آنالیز EDAX از سطح بستر رشته ای.

- آنالیز عنصری مپینگ:

نحوه ی توزیع عناصر مورد نظر بر روی سطح یک تار از بستر رشته ای با استفاده از آنالیز عنصری مپینگ بررسی و نتایج آن در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴: آنالیز عنصری مپینگ از سطح بستر رشته ای.

تصویر SEM یکی از تارهای نخ مورد بررسی توسط آنالیز عنصری در شکل ۴ الف تشان داده شده است. توزیع عناصر C، O ، Ni ، Mn در این قسمت نیز به ترتیب در تصاویر ۴ب ، پ، ت، و ث نشان داده شده است. این تصاویر به وضوح نشان می دهند که عناصر به صورت یکنواخت روی بستر رشته ای قرار گرفته اند. در تصویر۴ ج توزیع همه ی عناصر با رنگ های مختلف در یک تصویر دیده می شوند.

نتیجه گیری

در این تحقیق پودر اکسید نیکل منگنز به روش هیدروترمال سنتز شد و به روش غیر درجا روی بستر رشته ای شامل نخ پنبه ای و سیم مسی بسیار نازک به هم پیچیده شده، نشانده شد. نتایج ساختارشناسی و مورفولوژی پودر NiMnO3 و نشانده شده ی آن بر روی بستر رشته ای، تشکیل ساختار رومبوهیدال و تک فاز این ماده و توزیع تقریبا یکنواخت و اندازه کوچک دانه ها را روی بستر به صورت کامل تایید می کند.

مرجع‌ها

[1] M. Vangari, T. Pryor, and L. Jiang. Int. Journal of Energy Engineering, 139 (2013) 22.

[2] M. Xianwen, T.A. Hatton, C.R. Gregory, A review of electrospun carbon fibres as electrode materials for energy storage, Curr. Org. Chem. 17 (13) (2013) 1390–1401.

[3] L. Tong, J. Liu, S.M. Boyer, L.A. Sonnenberg, M.T. Fox, D. Ji, J. Feng, W.E. Bernier, W.E. Jones Jr, Vapor-phase polymerized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)/ TiO2 composite fibres as electrode materials for supercapacitors, Electrochim. Acta 224 (2017) 133–141.

[4] J.K. Gan, Y.S. Lim, A. Pandikumar, N.M. Huang, H.N. Lim, Graphene/ polypyrrolecoated carbon nanofibre core–shell architecture electrode for electrochemical capacitors, RSC Adv. 5 (17) (2015) 12692–12699.

[5] H. Wu, Z. Lou, H. Yang, G. Shen. A flexible spiral-type supercapacitor based on ZnCo2O4 nanorod electrodes Nanoscale 7 2015 1921.

[6] W. Zhou, D. Kong, X. Jia, C. Ding, C. Cheng, and G. Wen.NiCo2O4 nanosheet supported hierarchical core–shell arrays for high-performance supercapacitors J. Mater. Chem. A 2 2014 6310–5.