# بررسی اثر غلظت یونی بر پهنای ولتاژ پایدار الکترولیت آبی در ابرخازن نامتقارن WON//AC

**کیافیروزکوهی، نرجس سادات[۱]؛ قربانی، شعبان رضا[۱،*]؛ عربی، هادی[۲]**

[۱] آزمایشگاه انرژی و مواد پیشرفته، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی ، مشهد
[۲] آزمایشگاه انرژی‌های تجدیدپذیر، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

## چکیده

*امروزه ابرخازن‌ها به عنوان یکی از انواع ذخیره‌ساز انرژی تجدیدپذیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. با این حال، چگالی انرژی پایین این ابزار نسبت به باتری‌ها سبب محدودیت کاربرد آن‌ها شده است. با توجه به متناسب بودن انرژی با توان دوم پهنای ولتاژ کاری ابرخازن، این کمیت تاثیر زیادی بر تغییرات چگالی انرژی دارد. پهنای ولتاژ کاری ابرخازن‌هایی، که دارای الکترولیت پایه آبی هستند، به دلیل تجزیه‌ی الکتروشیمیایی آب، بسیار محدود و در حدود ۱ ولت می‌باشد. در این پژوهش نشان داده شده است، که با افزایش غلظت یون‌ها، پهنای ولتاژ پایدار الکترولیت افزایش می‌یابد. برای ابرخازن با الکترولیت KOH ۶ مولار، پنجره‌ی ولتاژ تا ۱٫۵ گسترش یافت و الکترولیت پایدار ماند.*

**واژه های کلیدی:** *ابرخازن نامتقارن، الکترولیت پایه آبی، پایداری الکتروشیمیایی، تجزیه الکتروشیمیایی آب.*

# The effect of ion concentration on the stable voltage window of aqueous electrolyte in WON-NG//AC asymmetric supercapacitor

**Kiafiroozkoohi, Narjess Sadat[1]; Ghorbani, Shaban Reze[1]; Arabi, Hadi[2]**

*[1] Energy and advance materials Lab, Faculty of Science, Ferdowsi University, Mashhad*
*[2] Renewable energy Lab, Faculty of Science, Ferdowsi University, Mashhad*

## Abstract

*Today, supercapacitor has drawn great attention as a renewable energy storage device. However, low energy density of supercapacitors than other storage devices like batteries, has limited its applications. Regarding the relation between energy density and voltage window square, widening the voltage window has a great effect on the energy density. The voltage window of supercapacitors with aqueous electrolyte is limited up to 1 V due to the water dissociation. Herein, it is exhibited that the electrochemical stability voltage of an aqueous electrolyte is increased by ions concentration. For a supercapacitor device with 6 M KOH electrolyte, the voltage window is widened to 1.5 V and the electrolyte stands stable.*

***Keywords**: asymmetric supercapacitor; aqueous electrolyte; electrochemical stability; water electrochemical dissociation.*

*PACS No. 68*

## مقدمه

نیاز به توسعه‌ی ذخیره‌سازهای انرژی با قابلیت‌های مختلف برای جایگزینی کامل سوخت‌های فسیلی با انرژی‌های تجدیدپذیر روزافزون شده است. ابرخازن یکی از انواع ابزارهای ذخیره‌ی انرژی تجدیدپذیر است. این ابزار، به دلیل چگالی توان بالا، شارژ و دشارژ سریع و عمر طولانی بسیار مورد توجه است [۱]. با این

حال، به دلیل کم بودن چگالی انرژی ذخیره شده در این ابزار، نسبت به باتری‌ها و پیل‌های سوختی، کاربرد ابرخازن‌ها محدود شده است و بیش‌تر به عنوان منبع توان مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲].

یکی از عوامل محدودکننده‌ی چگالی انرژی، پنجره‌ی ولتاژ کاری ابرخازن است؛ یعنی بازه‌ی ولتاژی، که در آن الکترولیت دچار تجزیه‌ی الکتروشیمیایی نشود. پنجره‌ی ولتاژ ابرخازن‌ها با الکترولیت آبی امکان گسترش بالاتر از ۱ ولت را ندارند [۳]؛ زیرا بازه‌ی پایداری ترمودینامیکی-الکتروشیمیایی آب خالص به صورت تئوری تا ۱٫۲۳ ولت تخمین زده شده است [۴]. در این پژوهش نشان داده شده است، که با افزایش غلظت الکترولیت، می‌توان پنجره‌ی ولتاژ پایدار آن را به مقادیر بالاتری افزایش داد.

## روش ساخت

ابرخازن مورد استفاده در این پژوهش از الکترود نانوذرات اکسی‌نیترید تنگستن (WON) به عنوان کاتد و الکترود کربن فعال (AC) به عنوان آند استفاده شده است. همچنین فوم نیکل به عنوان جمع‌کننده‌ی جریان مورد استفاده قرار گرفت.

برای تهیه‌ی الکترود کاتد، ابتدا ۰٫۰۰۱ مول از آمونیوم متاتنگستات هیدارته $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}.H_2O$ به عنوان منبع تنگستن، ۰٫۰۲۴ مول آمونیوم نیترات $NH_4NO_3$ به عنوان اکساینده و ۰٫۰۱۵ مول گلایسین $NH_2CH_2CHOOH$ به عنوان سوخت واکنش احتراق در ۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه تحت هم‌زدن مغناطیسی حل شد. سپس با کاهش غلظت به مقدار مطلوب، فوم نیکل به محلول آغشته شده و در کوره با دمای ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت قرار گرفت. سپس الکترود در دمای ۸۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تحت گاز آمونیاک به مدت ۲ ساعت نیتریده شد. محصول نهایی الکترود WON به دست آمد. لایه‌نشانی کاتد به روش درجا می‌باشد.

برای تهیه‌ی الکترود آند، کربن فعال، کربن رسانا و پلیمر PVDF با نسبت ۱۰:۱۰:۸۰ درون حلال NMP حل شد. سپس دوغاب تهیه شده بر روی فوم نیکل ریخته شد. فوم نیکل در آون ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. در نهایت برای افزایش چسبندگی مواد فعال به جمع‌کننده‌ی جریان (فوم نیکل) الکترود به دست آمده پرس گردید. این روش لایه‌نشانی، غیردرجا نامیده می‌شود.

## اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی

برای سرهم‌کردن دستگاه ابرخازن، از یک محفظه‌ی با آب‌بندی مناسب استفاده شد. همچنین کاغذ فیلتر Whatman مورد استفاده قرار گرفت. سه محلول KOH با غلظت‌های ۱، ۳ و ۶ مولار تهیه شد و در هر مرحله، ابرخازن با یکی از الکترولیت‌ها سرهم شد.

آنالیز CV در آهنگ پویش $50\ mV\ s^{-1}$ در پنجره‌های ولتاژ ۱، ۱٫۱، ۱٫۲، ۱٫۳، ۱٫۴ و ۱٫۵ ولت اندازه‌گیری شد. برای محاسبه‌ی ظرفیت $C_s$ و چگالی انرژی $E$، به ترتیب از رابطه‌های (۱) (۲) استفاده شده است.

$$C_s = \int I dv / v \Delta V \qquad (۱)$$

$$E = \tfrac{1}{2} C_s (\Delta V)^2 \qquad (۲)$$

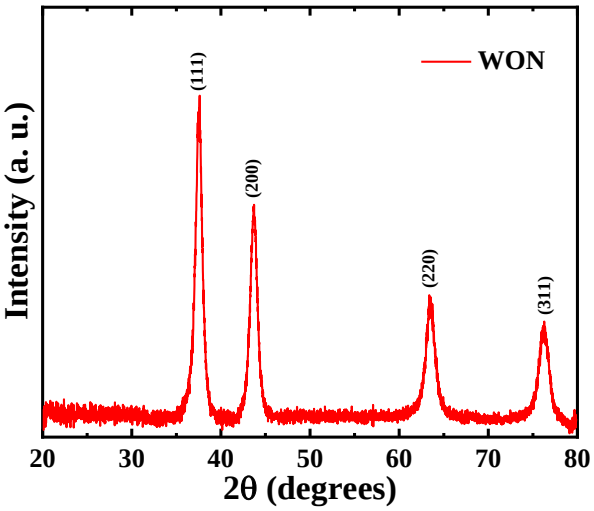
که در آن $I$ چگالی جریان، انتگرال مربوط به مساحت منحنی CV، $v$ آهنگ پویش و $\Delta V$ پنجره‌ی ولتاژ است.

## نتایج و بحث

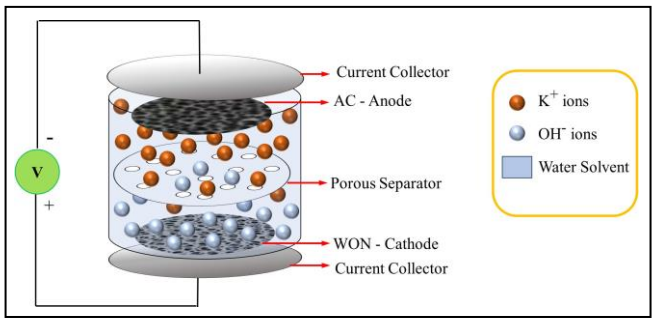
برای بررسی تشکیل ساختار ماده‌ی فعال کاتد (WON) از آنالیز پراش پرتوی ایکس (XRD) استفاده شده است. شکل ۱، الگوی XRD این نمونه را نشان می‌دهد. دسته‌صفحات مربوط به این ماده با اندیس‌های میلر در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ساختار بلوری با کیفیت مناسب و بدون وجود فاز ناخالصی تشکیل شده است.

چگونگی سرهم‌کردن ابرخازن نامتقارن در شکل ۲ به صورت طرح‌وار نشان داده شده است. الکترولیت آبی KOH شامل یون‌های مثبت $K^+$ و یون‌های منفی $OH^-$ است. با شارژ ابرخازن، یون‌های $K^+$ به سمت آند و یون‌های $OH^-$ به سمت کاتد جذب می‌شوند و ذخیره‌ی بار به صورت فیزیکی (تشکیل دولایه الکتریکی) یا شبه‌خازنی (انجام واکنش رداکس بین الکترود و یون الکترولیت) صورت می‌گیرد. با این حال، اگر ولتاژ اعمالی به ابرخازن از حد پایداری الکتروشیمیایی حلال در الکترولیت بیش‌تر شود، مولکول‌های آب به یون‌های $H^+$ و $OH^-$ تجزیه می‌گردد.

وجود این یون‌ها باعث می‌شود، که جریان تولیدی توسط ابرخازن به صورت ناگهانی افزایش یابد. درصورت وقوع این تجزیه، دمای حلال افزایش یافته و موجب خرابی الکترولیت، ساختار الکترودها و حتی انفجار محفظه‌ی ابرخازن می‌گردد.




شکل ۱: الگوی XRD نمونه‌ی WON به عنوان ماده‌ی فعال کاتد.

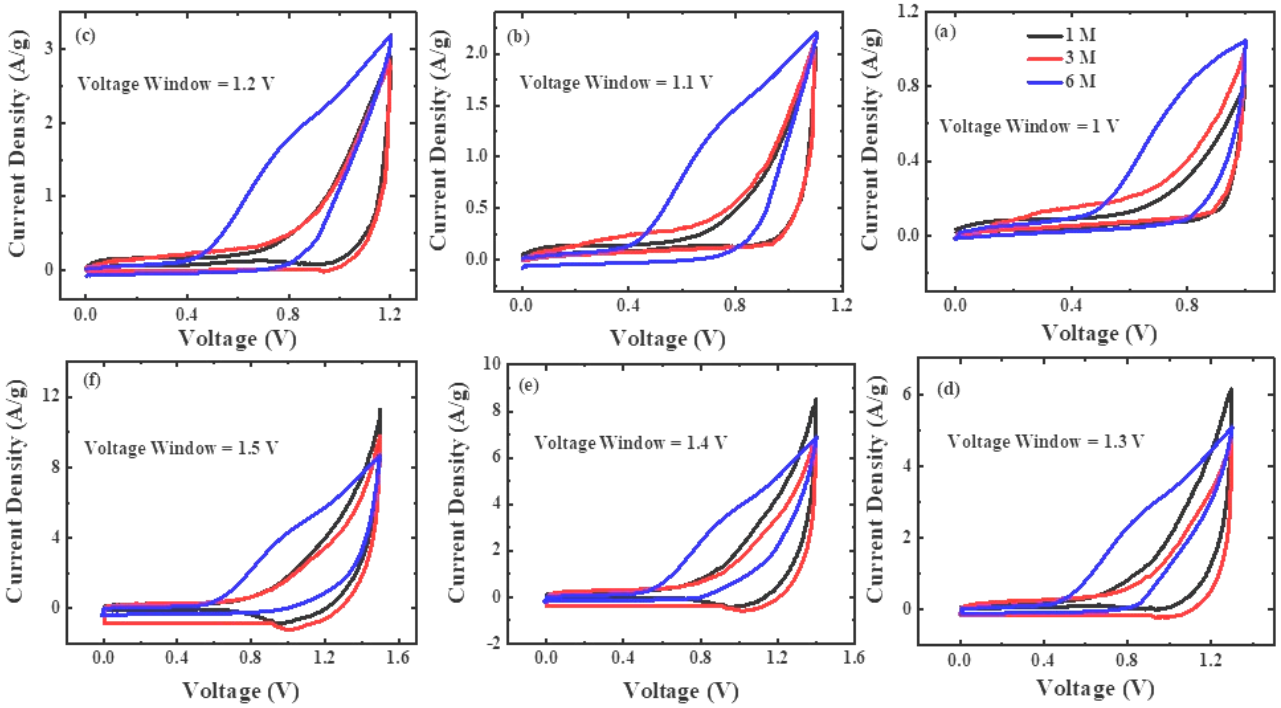



شکل ۲: طرح‌واره‌ای از ابرخازن نامتقارن WON-NG//AC با الکترولیت آبی

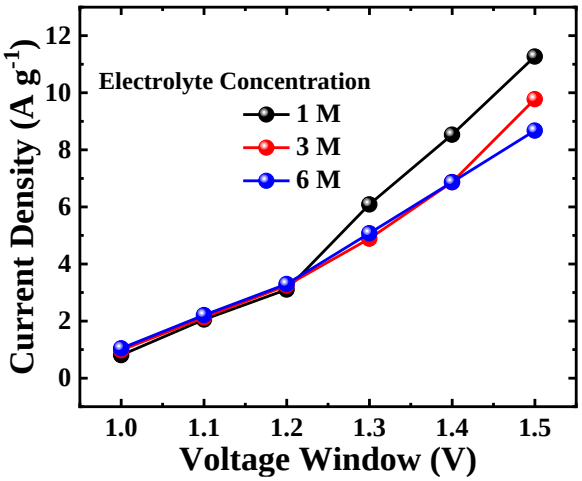
تحقیقات نشان داده است، که در صورت غلظت بالای یون‌های موجود در الکترولیت و یا به عبارتی بالا بودن مولاریته‌ی محلول، فاصله‌ی بین مولکول‌های آب از یکدیگر به قدری زیاد می‌شود، که می‌توان گفت هر مولکول از سایر مولکول‌ها تقریبا ایزوله می‌گردد. این مطلب باعث می‌شود، که پیوند O–H قوی‌تر شود و تا ولتاژهای بالاتری پایدار بماند [۵].

برای نشان دادن پایداری الکترولیت آبی با غلظت بالا، ابرخازن معرفی شده با سه الکترولیت با غلظت متفاوت ۱، ۳ و ۶ مولار و در پنجره ولتاژهای مختلف در بازه‌ی ۱ تا ۱٫۵ ولت با آنالیز CV مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳، منحنی‌های CV این اندازه‌گیری نشان داده شده است. در پنجره ولتاژ ۱ ولت (شکل ۳(a))، بیشینه جریان در الکترولیت ۶ مولار بیش‌ترین و برای الکترولیت ۱ مولار کم‌ترین مقدار را دارد، که مورد انتظار نیز هست. با این حال، با افزایش پهنای پنجره ولتاژ تا ۱٫۳ ولت، بیشینه‌ی جریان برای الکترولیت ۱ مولار بیش از دو الکترولیت دیگر افزایش یافته است (شکل ۳(a) و (b)). این افزایش می‌تواند به دلیل تجزیه‌ی آب و شرکت کردن یون‌های $H^+$ و $OH^-$ در ذخیره‌سازی بار الکتریکی در ابرخازن باشد. از ولتاژ ۱٫۴ ولت، افزایش جریان‌بیشینه برای الکترولیت ۳ مولار بیش از ۶ مولار نیز مشاهده می‌شود (شکل ۳(e))؛ یعنی برای الکترولیت ۳ مولار، در ولتاژ ۱٫۴ ولت تجزیه‌ی الکتروشیمیایی مولکول‌های آب آغاز می‌شود. همچنین، وقوع تجزیه‌ی آب را از پهنای کم قله‌ی جریان بیشینه تشخیص داد. بر اساس این مطلب، مشاهده می‌شود، که الکترولیت ۶ مولار تا ولتاژ ۱٫۵ ولت دچار تجزیه نشده است (شکل ۳(f)).

برای مشاهده‌ی بهتر این تغییرات و مقایسه‌ی ۳ الکترولیت با یکدیگر، مقادیر جریان بیشینه بر اساس پنجره‌ی ولتاژ برای ۳ الکترولیت در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، جریان بیشینه برای الکترولیت ۱ مولار، در ولتاژ ۱٫۲ ولت از حالت خطی خارج شده است. در حالی که، الکترولیت ۳ مولار تا ولتاژ ۱٫۴ ولت، روند خطی خود را حفظ کرده است و در این ولتاژ از حالت خطی خارج شده است. با این حال، می‌توان مشاهده کرد، که در الکترولیت ۶ مولار تا ولتاژ ۱٫۵ ولت، جریان بیشینه به صورت خطی با پهنای پنجره ولتاژ تغییر می‌کند. این مطلب به معنای عدم تجزیه‌ی مولکول‌های آب در الکترولیت ۶ مولار تا ولتاژ ۱٫۵ ولت و پایداری آن است. بنابراین، این پهنای ولتاژ را می‌توان برای ابرخازن با الکترولیت ۶ مولار، به عنوان پنجره ولتاژ کاری پایدار آن به کار برد. با چنین پنجره‌ی ولتاژی می‌توان چگالی انرژی ابرخازن را تا ۱۶٫۵۲ $Wh\ kg^{-1}$ افزایش داد. در حالی‌که در صورت استفاده از الکترولیت‌هایی با غلظت یونی پایین‌تر در ابرخازن با الکترودهای یکسان چگالی انرژی کمتری دریافت می‌شد. چگالی انرژی برای ابرخازن با الکترولیت ۱ مولار در پنجره ولتاژ پایدار ۱ ولت ۰٫۸۳ $Wh\ kg^{-1}$ و با الکترولیت ۳ مولار با پنجره ولتاژ پایدار ۱٫۳ ولت، ۴٫۷۱ $Wh\ kg^{-1}$ به دست آمد.




شکل ۳. منحنی‌های آنالیز CV برای ابرخازن با الکترولیت ۱، ۳ و ۶ مولار در پنجره ولتاژهای ۱، ، ۱/۱، ۱/۲، ۱/۳، ۱/۴ و ۱/۵ ولت.




شکل ۴. تغییرات بیشینه جریان نسبت به پهنای پنجره‌ی ولتاژ برای ابرخازن با سه الکترولیت KOH ۱، ۳ و ۶ مولار.

## نتیجه گیری

در این پژوهش، ابرخازن نامتقارن با الکترود WON به عنوان کاتد، الکترود AC به عنوان آند و الکترولیت آبی KOH با سه غلظت ۱، ۳ و ۶ مولار مورد بررسی قرار گرفت. منحنی‌های CV نشان دادند، که پهنای پنجره ولتاژ پایدار ابرخازن با بیش‌ترین غلظت یونی الکترولیت را می‌توان تا ۱٫۵ ولت گسترش داد. چنین ابرخازنی، چگالی انرژی $16{,}52$ $Wh\ kg^{-1}$ را به دست می‌دهد.

## مرجع‌ها

[۱] Y. Lu, Y. Liu, J. Mo, B. Deng, J. Wang, Y. Zhu, X. Xiao and G. Xu; "Construction of hierarchical structure of Co3O4 electrode based on electrospinning technique for supercapacitor"; *J. Alloys Compd.* **853** (2021) 157271.

[۲] K. Zarean Mousaabadi, A.A. Ensafi and B. Rezaei; "$Co_3O_4$/MoCo/Layered Double Hydroxide Nanosheets for Asymmetric Supercapacitor"; *ACS Appl. Nano Mater.* **5** (2022) 8097–8104.

[۳] K. Chen and D. Xue; "In situ electrochemical activation of Ni-based colloids from $NiCl_2$ electrode and their advanced energy storage performance"; *Nanoscale* **8** (2016) 17090–17095.

[۴] S. Liu, H. Huang, C. Yang, Y. Liu, H. Li, H. Xia, T. Qin, J. Zhou and X. Liu; "Electrochemical activation enabling structure reconstruction of Fe-doped $MnO_2$ for enhancing pseudocapacitive storage"; *Chem. Eng. J.* **441** (2022) 135967.

[۵] X. Hong, H. You, C. Deng, G. Wang and W. Dong; "Electrochemical activation induced the transition of $NiCoO_x$ nanoneedles for boosting supercapacitance"; *J. Energy Storage.* **88** (2024) 111459.