



Investigating Supercapacitor Performance and Electrochemical Energy Storage Using New $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ Nano-Cubes

Issa Mousazadeh Moghaddampour^{1*}, Rasoul Shemshadi², Mona Farahpour³

^{1,2,3}Department of Industrial Chemistry, Faculty of Chamran, Guilan Branch, Technical and Vocational University (TVU), Guilan, Iran.

ARTICLE INFO

Received: 04.23.2023

Revised: 09.11.2023

Accepted: 10.04.2023

Keyword:

Supercapacitor

Nano-cubes

Electric Energy

Fossil Fuel

Tin-Copper Hydroxide

***Corresponding Author:**

Issa Mousazadeh

Moghaddampour

Email:

i.mousazadeh@gmail.com

ABSTRACT

Energy is the source of life obtained by exploiting various natural resources, including fossil fuels. Nowadays, one of the most important challenges in this field is the combination of production sources with electric energy storage systems. Supercapacitors have received a great deal of attention as a new technology for producing and storing electrical energy. In this research, a simple hydrothermal method was used to prepare bimetallic mixed hydroxide $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ on a nickel foam substrate, and then the electrochemical behavior of the electrode was tested for use in electrochemical supercapacitors. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electron microscopy (TEM) were used to examine the morphology and structure of the synthesized electrodes. In addition, X-ray energy dispersive (EDX) and elemental mapping techniques were used to identify the composition and phase of the produced nanostructures. The electrochemical performance of modified electrodes in 2 M KOH electrolyte solution was investigated by several electrochemical methods including cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The electrode prepared in this study showed high specific capacity (2012.84 F g^{-1} at a current density of 1 A g^{-1}) and excellent cycle stability (90.44% after 3000 cycles). Moreover, this supercapacitor electrode's maximum energy and power density were $140.88 \text{ Wh kg}^{-1}$ and 29.16 kW kg^{-1} , respectively.



EXTENDED ABSTRACT

Introduction

The use of various natural resources provides energy, which is the basis of life. Due to the ever-growing demand of modern society for multifarious renewable and high-efficiency energy storage in the current electronic industry, the state of fossil fuel depletion and following environmental pollution problems, the hybridization of electrical energy production and storage sources, as well as the choice of source type in the desired applications with an eye on technical and economic categories, are currently among the top issues of energy researchers. Supercapacitors have been seriously discussed as the newest technology for electrical energy storage in recent years. This is due to their key benefits, which include a longer lifetime, quicker charge time, and a significantly higher power density. Electrode materials play an important role in the capacitive performance of supercapacitors. Various materials that are currently used include carbon materials, metal oxides and hydroxides, and conductive polymers. Among them, transition metal hydroxides are known as promising positive electrode materials for electrochemical capacitors. Recent research has shown that mixed metal hydroxide compounds have many advantages over single compounds because mixed metal compounds improve electrochemical performance.

Methodology

The current research was conducted to prepare new materials with high performance to be used as electrode materials in electrochemical supercapacitors. For this purpose, CuSn(OH)_6 nanostructures were successfully fabricated on a Ni foam substrate through a simple hydrothermal approach. Electrochemical measurements were carried out using a microtubule PGSTAT 30 potentiostat-galvanostat and a three-electrode system including Ag/AgCl electrode, platinum rod, and modified electrode as a reference, auxiliary electrode, and the working electrode, respectively. An autoclave purchased from Nanosize and an electric oven made by Shimazu were used for the synthesis of the desired electrode. All the experiments were conducted at laboratory temperature and Excel software was used to draw graphs and process data.

Results and discussion

Various techniques such as FESEM, TEM, and X-ray energy dispersive were used to identify the structure and examine the prepared morphology. FESEM images showed that Ni foam has a three-dimensional structure, and the formation of CuSn(OH)_6 nanoparticles is in the form of a cubic structure. TEM images also confirmed these results. In the EDX chart related to CuSn(OH)_6 nanostructures, copper, tin, and oxygen peaks were present, and the weight percentage of the elements can indicate the purity of the product. The resulting electrode voltammograms had a pair of oxidation-reduction peaks in the potential range of -0.35 to +0.85 V, which can be related to the Faraday reactions of $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ species and metallic tin with hydroxide ions which is characteristic of the quasi-capacitive behaviour of the CuSn(OH)_6 electrode. With the increase in scanning speed, the oxidation and reduction peaks shifted to higher and lower potentials respectively, which is thought to be related to

the internal resistance of the electrode and the limitation of charge transfer kinetics. From GCD tests, the ohmic drop was small even in very high current densities such as 35 A g⁻¹, which indicates high conductivity and low internal resistance of the system. The high conductivity and low resistance of the system reduce the loss of capacity and lead to an increase in efficiency as well as improving the speed capability of the electrodes. Moreover, cyclic stability is one of the most important parameters in evaluating the electrode properties of supercapacitors. For the proposed electrode, maintaining 90.44% capacity after 3000 charge-discharge cycles showed good stability. In addition, by comparing the impedance spectrum before and after 3000 charge-discharge cycles, the charge transfer resistance of the CuSn(OH)₆ electrode increased, which indicates a decrease in specific capacity after long stability tests.

Conclusion

In summary, a new electrode of CuSn(OH)₆ nanoparticles was prepared by a simple and efficient hydrothermal method on a nickel foam substrate; then, relevant characterizations were done to confirm the structure and morphology of the proposed material. Next, the electrochemical behaviour of the electrode prepared in this research was investigated for use as an electrode material in the preparation of high-performance supercapacitors. The results of this research showed that the growth of CuSn(OH)₆ nanoparticles on the substrate is in the form of nanocubes and the average size of nanoparticles is 65 nm. After conducting various electrochemical tests, including CV, GCD, and cyclic stability, it was found that the proposed electrode showed a very good electrochemical capacitance performance with a high capacity of 2012.84 F g⁻¹ at a current density of 1 A g⁻¹. The maximum energy density and power density for the CuSn(OH)₆ electrode were obtained as 140.88 Wh kg⁻¹ and 29.160 kW kg⁻¹, respectively, which is comparable to other cases reported in this research. Cyclic stability of Ni foam electrode modified with CuSn(OH)₆ was obtained by maintaining 90.44% capacity after 3000 cycles. This preservation of stability can be attributed to good electrical conductivity and accessible surface areas above the electrode. The discovery of such supercapacitor electrodes will provide new ways to build high-efficiency renewable energy storage devices in the future.

Acknowledgment

The authors thank the Graduate Education Department of Guilan University for supporting this research.

Table 1. Comparison of CuSn(OH)₆ electrode specific capacity and cyclic stability with some recent research.

Electrode material	C _s (F g ⁻¹)	Stability (%) after cycles
CoSn(OH) ₆	695	98% after 8000 cycles
CoSn(OH) ₆ /MnO ₂	1472	95.3% after 5000 cycles
Ni-Co binary Hydroxide	1030	97.3% after 1000 cycles
CuSn(OH) ₆ (this work)	2012.84	90.4% after 3000 cycles

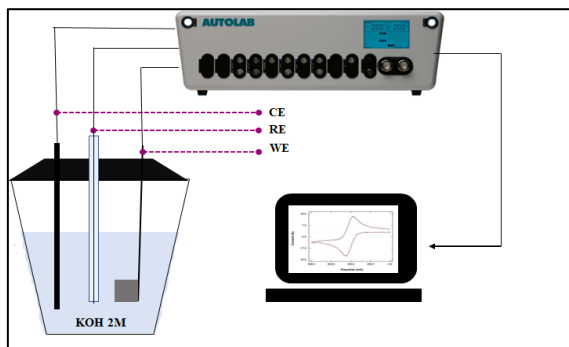


Figure 1. Electrochemical cell arrangement in the three-electrode system.



دانشگاه فنی و حرفه‌ای
تفاهان

کارافن

فصلنامه علمی دانشگاه فنی و حرفه‌ای

پاییز ۱۴۰۲، دوره ۲۰، شماره ۳، ۶۸۱-۶۶۳

آدرس نشریه: <https://karafan.tvu.ac.ir/>

doi: [10.48301/KSSA.2023.379999.2518](https://doi.org/10.48301/KSSA.2023.379999.2518)



شاپای الکترونیکی: ۲۵۳۸-۴۴۲۰

شاپای چاپی: ۲۳۸۲-۹۷۹۶

مقاله پژوهشی

بررسی عملکرد ابرخازنی و ذخیره انرژی الکتروشیمیایی با استفاده از نانومکعب‌های جدید $\text{CuSn}(\text{OH})_6$

عیسی موسی‌زاده مقدم‌پور^{۱*}، رسول شمشادی^۲، مونا فرهپور^۳

۱، ۲ و ۳- گروه آموزشی صنایع شیمیایی، دانشکده فنی و حرفه‌ای شهید چمران، دانشگاه فنی و حرفه‌ای استان گیلان، رشت، ایران.

چکیده

اطلاعات مقاله

انرژی سرچشمه حیات است و این امر با استفاده از منابع طبیعی مختلف همچون سوخت‌های فسیلی تحقق می‌یابد. امروزه ادغام منابع تولید و ابزارهای ذخیره انرژی الکتریکی یکی از چالش‌های مهم موجود در این حوزه می‌باشد. ابرخازن‌ها به عنوان فناوری جدید تولید و ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. در این تحقیق از یک روش ساده هیدروترمال برای تهیه هیدروکسید مخلوط دو فلزی $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ روی یک بستر فوم نیکل استفاده شد و سپس رفتار الکتروشیمیایی الکتروشیمیایی برای استفاده در ابرخازن‌های الکتروشیمیایی مورد آزمایش قرار گرفت. از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای بررسی مورفولوژی و مطالعه ساختاری الکتروشیمیایی سنتز شده استفاده شد. همچنین از الگوی پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) و نقش برداری عنصری برای شناسایی ترکیب و فاز نانو ساختارهای تولید شده استفاده شد. عملکرد الکتروشیمیایی الکتروشیمیایی اصلاح شده در محلول الکترولیت ۲ مولار KOH، با چندین روش الکتروشیمیایی از جمله ولتامتری چرخه‌ای (CV)، شارژ-دشارژ گالوانوستاتیک (GCD)، و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد بررسی قرار گرفت. الکتروشیمیایی تهیه شده در این مطالعه ظرفیت ویژه بالا ($2012/84 \text{ F g}^{-1}$) در چگالی جریان 1 A g^{-1} و پایداری سیکل عالی (۹۰/۴۴٪ پس از ۳۰۰۰ سیکل) را از خود نشان داد. همچنین حداکثر انرژی و چگالی توان این الکتروشیمیایی ابرخازن به ترتیب $140/88$ وات ساعت بر کیلوگرم و $29/16$ کیلو وات بر کیلوگرم به دست آمد.

دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۲/۰۳

بازنگری مقاله: ۱۴۰۲/۰۶/۲۰

پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۰۷/۱۲

کلید واژگان:

ابرخازن
نانومکعب
انرژی الکتریکی
سوخت فسیلی
هیدروکسید قلع-مس

*نویسنده مسئول: عیسی موسی‌زاده مقدم‌پور

پست الکترونیکی:

i.mousazadeh@gmail.com



©2023 Technical and Vocational University, Tehran, Iran. This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license) (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

مقدمه

با پیشرفت سریع توسعه اجتماعی و تغییر سبک زندگی انسان‌ها، تقاضا برای منابع انرژی پایدار و تجدیدپذیر مانند انرژی باد و خورشید به‌طور چشمگیری افزایش یافته‌است. توسعه دستگاه‌های ذخیره انرژی قابل اعتماد و کارآمد سبب استفاده مؤثر و متنوع از این منابع انرژی تجدیدپذیر خواهد شد. در چند دهه اخیر، دستگاه‌های ذخیره‌ساز انرژی الکتروشیمیایی همچون باتری‌ها، ابرخازن‌ها و پیل‌های سوختی به کانون تحقیقاتی تبدیل شده‌اند. در این میان ابرخازن‌ها به دلیل دارا بودن دانسیته توان بالا، چرخه عمر طولانی، سرعت شارژ-دشارژ سریع، اصول ساده و هزینه نگهداری پایین در صنعت و همچنین در تحقیقات دانشگاهی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱-۳].

از مهم‌ترین اجزای تشکیل دهنده ابرخازن نوع ماده الکترودی آن است و انتخاب الکترود نقش مهمی در تعیین خاصیت الکتروشیمیایی ابرخازن ایفا می‌کند. مواد الکترودی می‌بایست به گونه‌ای باشند تا بیشترین سطح تماس بین الکترود و الکترولیت را ایجاد کرده و همچنین از نظر اقتصادی به صرفه و زیست‌سازگار بوده و از ثبات مکانیکی خوبی نیز برخوردار باشند. مواد مختلفی که در حال حاضر استفاده می‌شوند شامل مواد کربنی، اکسید و هیدروکسیدهای فلزی و پلیمرهای رسانا می‌باشند [۴]. در میان مواد الکترود فعال، هیدروکسیدهای فلزات واسطه مانند Ni(OH)_2 و Co(OH)_2 به عنوان مواد الکترود مثبت امیدوار کننده برای خازن‌های الکتروشیمیایی شناخته شده‌اند [۵]. در میان مواد مختلف به عنوان مواد الکترواکتیو در ابرخازن‌های با کارایی بالا هیدروکسید قلع به دلیل کم هزینه بودن و سازگاری با محیط زیست و عملکرد بالا در بسیاری از وسایل ذخیره‌سازی انرژی مانند باتری‌های لیتیوم-یون و ابرخازن‌ها مورد توجه قرار گرفته‌است. همچنین اکسید و هیدروکسیدهای مس به دلیل ارزان بودن، سازگاری با محیط، رسانایی بالا و فراوانی توجه بسیاری را در ابرخازن‌ها به خود جلب کرده است.

تحقیقات اخیر نشان داده است که ترکیبات هیدروکسید فلزی مخلوط مانند Co-Ru ، Mn-Co ، Co-Ni ، Ni-Al ، Ni-Co-Zn ، Ni-Co-Cu نسبت به ترکیبات تک‌ترکیبی به عنوان مواد الکترود مثبت مزایای زیادی دارند؛ آنها می‌توانند عملکرد الکتروشیمیایی از جمله ظرفیت برگشت‌پذیر، سینتیک الکترود سریع، پایداری زیاد، هدایت الکتریکی و جریان الکتریکی مطلوب سطح / رابط بین الکترود و الکترولیت را به طور هم افزایی ارتقا دهند انتظار می‌رود که هیدروکسیدهای فلزی دوتایی در مقایسه با هیدروکسید فلزی منفرد مربوطه واکنش‌های ردوکس بیشتری ایجاد کنند. از مهم‌ترین چالش‌های مخلوط هیدروکسید فلزات در کاربردهای ابرخازنی، افزایش ظرفیت خازنی و عمر چرخه مواد هیدروکسید می‌باشد [۶].

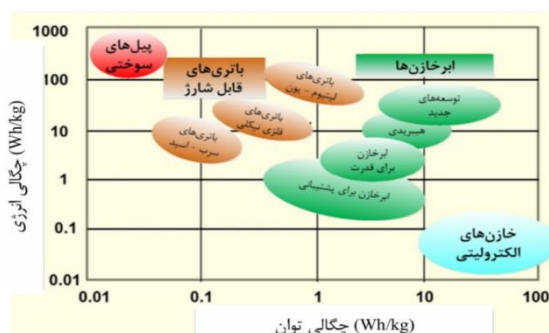
یک ابرخازن همچون یک خازن معمولی از دو صفحه موازی هم تشکیل شده که اعمال اختلاف پتانسیل بین آنها منجر به ذخیره بار بین صفحات می‌شود و میزان بار ذخیره شده نسبت به اختلاف پتانسیل دو سر خازن ظرفیت خازن نامیده می‌شود که به افتخار نام فیزیکدان انگلیسی (میشل فارادی)، فاراد^۱ نامگذاری شد. بر حسب مکانیسم ذخیره انرژی ابرخازن‌ها را می‌توان به سه گروه تقسیم کرد: (۱) ابرخازن‌های لایه دوگانه (غیر فارادایی) (۲) شبه ابرخازن‌ها (ابرخازن‌های فارادایی)^۲ و (۳) ابرخازن‌های هیبریدی. مکانیسم ذخیره انرژی در گروه اول بر اساس جدایی بار توسط نیروی الکترواستاتیک در فصل مشترک بین محلول و الکترولیت است که منجر به تشکیل لایه دوگانه الکتریکی می‌شود. ولی در گروه دوم خلاف مکانیسم گروه اول، انتقال بار و در نتیجه ذخیره آن از طریق یک واکنش الکتروشیمیایی سریع و برگشت‌پذیر بر روی سطح الکترود اتفاق می‌افتد. در گروه سوم ترکیبی از فرآیندهای فارادایی و غیر فارادایی برای

^۱ Farad

^۲ یک فاراد، ظرفیت خازنی است که وقتی به اختلاف پتانسیل یک ولت متصل شود یک کولن بار در آن ذخیره شود. یک کولن بار برابر یک آمپر در ثانیه است.

ذخیره انرژی به کار می‌رود. در واقع این نوع ابرخازن‌ها از نظر دانسیته انرژی بهتر از ابرخازن‌های لایه دوگانه و از نظر دانسیته توان و پایداری چرخه‌ای بهتر از ابرخازن‌های فاردادی می‌باشد [۷-۹].

برای بررسی نحوه عملکرد ذخیره‌کننده‌های انرژی (باتری، خازن و ابرخازن و پیل سوختی) از نمودار راگون^۱ استفاده می‌شود، در این نمودار سیستم‌های مختلف ذخیره انرژی از لحاظ دانسیته انرژی و دانسیته توان با هم مقایسه می‌شوند (شکل ۱). از این نمودار این‌طور نتیجه می‌شود که باتری‌ها و سل‌های سوختی دانسیته انرژی بالا و دانسیته توان کم‌تری دارند. به بیانی دیگر انرژی قابل دسترس در محدوده زمانی مشخص ندارند. خازن‌های معمولی دانسیته توان بالایی دارند ولی دانسیته انرژی‌شان کم‌تر است و در نتیجه استفاده آنها در مصارف طولانی مدت با چالش روبرو است. ابرخازن‌ها در واقع پلی بین خازن‌های معمولی و باتری‌ها هستند و به علت مساحت سطح مؤثر زیاد مواد الکترودی نسبت به دو مورد دیگر، دارای دانسیته انرژی بیشتر نسبت به آنها می‌باشند. همچنین به دلیل عدم تغییر در فاز شیمیایی و ترکیب مواد الکترودی در طول فرآیندهای شارژ-دشارژ از لحاظ دانسیته توان بهتر از باتری‌ها هستند [۱۰].



شکل ۱. نمودار راگون سیستم‌های مختلف انرژی.

در این راستا، لی^۲ با همکاران یک نانومکعب CoSn(OH)_6 ارزان قیمت را از طریق یک روش ترسیب ساده تهیه کرد و الکتروود مربوطه ظرفیت خازنی برابر با 695 F g^{-1} را در چگالی جریان 1 A g^{-1} نشان داد [۱۱]. برای^۳ و همکاران نانوساختار MnSn(OH)_6 را با روش ساده انحلال و ترسیب بر روی بستری از فوم نیکل تهیه کرده‌اند که این الکتروود ظرفیت 512 F g^{-1} را در چگالی جریان 0.4 A g^{-1} و کاهش ظرفیت در حدود ۵ درصد پس از ۵۰۰۰ چرخ شارژ-دشارژ از خود نشان داده‌است [۱۲].

علاوه بر این چن^۴ و همکاران با استفاده از روش هیدروترمال کامپوزیتی از $\text{ZnSn(OH)}_6/\text{rGO}$ را تهیه و به‌عنوان آند در باتری‌های یون-لیتیم استفاده نمودند. این باتری ظرفیت 500 mAh g^{-1} را در 500 mA g^{-1} از خود نشان داد [۱۳].

بولاخ^۶ و همکاران عملکرد ابرخازنی Cu(OH)_2 با مورفولوژی‌های مختلف (مورفولوژی گل مانند، نواری و لایه‌ای) را بر روی فوم نیکل بررسی کردند. نتایج این تحقیق نشان داد که الکتروود Cu(OH)_2 (نانو گل) ظرفیت بسیار خوبی 1332 F g^{-1} در چگالی جریان 2 A g^{-1} از خود نشان داد [۱۴].

¹ Ragon plot

² Li

³ Barai

⁴ Chen

⁵ Reduce Graphene Oxide

⁶ Bulakhe

ژنگ^۱ و همکاران نیز نانوسیم سلسله مراتبی $\text{NiCu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ را بر روی بستری از فوم مس تهیه کردند و این الکتروود توانست پایداری ۹۱ درصدی پس از ۲۰۰۰ چرخه و همچنین ظرفیت 971 F g^{-1} در چگالی جریان 1 A g^{-1} را از خود نشان دهد [۱۵].

با توجه به پیشینه گفته شده، در این مطالعه نانوساختارهای $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ از طریق یک رویکرد هیدروترمال ساده بر روی بستری از فوم نیکل با موفقیت ساخته شد. نانوساختار تهیه شده با استفاده از مطالعات تحلیلی مختلف الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. به طور قابل توجهی، نانومکعبهای $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ تهیه شده ظرفیت ویژه فوق العاده بالای $2012/84 \text{ F g}^{-1}$ در چگالی جریان 1 A g^{-1} و $90/44\%$ حفظ ظرفیت اولیه پس از ۳۰۰۰ سیکل شارژ-دشارژ را ارائه می دهند.

اصول و معادلات

همان طور که پیش تر گفته شد ابرخازن ها ساختاری مشابه با خازن های معمولی دارند؛ بنابراین اصول و معادلات حاکم بر ابرخازن ها همانند خازن های معمولی است. برای مقایسه و ارزیابی ابرخازن ها از پارامترهای مختلفی استفاده می شود که در ادامه به آنها می پردازیم [۱۶؛ ۱۷].

ظرفیت ویژه ابرخازن

طبق تعریف ظرفیت خازن (C) نسبت اختلاف پتانسیل ایجاد شده بین دوسر خازن (Q) به ولتاژ اعمال شده (V) تعریف می شود و به افتخار میشل فاراد فیزیکدان انگلیسی، فاراد نام گذاری می شود.

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1)$$

روش معمول برای محاسبه ظرفیت از طریق منحنی های شارژ-دشارژ می باشد. با استفاده از روش کروئوپتانسیومتری و اعمال یک پله جریان ثابت کاتدی و آندی به ترتیب نمودارهای شارژ و دشارژ به دست می آیند، سپس با استفاده از رابطه ۲ میتوان ظرفیت ابرخازنی را محاسبه کرد.

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

در این رابطه m جرم ماده الکتروفعال و پارامترهای I، ΔV و Δt به ترتیب جریان دشارژ اعمال شده، گستره پتانسیل و زمان دشارژ می باشد که از روی نمودار به دست می آیند.

دانسیته انرژی و دانسیته توان

انرژی ذخیره شده در واحد جرم خازن، انرژی ویژه (E) نامیده می شود؛ که با توجه به معادله (۳) با ظرفیت خازنی (C) متناسب است. برای محاسبه دانسیته انرژی این مقدار بر واحد جرم تقسیم می شود و معمولاً با واحد Wh kg^{-1} بیان می گردد.

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (3)$$

¹ Zheng

توان خازن در واقع نسبت انرژی ذخیره شده در خازن بر واحد زمان می باشد، که از رابطه (۴) محاسبه و با واحد kW kg^{-1} بیان می گردد. در این معادله، E دانسیته انرژی و t زمان دشارژ بر حسب ساعت می باشد [۱۷].

$$P = \frac{E}{t} \quad (۴)$$

اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی^۱ (EIS)

طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی روشی کارآمد و پرکاربرد در تعیین خصوصیات گسترده وسیعی از سیستم های الکتروشیمیایی است. در این روش، یک سیگنال جریان متناوب با دامنه کوچک و فرکانس های متفاوت (حول یک ولتاژ ثابت) به سیستم الکتروشیمیایی اعمال شده و پاسخ سیستم که شامل اتلاف و ذخیره انرژی است، بررسی می شود. به دلیل کوچک بودن دامنه ولتاژ تحریک، روش EIS یک تکنیک غیرمخرب محسوب می شود و قادر به توصیف خواص الکتروشیمیایی نمونه، مانند مقاومت داخلی، ظرفیت لایه دوگانه و... است. این تکنیک در حوزه های مختلفی همچون پیل سوختی، سلول های خورشیدی، سیستم های بیومولکولی، ابرخازن ها و... استفاده می شود. امپدانس ابرخازن ها عموماً به دلیل کم بودن مقاومت داخلی آنها، کم تر است. برای خازن ایده آل، نمودار امپدانس بر حسب فرکانس (نمودار نایکوئیست^۲) به صورت خطی است و شیب نمودار بیانگر ظرفیت است. در این طیف سنجی ولتاژ متناوبی به عنوان سیگنال تحریک به سیستم داده شده و مقاومت سل الکتروشیمیایی در مقابل عبور جریان اندازه گیری می شود. در واقع امپدانس یک سیستم مقدار مقاومت در برابر جریان متناوب سینوسی بوده و مفهوم جامع تری از مقاومت است. تعریف ریاضی آن نیز به شکل زیر است:

$$Z=R+jX \quad (۵)$$

عبارت Z شامل یک بخش واقعی و یک بخش موهومی است و اغلب به صورت منحنی های نایکوئیست، یعنی رسم بخش موهومی به عنوان تابعی از بخش واقعی ارائه می شود، و در هر نقطه از منحنی نایکوئیست، امپدانس سیستم به ازای فرکانس مشخص است [۱۸؛ ۱۹].

پایداری چرخه ای^۳

عوامل مختلفی در پایداری چرخه ای ابرخازن ها تأثیرگذار است. بهینه سازی شرایط سنتز، انتخاب پیش ماده های مناسب، مواد الکترودی، نوع الکترولیت به کار برده شده و مورفولوژی و ساختار الکتروود از جمله این عوامل به شمار می رود. به منظور بررسی پایداری چرخه ای ابرخازن سنتز شده، به کمک آنالیز کروماتوگرافی (اعمال پله پتانسیل به الکتروود کار و رسم جریان به عنوان تابعی از زمان در دانسیته جریان معین) ظرفیت خازنی در هر سیکل محاسبه شده و نمودار ظرفیت در مقابل تعداد سیکل رسم می گردد.

¹ Electrochemical Impedance Spectroscopy

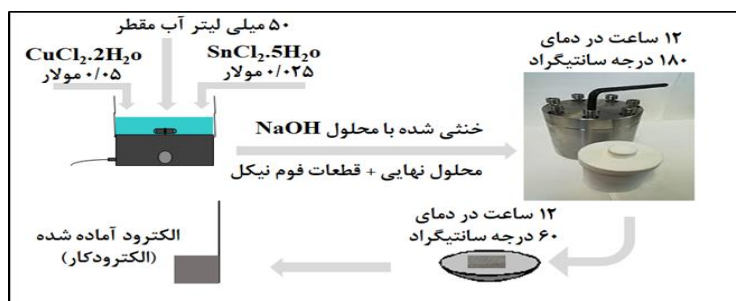
² Nyquist plot

³ Cyclic stability

مواد و روش‌ها

روش ساخت الکتروده $\text{CuSn}(\text{OH})_6$

برای سنتز هیدروکسید مخلوط مس-قلع، یک محلول مخلوط حاوی نمک مس کلرید دو آبه با غلظت ۰/۰۵ مولار و نمک قلع کلرید پنج آبه با غلظت ۰/۰۲۵ مولار در ۵۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل شده و در یک هم‌زن مغناطیسی هم زده شد. سپس به منظور حصول (pH ~ ۹) قطره قطره محلول NaOH با غلظت ۳ مولار به ظرف حاوی مخلوط نمک‌ها اضافه شد. سپس این محلول به داخل اتوکلاو منتقل شده و فوم‌نیکل آماده شده در داخل محلول واکنش قرار گرفت. اتوکلاو محکم بسته شده و در دمای ۱۸۰ °C به مدت ۱۲ ساعت در آن الکتریکی قرار داده شد. پس از آن، اتوکلاو تا رسیدن به دمای اتاق خنک شده و فوم نیکل چندین بار توسط آب مقطر شسته شد و در دمای ۶۰ °C به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. سرانجام فوم نیکل پوشیده شده با $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ توسط ترازوی دیجیتال توزین گردید تا مقدار جرم مواد الکترودی نشسته شده بر روی الکتروده به دست آید (شکل ۲).



شکل ۲. تصویری از روش کلی تهیه الکتروده $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ و آرایش سل الکتروشیمیایی در سیستم سه الکترودی.

تجهیزات دستگاهی و شناسایی

اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات μ -Autolab type III ساخته کشور هلند مجهز به نرم‌افزار Nova 2.1 و یک سیستم سه الکترودی شامل الکتروده مرجع Ag/AgCl و میله پلاتینی به‌عنوان الکتروده کمکی و الکتروده فوم‌نیکلی اصلاح‌شده با $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ به‌عنوان الکتروده کار مورد استفاده قرار گرفت و محلول دو مولار پتاسیم هیدروکسید به‌عنوان الکترولیت به کار گرفته شد. برای شناسایی مورفولوژی مواد سنتزی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل Mira III XMU محصول TESCAN و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) فیلیپس مدل JEOL ۲۰۱۰ استفاده شد. برای شناسایی عناصر تشکیل‌دهنده نمونه از تکنیک طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) مدل Mira II XMU محصول TESCAN مجهز به آشکارساز SAMX استفاده شد. برای شناسایی مواد سنتز شده از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل فیلیپس محصول X'pert مجهز به لوله آند مسی با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم و اندازه گام ۰/۰۶ درجه بر ثانیه استفاده شد، که همگی مربوط به آزمایشگاه تخصصی مواد شرکت بیم گستر تابان هستند.

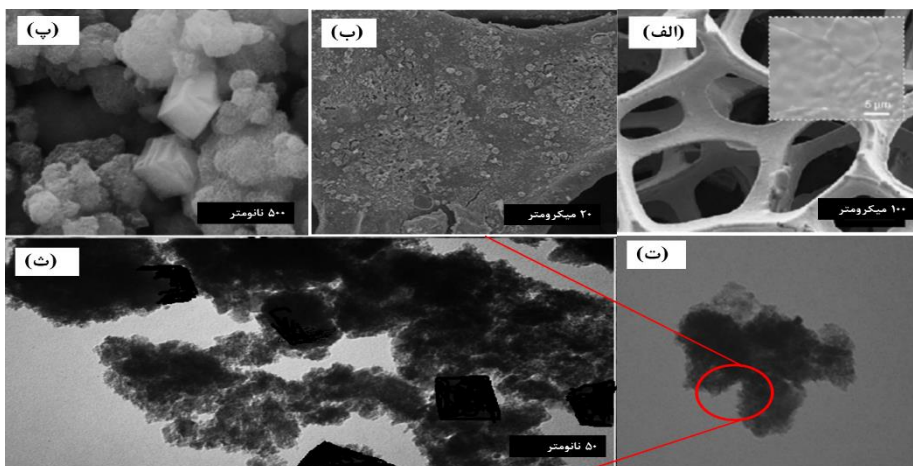
نتایج

مشخصه‌یابی‌ها

برای شناسایی ساختار و بررسی مورفولوژی نمونه آماده شده از روش‌های مختلفی چون میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱، میکروسکوپ الکترونی عبوری^۲ و همچنین طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۳ استفاده شده است؛ که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است.

شکل ۳-الف تصویر FESEM سطح فوم نیکل را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود؛ فوم نیکل دارای ساختار سه‌بعدی و بسیار متخلخل است و این امر سبب شده تا به‌عنوان بستری محبوب برای تهیه الکترودهای ابرخازنی شناخته شود. شکل ۳-ب و ۳-پ ESEM الکترودهای فوم نیکلی که به‌طور کامل و یکنواخت با یک لایه هیدروکسید مس-قلع پوشیده شده است، در دو بزرگنمایی متفاوت نشان می‌دهد. شکل ۳-ب ساختارهای به هم پیوسته‌ای از نانوذرات CuSn(OH)_6 را در بزرگنمایی ۲۰ میکرومتر نشان می‌دهد. در شکل ۳-پ ساختار نانومکعبی^۴ CuSn(OH)_6 مشهود است. اندازه متوسط نانومکعب‌ها در این تصویربرداری حدود ۶۵ نانومتر گزارش شده است.

به‌منظور بررسی دقیق‌تر شکل و سطح نمونه سنتز شده از تکنیک TEM استفاده شد. تصویر نانو ساختار سنتز شده که توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM گرفته شده، در شکل ۲-ت و ۲-ث نشان داده شده است. تصاویر TEM ساختار مکعبی نانوذرات CuSn(OH)_6 را تأیید می‌کند. از تصاویر واضح است که نانوذرات CuSn(OH)_6 به‌طور قابل توجهی، به‌صورت متراکم روی فوم نیکل در پوشش بسیار بالا بدون تجمع توزیع شدند. علاوه بر این نانو ساختار تهیه شده بسیار متخلخل است، که برای انتقال جرم الکترولیت در حین شارژ-دشارژ مفید است.



شکل ۳. تصاویر FESEM از ساختار سه بعدی نیکل فوم (الف)، نانو ساختار مکعبی CuSn(OH)_6 با بزرگنمایی ۲۰ میکرومتر (ب) و ۵۰۰ نانومتر (پ)؛ تصاویر TEM از الکترودهای سنتز شده (ت و ث).

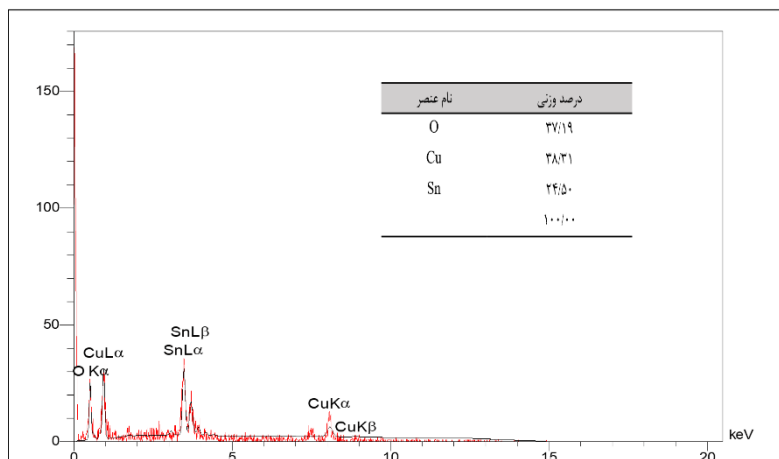
¹ Field Emission Scanning Electron Microscope

² Transmission Electron Microscopy

³ Energy Dispersive X-ray

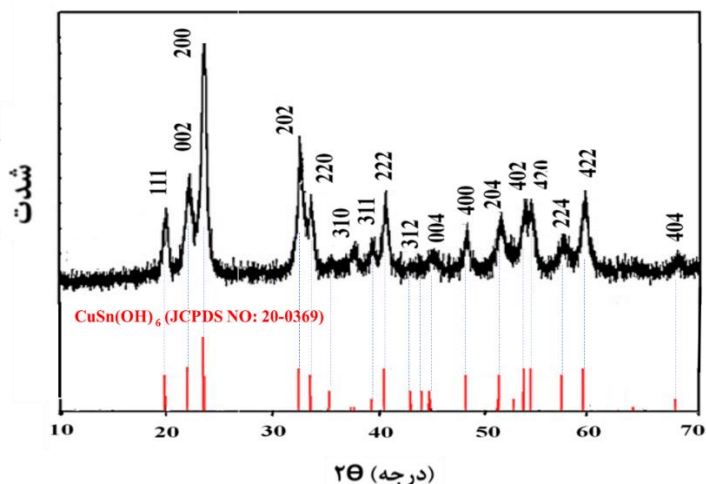
⁴ Nanocube structure

به منظور تجزیه و تحلیل ساختاری نمونه سنتز شده، روش طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) انجام شد. طیف EDX مربوط به نانوساختارهای CuSn(OH)_6 تثبیت شده بر روی بستری فوم نیکل در شکل ۴ نشان داده شده است. همان گونه که در شکل مشخص شده است؛ قله های مربوط به عناصر مس، قلع و اکسیژن حضور دارند و درصد وزنی عناصر نیز در بخش داخلی شکل آورده شده است، که بیانگر خلوص محصول می باشد.



شکل ۴. طیف EDX و جدول توزیع عناصر بر حسب درصد وزنی.

به منظور شناسایی ساختار کریستالی و مطالعه خلوص نانوساختار سنتز شده از طیفسنجی پراش اشعه ایکس (XRD) در محدوده زاویه پراش θ از 10° تا 70° استفاده شد. در شکل ۵ طیف های حاصل از اشعه ایکس متعلق به CuSn(OH)_6 نشان داده شده است. قله های مشاهده شده برای ترکیب سنتز شده تطابق مناسبی با قله های استاندارد ترکیب CuSn(OH)_6 (۲۰-۰۳۶۹) دارند [۲۰]. بنابراین الگوی پراش اشعه ایکس دلالت بر حضور ترکیب CuSn(OH)_6 در نمونه سنتز شده دارد. علاوه بر این، هیچ پیک شاخصی مربوط به سایر ناخالصی ها در این نمونه مشاهده نمی شود که نشان دهنده تک فازی بودن نمونه سنتز شده می باشد. همچنین پهن بودن نسبی قله ها را می توان به دلیل آماده سازی الکتروود در دمای اتاق و تبلور ناقص محصول دانست.



شکل ۵. الگوی XRD الکتروود CuSn(OH)_6 .

بررسی نتایج حاصل از ولتامتری چرخه‌ای^۱ (CV) و شارژ دشارژ گالوانواستاتیک^۲ (GCD)

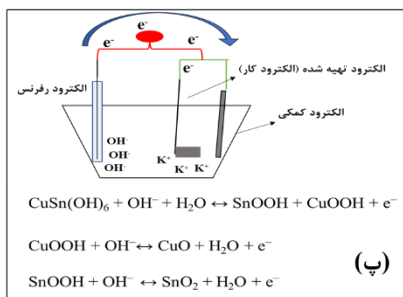
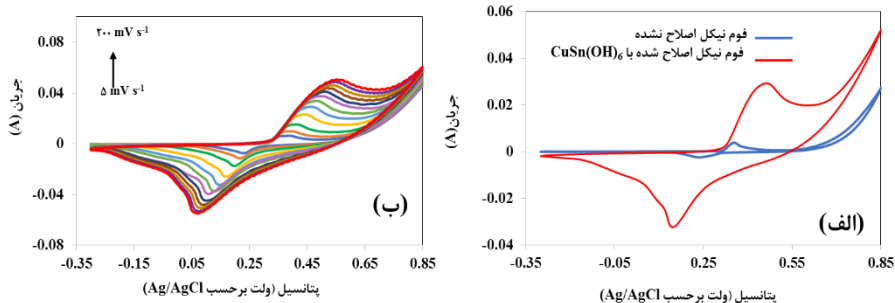
به‌منظور تعیین رفتارهای فارادی و غیرفارادی و جهت تعیین میزان ظرفیت خازنی از روش ولتامتری چرخه‌ای و شارژ و دشارژ گالوانیک استفاده شد. در شکل ۶-الف ولتاموگرام به دست آمده برای فوم نیکل قبل و بعد از نشست نانوساختار CuSn(OH)_6 در محلول ۲ مولار KOH و پنجره پتانسیل ۰/۳۵- تا ۰/۸۵+ ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl و در سرعت روبش 20 mV s^{-1} آورده شده‌است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود با توجه به منحنی-های CV الکتروودها می‌توان دریافت که مساحت زیر منحنی فوم نیکل در مقایسه با فوم نیکل/مس-قلع هیدروکسید بسیار کم و جریان خازنی و فارادایی به میزان قابل توجهی افزایش یافته‌است. این موضوع به دلیل افزایش سطح مؤثر ماده تثبیت شده و همچنین سهم مشارکت مس-قلع هیدروکسید در ذخیره بار از طریق مکانیسم شبه خازنی و واکنش اکسایش-کاهش می‌باشد.

در شکل ۶-ب اثر سرعت روبش پتانسیل در محدوده پتانسیلی ذکر شده با سرعت‌های روبش مختلف از ۵ تا 200 mV s^{-1} بررسی شده‌است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، ولتاموگرام‌های حاصل دارای یک جفت پیک اکسایش-کاهش در بازه پتانسیل ۰/۳۵- تا ۰/۸۵+ ولت می‌باشند که می‌توان آن را به واکنش‌های فارادایی گونه‌های $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^3+$ و قلع فلزی ($\text{Sn}^{3+}/\text{Sn}^4+$) با مشارکت یون‌های هیدروکسید (OH^-) ربط داد که مشخصه رفتار شبه خازنی الکتروود CuSn(OH)_6 می‌باشد (معادلات ۸-۶) (شکل ۶-پ) [۲۱]. با افزایش سرعت روبش دانسیته جریان پیک‌های آندی و کاتدی افزایش و پیک‌های اکسایش و کاهش به ترتیب به سمت پتانسیل‌های بالا و پایین‌تر جابه‌جا شده و فاصله می‌گیرند که تصور می‌شود به مقاومت داخلی الکتروود و محدودیت سرعت انتقال بار مربوط باشد [۲۲؛ ۲۳].



^۱ Cyclic voltammetry

^۲ Galvanostatic charge-discharge

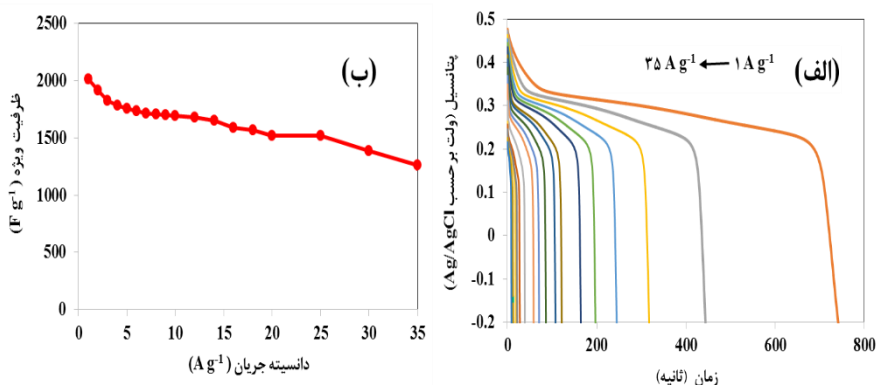


شکل ۶. نمودار ولتامتری چرخه‌ای از فوم نیکل و فوم نیکل اصلاح شده با نانو ساختار مکعبی CuSn(OH)_6 (الف)؛ ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروکاتالیزور CuSn(OH)_6 در سرعت اسکن‌های مختلف (ب)؛ تصویری از سیستم سه الکترودی و معادلات حاکم بر واکنش (پ)

شکل ۷-الف نمودارهای GCD فوم نیکل/مس-قلع هیدروکسید را در محدوده پتانسیل $+0.5$ تا -0.2 ولت و چگالی جریان‌های متغیر نشان می‌دهد. با توجه به شکل، الکتروکاتالیزور اصلاح شده در چگالی جریان 1 A g^{-1} زمان دشارژ $74.1/3 \text{ s}$ و ظرفیت خازنی ویژه $20.12/84 \text{ F g}^{-1}$ را از خود نشان می‌دهد. با افزایش دانسیته جریان، مدت زمان تخلیه بار ابرخازن کوتاه‌تر و افت اهمی سیستم افزایش می‌یابد. افت اهمی از مقاومت داخلی الکتروکاتالیزور (ESR) ناشی می‌شود که متشکل از مقاومت اتصال‌های الکتریکی و ماده فعال، مقاومت یونی محلول الکترولیت و مقاومت مهاجرت یونی در ماده الکترودی است [۲۴]. در مورد الکتروکاتالیزور CuSn(OH)_6 ، افت اهمی حتی در دانسیته جریان‌های بسیار بالا همچون 1 A g^{-1} نیز اندک بوده که بیانگر هدایت بالا و مقاومت داخلی پایین سیستم می‌باشد. هدایت بالا و مقاومت پایین سیستم، اتلاف ظرفیت را کاهش داده و منجر به افزایش راندمان و همچنین بهبود قابلیت سرعت‌پذیری الکتروکاتالیزورها می‌شود. برای بررسی این موضوع ظرفیت خازنی الکتروکاتالیزور سنتز شده مطابق رابطه (۲) محاسبه و نتایج بر حسب دانسیته جریان رسم گردیده‌است (شکل ۷-ب). با توجه به نمودار ظرفیت خازنی الکتروکاتالیزور سنتز شده با افزایش دانسیته جریان کاهش یافته است. این حقیقت گویا است که در دانسیته جریان‌های بالا، یون‌ها فرصت کافی برای نفوذ به بافت الکتروکاتالیزور را نداشته و

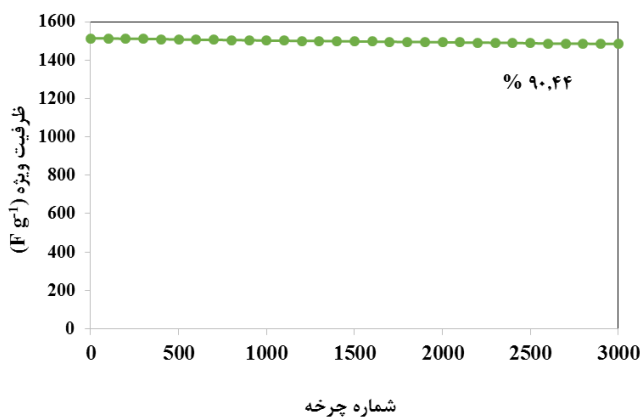
¹ Equivalent series resistance

فقط از طریق تجمع بر روی سطح و مکانیسم غیرفاردابی بار را ذخیره می کنند [۲۵]. توانایی سرعت پذیری^۱ برای الکتروده پیشنهادی مقدار ۶۲/۶۱٪ به دست آمد.



شکل ۷. منحنی‌های GCD از الکتروده CuSn(OH)₆ در دانسیته جریان‌های مختلف (الف)؛ نمودار ظرفیت ویژه الکتروده CuSn(OH)₆ بر حسب دانسیته جریان (ب).

پایداری چرخه‌ای از پارامترهای بسیار مهم در ارزیابی خواص الکترودهی ابرخازن‌ها می‌باشد. بنابراین به منظور بررسی پایداری چرخه‌ای الکتروده سنتز شده، پایداری نمونه در ۳۰۰۰ چرخه شارژ-دشارژ در دانسیته جریان ۲۰ A g⁻¹ مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۸ نمودار پایداری چرخه‌ای الکتروده CuSn(OH)₆ را پس از گذشت ۳۰۰۰ چرخه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود پس از ۳۰۰۰ سیکل شارژ و دشارژ ابرخازن تنها در حدود ۱۰٪ از ظرفیت اولیه خود را از دست داده است. کاهش مشاهده شده در ظرفیت ابرخازن را می‌توان مربوط به جداسدن اندکی از ماده الکتروفعال در طول چرخه‌های متوالی شارژ-دشارژ از سطح الکتروده باشد. رسوب سیاه رنگ مشاهده شده در ته سل الکتروشیمیایی این موضوع را تأیید می‌کند. پایداری ۹۰/۴۴٪ پس از ۳۰۰۰ چرخه شارژ-دشارژ نشان دهنده پایداری خوب این الکتروده می‌باشد.



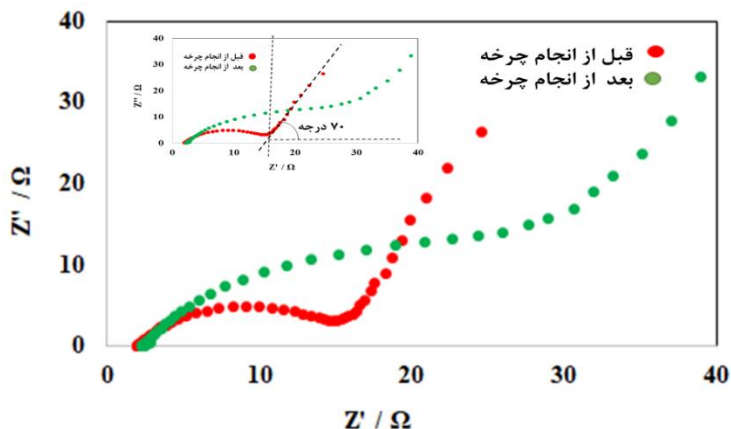
شکل ۸. پایداری چرخه‌ای الکتروده CuSn(OH)₆ در دانسیته جریان ۲۰ A g⁻¹ برای ۳۰۰۰ چرخه شارژ-دشارژ.

¹ Rate capability

بررسی نتایج حاصل از مطالعات امپدانس الکتروشیمیایی

یکی از روش‌های مهم و سودمند برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی ابرخازن‌ها استفاده از روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی می‌باشد. از این روش برای بررسی پارامترهای مؤثر بر رفتار خازنی ماده الکترودی مانند میزان مقاومت محلول و مقاومت در برابر انتقال بار (رسانایی الکتریکی نانوساختار) استفاده می‌شود. شایان ذکر است که نمودار نایکوئیست برای ابرخازن ایده‌آل متشکل از خطی عمودی است، در حالی که حضور نیم‌دایره در ناحیه فرکانس‌های زیاد حاکی از مقاومت انتقال بار بین سطحی است و غالباً در سیستم‌های حقیقی مشاهده می‌شود. به‌طور کلی طیف‌های امپدانس شامل یک نیم‌دایره ناکامل در فرکانس‌های بالا (سمت چپ نمودار) و یک خط راست عمودی در فرکانس‌های پایین است. قطر نیم‌دایره معادل مقاومت انتقال بار و خط راست در فرکانس‌های پایین نماینده رفتار شبه خازنی ابرخازن مورد بررسی است [۲۶]. از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به منظور بررسی پارامترهای مؤثر بر رفتار خازنی ماده الکترودی مانند میزان مقاومت محلول، مقاومت در برابر انتقال بار (هدایت الکتریکی نانوساختار) استفاده شد. شکل ۹، نمودار نایکوئیست ثبت شده در بازه فرکانسی ۱۰۰ KHz تا ۰/۰۱ Hz در پتانسیل مدار باز^۱ ۰/۲۶۲ ولت با پتانسیل متناوب ۱۰ میلی‌ولت برای الکتروود اصلاح‌شده قبل و بعد از تست‌های پایداری چرخه‌ای را نشان می‌دهد.

با توجه به شکل ۹ (تصویر داخلی)، در ناحیه فرکانسی پایین، نمودار امپدانس الکتروشیمیایی یک خط با زاویه حدود ۷۰° را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده رفتار قابل قبول خازنی است (خازن ایده‌آل زاویه ۹۰° را نشان می‌دهد). با این وجود به دلیل غلبه رفتار شبه خازنی این عدد دقیقاً ۹۰° نشده است. همچنین در ناحیه فرکانس‌های بالا تا متوسط نیم‌دایره بسیار کوچکی دیده می‌شود که مربوط به مقاومت انتقال بار بسیار کم در سطح مشترک الکتروود مس-قلع هیدروکسید و الکترولیت می‌باشد. این امر ناشی از وجود تخلخل‌های زیاد در ساختار الکتروود پیشنهادی بوده که انتقال جرم را به صورت سه‌بعدی تسهیل و دسترسی به یون‌های الکترولیت را افزایش داده است. علاوه بر این با مقایسه طیف امپدانس قبل و بعد از ۳۰۰۰ سیکل شارژ-شارژ پیداست که مقاومت انتقال بار (قطر نیم‌دایره) افزایش یافته است، که نشان می‌دهد که ظرفیت ویژه پس از یک تست پایداری طولانی کاهش یافته است. علاوه بر این، در ناحیه با فرکانس پایین، الکتروود پیشنهادی قبل از اعمال چرخه‌ها خط عمودی‌تر و مقاومت انتقال جرم کمتری را نشان می‌دهد.



شکل ۹. نمودار نایکوئیست الکتروود CuSn(OH)_6 در دامنه پتانسیل مدار باز، در محلول دو مولار KOH قبل و بعد از چرخه‌های الکتروشیمیایی (تصویر داخلی مربوط به مقایسه زاویه ابرخازن پیشنهادی با یک ابرخازن ایده‌آل).

¹ Open circuit potential

بررسی عملکرد الکتروکود CuSn(OH)_6 توسط نمودار راگون

برای ارزیابی کارایی عملی الکتروکود ابرخازنی پیشنهادی؛ منحنی راگون آن در دانسیته جریان‌های مختلف رسم و با سایر گزارش‌مقایسه گردید. در دانسیته جریان 1 A g^{-1} ، بیشینه دانسیته انرژی و توان برای الکتروکود CuSn(OH)_6 به ترتیب برابر $140/88 \text{ Wh kg}^{-1}$ و $29/160 \text{ kW kg}^{-1}$ می‌باشد. در جدول ۱ نیز مقایسه‌ی اجمالی از عملکرد الکتروشیمیایی الکتروکود CuSn(OH)_6 با برخی از کارهای مشابه دیگر آورده شده‌است. با توجه به اطلاعات جدول ۱، الکتروکود پیشنهادی این پژوهش که با روشی ساده و کارآمد و با خلوص بالا تهیه شده، ظرفیت ویژه و دانسیته توان و انرژی قابل قبولی را ارائه می‌کند.

جدول ۱. مقایسه‌ی پارامترهای الکتروشیمیایی الکتروکود CuSn(OH)_6 با برخی از کارهای اخیر.

ماده الکتروکودی	ظرفیت ویژه F g^{-1}	دانسیته انرژی Wh kg^{-1}	دانسیته توان kW kg^{-1}	الکترولیت	پایداری (%)	سیکل	مرجع
CoSn(OH)_6	۶۹۵	-	-	3M KOH	۹۸	۸۰۰۰	[۱۱]
$\text{CoSn(OH)}_6/\text{MnO}_2$	۱۴۷۲	۱۸۴	۰/۲۰۸	3M KOH	۹۵/۳۰	۵۰۰۰	[۲۷]
Ni-Co binary Hydroxide	۱۰۳۰	۲۶/۳	۰/۳۲	6M KOH	۹۷/۳۰	۱۰۰۰	[۲۸]
CuSn(OH)_6	۲۰۱۲/۸۴	۱۴۰/۸۸	۲۹/۱۶۰	2M KOH	۹۰/۴۴	۳۰۰۰	کار حاضر

نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که رشد نانو ذرات CuSn(OH)_6 بر روی بستر نانومکعب و در اندازه متوسط ۶۵ نانومتر می‌باشد. پس از انجام تست‌های الکتروشیمیایی مختلف از جمله CV، GCD و پایداری چرخه‌ای مشخص شد که الکتروکود پیشنهادی عملکرد خازنی الکتروشیمیایی بسیار خوبی را با ظرفیت بالای $2012/84 \text{ F g}^{-1}$ از خود نشان داد. همچنین الکتروکود پیشنهادی دانسیته توان، دانسیته انرژی و پایداری چرخه‌ای بسیار بالایی را از خود نشان داد. این حفظ پایداری را می‌توان به دلیل رسانایی الکتریکی خوب و مناطق سطح در دسترس بالای الکتروکود دانست. کشف چنین الکتروکودهای ابرخازنی قطعاً راه‌های جدیدی را برای ساخت دستگاه‌های ذخیره‌ساز انرژی تجدیدپذیر با کارایی بالا در آینده فراهم می‌نماید.

References

- [1] Díaz-González, F., Sumper, A., Gomis-Bellmunt, O., & Villafáfila-Robles, R. (2012). A review of energy storage technologies for wind power applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(4), 2154-2171. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.029>
- [2] Dubal, D. P., Ayyad, O., Ruiz, V., & Gómez-Romero, P. (2015). Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries. *Chemical Society Reviews*, 44(7), 1777-1790. <https://doi.org/10.1039/C4CS00266K>
- [3] Ozoemena, K. I., & Chen, S. (2016). *Nanomaterials in advanced batteries and supercapacitors*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-26082-2>

- [4] Pandolfo, A. G., & Hollenkamp, A. F. (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157(1), 11-27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>
- [5] Wang, H., Casalongue, H. S., Liang, Y., & Dai, H. (2010). Ni(OH)₂ Nanoplates Grown on Graphene as Advanced Electrochemical Pseudocapacitor Materials. *Journal of the American Chemical Society*, 132(21), 7472-7477. <https://doi.org/10.1021/ja102267j>
- [6] Li, H., Gao, Y., Wang, C., & Yang, G. (2015). A Simple Electrochemical Route to Access Amorphous Mixed-Metal Hydroxides for Supercapacitor Electrode Materials. *Advanced Energy Materials*, 5(6), 1401767. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401767>
- [7] Koryta, J., Dvorak, W., & Kavan, L. (1987). *Principles of Electrochemistry Second Edition* (2 ed.). John Wiley & Sons. <https://www.amazon.com/Principles-Electrochemistry-Jiri-Koryta/dp/0471938386>
- [8] Peng, C., Zhang, S., Jewell, D., & Chen, G. Z. (2008). Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors. *Progress in Natural Science*, 18(7), 777-788. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.03.002>
- [9] Zhai, Y., Dou, Y., Zhao, D., Fulvio, P. F., Mayes, R. T., & Dai, S. (2011). Carbon Materials for Chemical Capacitive Energy Storage. *Advanced Materials*, 23(42), 4828-4850. <https://doi.org/10.1002/adma.201100984>
- [10] Yu, G., Xie, X., Pan, L., Bao, Z., & Cui, Y. (2013). Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors. *Nano Energy*, 2(2), 213-234. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.10.006>
- [11] Li, B., Zhang, G-X., Huang, K-S., Qiao, L-F., & Pang, H. (2017). One-step synthesis of CoSn(OH)₆ nanocubes for high-performance all solid-state flexible supercapacitors. *Rare Metals*, 36(5), 457-464. <https://doi.org/10.1007/s12598-017-0890-0>
- [12] Barai, H. R., Rahman, M. M., Adeel, M., & Joo, S. W. (2022). MnSn(OH)₆ derived Mn₂SnO₄@Mn₂O₃ composites as electrode materials for high-performance Supercapacitors. *Materials Research Bulletin*, 148, 111678. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111678>
- [13] Chen, C., Zheng, X., Yang, J., & Wei, M. (2014). The ZnSn(OH)₆ nanocube-graphene composite as an anode material for Li-ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(37), 20073-20078. <https://doi.org/10.1039/C4CP02842B>
- [14] Bulakhe, R. N., Nguyen, V. Q., Tuma, D., Lee, Y. R., Zhang, H., Zhang, S., & Shim, J-J. (2018). Chemically grown 3D copper hydroxide electrodes with different morphologies for high-performance asymmetric supercapacitors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 66, 288-297. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.043>
- [15] Zheng, X., Ye, Y., Yang, Q., Geng, B., & Zhang, X. (2016). Ultrafine nickel-copper carbonate hydroxide hierarchical nanowire networks for high-performance supercapacitor electrodes. *Chemical Engineering Journal*, 290, 353-360. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.076>
- [16] Arbizzani, C., Mastragostino, M., & Soavi, F. (2001). New trends in electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 100(1-2), 164-170. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00892-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00892-8)
- [17] Katz, E., & Willner, I. (2003). Probing Biomolecular Interactions at Conductive and Semiconductive Surfaces by Impedance Spectroscopy: Routes to Impedimetric Immunosensors, DNA-Sensors, and Enzyme Biosensors. *Electroanalysis*, 15(11), 913-947. <https://doi.org/10.1002/elan.200390114>

- [18] Chu, A., & Braatz, P. (2002). Comparison of commercial supercapacitors and high-power lithium-ion batteries for power-assist applications in hybrid electric vehicles: I. Initial characterization. *Journal of Power Sources*, 112(1), 236-246. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00364-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00364-6)
- [19] Lee, Y., & Geckeler, K. E. (2010). Carbon Nanotubes in the Biological Interphase: The Relevance of Noncovalence. *Advanced Materials*, 22(36), 4076-4083. <https://doi.org/10.1002/adma.201000746>
- [20] Zhong, S-L., Xu, R., Wang, L., Li, Y., & Zhang, L-F. (2011). CuSn(OH)₆ submicrospheres: Room-temperature synthesis, growth mechanism, and weak antiferromagnetic behavior. *Materials Research Bulletin*, 46(12), 2385-2391. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.08.053>
- [21] Veerasubramani, G. K., Krishnamoorthy, K., Radhakrishnan, S., Kim, N-J., & Kim, S. J. (2014). Synthesis, characterization, and electrochemical properties of CoMoO₄ nanostructures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(10), 5186-5193. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.069>
- [22] Dong, C., Wang, Y., Xu, J., Cheng, G., Yang, W., Kou, T., Zhang, Z., & Ding, Y. (2014). 3D binder-free Cu₂O@Cu nanoneedle arrays for high-performance asymmetric supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(43), 18229-18235. <https://doi.org/10.1039/C4TA04329D>
- [23] Guo, D., Zhang, P., Zhang, H., Yu, X., Zhu, J., Li, Q., & Wang, T. (2013). NiMoO₄ nanowires supported on Ni foam as novel advanced electrodes for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(32), 9024-9027. <https://doi.org/10.1039/C3TA11487B>
- [24] Li, K-B., Shi, D-W., Cai, Z-Y., Zhang, G-L., Huang, Q-A., Liu, D., & Yang, C-P. (2015). Studies on the equivalent serial resistance of carbon supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 174, 596-600. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.008>
- [25] Saraf, M., Rajak, R., & Mobin, S. M. (2016). A fascinating multitasking Cu-MOF/rGO hybrid for high performance supercapacitors and highly sensitive and selective electrochemical nitrite sensors. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(42), 16432-16445. <https://doi.org/10.1039/C6TA06470A>
- [26] Wang, J-G., Kang, F., & Wei, B. (2015). Engineering of MnO₂-based nanocomposites for high-performance supercapacitors. *Progress in Materials Science*, 74, 51-124. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.04.003>
- [27] Aruchamy, G., & Thangavelu, S. (2020). Bifunctional CoSn(OH)₆/MnO₂ composite for solid-state asymmetric high power density supercapacitor and for an enhanced OER. *Electrochimica Acta*, 344, 136141. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136141>
- [28] Sun, X., Wang, G., Sun, H., Lu, F., Yu, M., & Lian, J. (2013). Morphology controlled high performance supercapacitor behaviour of the Ni-Co binary hydroxide system. *Journal of Power Sources*, 238, 150-156. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.069>