



Copper-tin Sulfide Nanoparticle Array: Simple Fabrication Strategy, Identification, and Investigation of its Application in Electrochemical Supercapacitors

Rasoul Shemshadi^{1*}, Issa Mousazadeh Moghaddampour², Mona Farahpour³

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

³PhD, Department of Industrial Chemistry, Faculty of Chamran, Guilan Branch, Technical and Vocational University (TVU), Guilan, Iran.

ARTICLE INFO

Article Type:

Original Research

Received: 12.23.2023

Revised: 06.18.2024

Accepted: 08.19.2024

Keyword:

Nanoparticle
Electrochemical Supercapacitor
Construction Engineering
Energy Storage
Bimetallic Sulfide

*Corresponding Author:

Rasoul Shemshadi

Email: rshemshadi@tvu.ac.ir

ABSTRACT

In terms of power density, supercapacitors exhibit excellent performance like conventional capacitors and high energy density like batteries. In addition, supercapacitors offer unprecedented applications and development prospects in the field of energy storage due to their fast charging, simple manufacturing technology, safety, and environmental compatibility. The use of supercapacitors is sometimes limited by the poor electrochemical performance and low cyclic stability of the electrode materials. To achieve very high performance and stability, which are crucial criteria for supercapacitor applications, the fabrication of nanostructured materials to improve the specific surface area and electrical conductivity is crucial. In the present work, a simple and economical hydrothermal route was used for the synthesis of Cu_2SnS_4 nanoparticles. The structure, chemical composition, and morphology of the synthesized materials were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), as well as X-ray energy diffraction (EDX), and elemental mapping to confirm the elemental composition of the prepared electrode. The electrode fabricated in this research was able to exhibit a high capacitance of 2076.9 F g^{-1} at a current density of 1 A g^{-1} and a stability of 90.44% after 10000 cycles. In addition, the asymmetric supercapacitor $\text{Cu}_2\text{SnS}_4//\text{AC}$ provides a capacitance of 246.93 F g^{-1} at a current density of 1 A g^{-1} and a stability of 82.32% after 10000 cycles. The excellent electrochemical performances of Cu_2SnS_4 nanostructure will have significant technological applications in the future.



EXTENDED ABSTRACT

Introduction

In recent years, with the impressive growth of science and technology, the development and promotion of energy production and storage devices have become one of the most important research goals in the field of energy. The published papers on supercapacitors (SCs) confirm their efficiency as super energy storage sources for electric vehicles and battery types. Supercapacitors are also considered for their advantages such as optimal energy storage and high-power density, longer stable operations, good charge/discharge process performance, excellent maintenance, and lower price. Hybrid composites consisting of carbon materials, metal oxides, hydroxides, and conductive polymers are used to create supercapacitors with extraordinary efficiency and high-power energy storage. Due to the low electrical conductivity, mechanical stability, and electrochemical performance of transition metal oxides compared to their sulfides, recent research focuses more on mono and bimetallic sulfides. Thus, in the current research, to make more use of electrical conductivity and specific capacity of double metal sulfide, Cu_2SnS_4 nanostructures were prepared by a two-step hydrothermal method.

Methodology

Recently, several bimetallic sulfides with the overall structure of $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$ have been compared with monometallic sulfides and show better electrochemical activity and specific capacity. This is best explained by the synergistic interaction between two different metal ions, which allows them to have better oxidation and reduction states, and more importantly, their electrical conductivity also increases qualitatively. In addition, metal sulfide-based supercapacitors usually have higher conductivity, much lower electronegativity, and a small band gap compared to the corresponding oxides. This can be due to the diverse stoichiometry and crystal structure of metal sulfides. Previous studies show that the presence of copper-type compounds in bimetallic sulfides can increase electrical conductivity and create a buffer matrix to increase the volume size.

Field emission scanning electron microscope (FESEM) and transmission electron microscope (TEM) techniques were used to investigate the structure, chemical composition, and morphology of the synthesized materials. Cyclic voltammetry, galvanostatic charge, electrochemical impedance spectroscopy, and cyclic stability in 2 M potassium hydroxide solution as an electrolyte were used to investigate the electrochemical behavior and determine the capacitance.

Results and discussion

In the present research, the economical hydrothermal route was used for the synthesis of Cu_2SnS_4 nanoparticles on a nickel foam substrate. After detailed characterization, the supercapacitor performance of the Cu_2SnS_4 electrode was investigated through different electrochemical techniques. Microscopic images of the surface showed that Cu_2SnS_4 nanoparticles with dimensions of approximately 66 nm and cauliflower morphology were

formed on the nickel foam substrate (Fig. 1a, b). The TEM image of the prepared electrode confirms the Cu_2SnS_4 cauliflower structure (Figure 1c).

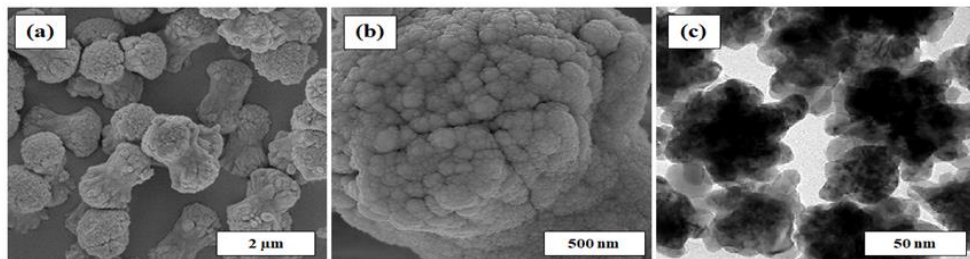


Figure 1. (a) Low and (b) high magnification FESEM images of Cu_2SnS_4 on Ni foam; (c) TEM image of Cu_2SnS_4 .

The surface porosity of the proposed nanostructure is highly useful for the mass transfer of the electrolyte during the charge-discharge process. The electrode prepared in this research was able to show a high capacity of 2076.9 F g^{-1} at a current density of 1 A g^{-1} (Fig. 2 a and b) and a stability of 90.44% after 10000 cycles (Figure 2 c).

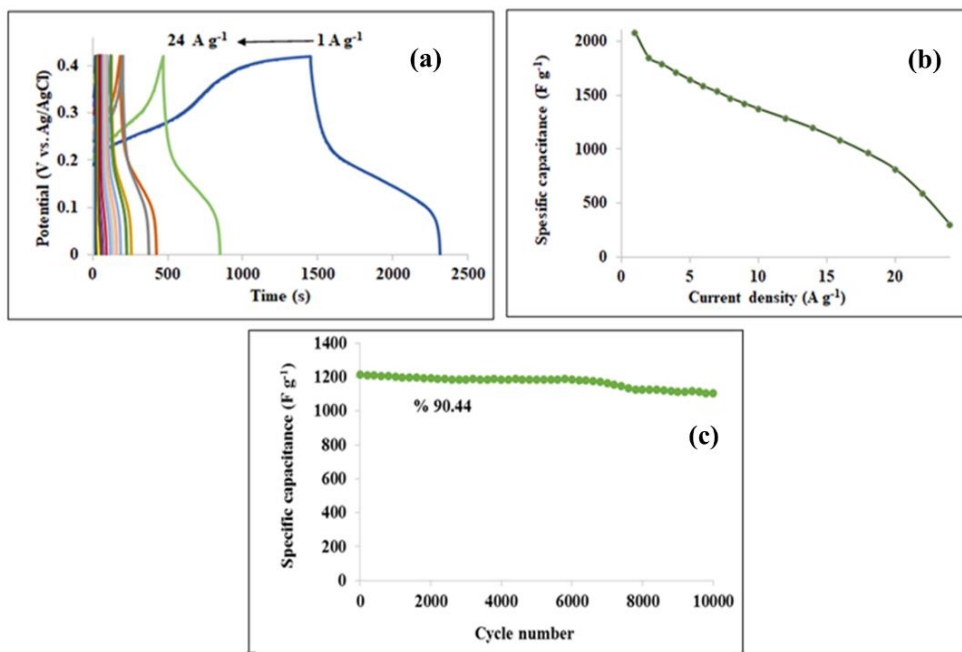


Figure 2. (a) The GCD curves of Cu_2SnS_4 nanoparticles arrays at different current densities; (b) Geometric specific capacitance of Cu_2SnS_4 nanoparticles at different current densities; (c) Cycling stability of CuMoO_4 nanosheets electrode at the current density of 14 A g^{-1} .

In addition, the asymmetric $\text{Cu}_2\text{SnS}_4//\text{AC}$ supercapacitor provides 246.93 F g^{-1} capacity at 1 A g^{-1} current density (Figure 3a, b) and 82.32% stability after 10000 cycles (Figure 3c). The results illustrated that by adjusting the asymmetric configuration, the electrode

material used in the positive and negative electrodes varied, and for this reason, it was possible to expand the potential window to high voltages, increasing the energy density of supercapacitors. The Nyquist diagram of the $\text{Cu}_2\text{SnS}_4//\text{AC}$ hybrid supercapacitor at the open circuit potential of 0.428 V showed that the internal resistance (impedance) of the $\text{Cu}_2\text{SnS}_4//\text{AC}$ supercapacitor in the two-electrode system is negligible (Figure 3d).

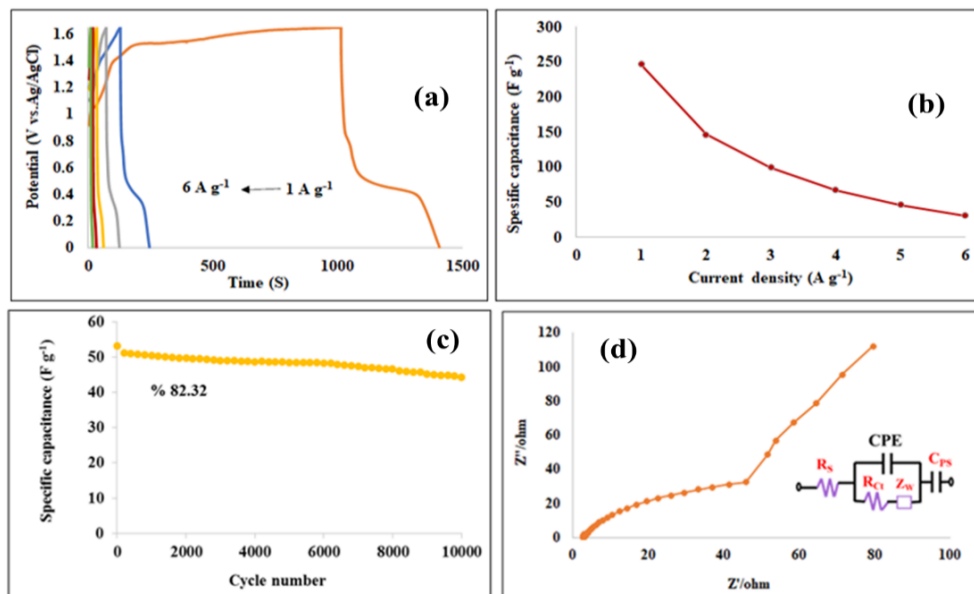


Figure 3. (a) GCD curves of ASC device at different current densities; (b) specific capacitance of ASC device at various current densities; (c) cycling performance of $\text{CuMoO}_4//\text{AC}$ ACS device at a current density of 5 A g⁻¹; (d) Impedance Nyquist plots of ASC device.

Conclusion

In summary, for the first time, it was possible in the present research to prepare Cu_2SnS_4 nanoparticles on a nickel foam substrate through an easy and economical two-step hydrothermal process. The $\text{Cu}_2\text{SnS}_4/\text{NF}$ electrode provided good quasi-capacitive performance with an outstanding capacitance of 2076.9 F g⁻¹ at a current density of 1 A g⁻¹, and excellent cycle stability of less than 10% capacitance loss after 10000 cycles. These advantages can be considered due to good electrical conductivity and accessible surface areas with high Coulombic efficiency (~100%). In addition, an asymmetric supercapacitor was successfully fabricated using Cu_2SnS_4 and AC as positive and negative electrodes, and this device provided energy density and power of 88.50 Wh kg⁻¹ and 806.6 W kg⁻¹, respectively. Asymmetric $\text{Cu}_2\text{SnS}_4//\text{AC}$ supercapacitor also demonstrated excellent speed capability and acceptable cycle stability. The asymmetric supercapacitor prepared in this research could maintain approximately 82.32% of its initial capacity after 10000 charge and discharge cycles in a current density of 5 A g⁻¹. The aforementioned characteristics make Cu_2SnS_4 nanoparticles a promising electrode material for use in renewable energy

production and storage devices, and provide great opportunities for power supplement devices in the future.



Figure 4. Conventional electrochemical cell arrangement in the three-electrode system.



آرایه نانوذرات سولفید مس - قلع: استراتژی ساده ساخت، شناسایی و بررسی کاربرد آن در ابرخازن‌های الکتروشیمیایی

رسول شمشادی^{*1}، عیسی موسی‌زاده مقدم‌پور²، مونا فره‌پور³

۱- استادیار، گروه آموزشی صنایع شیمیایی، دانشکده فنی و حرفه‌ای، شهید چمران، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، استان گیلان، رشته ایران.
۲- دکتر، گروه آموزشی صنایع شیمیایی، دانشکده فنی و حرفه‌ای شهید چمران، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، استان گیلان، رشته ایران.

چکیده

اطلاعات مقاله

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۱۰/۰۲

بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۰۳/۲۹

پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۰۵/۲۹

کلید واژگان:

نانوذرات
ابرخازن الکتروشیمیایی
مهندسی ساخت
ذخیره انرژی
سولفید دوفلزی

*نویسنده مسئول: رسول شمشادی
پست الکترونیکی:
rshemshadi@tvu.ac.ir

هدف ابرخازن‌ها از لحاظ دانسیته توان همانند خازن‌های سنتی عملکردی فوق‌العاده و دانسیته انرژی بالایی چون باتری‌ها از خود نشان می‌دهند. علاوه بر این شارژ سریع، مهندسی ساخت ساده، ایمنی و همچنین سازگاری با محیط‌زیست ابرخازن‌ها را برای کاربردها و چشم‌انداز توسعه در زمینه ذخیره‌سازی انرژی بی‌سابقه می‌سازد. استفاده از ابرخازن‌ها گاهی به دلیل عملکرد ضعیف الکتروشیمیایی و پایداری چرخه‌ای کمتر مواد الکترودی محدود می‌گردد. برای دستیابی به عملکرد و پایداری بسیار بالا که معیارهای حیاتی برای کاربردهای ابرخازن هستند، تولید مواد نانو ساختار برای بهبود سطح ویژه و هدایت الکتریکی بسیار حیاتی است. کار حاضر، از مسیر اقتصادی هیدروترمال برای سنتز نانوذرات Cu_2SnS_4 استفاده کرده‌است. ساختار، ترکیب شیمیایی و مورفولوژی مواد سنتز شده از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی و نیز طیف‌سنجی پراش انرژی ایکس (EDX) و نقشه عنصری برای تأیید ترکیب عنصری استفاده گردید. پس از مشخصه‌یابی‌های دقیق، عملکرد ابرخازنی الکترودی Cu_2SnS_4 توسط تکنیک‌های مختلف الکتروشیمیایی بررسی شد. الکترودی تهیه شده در این پژوهش توانست ظرفیت بالای $2076/9 F g^{-1}$ در دانسیته جریان $1 A g^{-1}$ و پایداری $90/44\%$ درصد پس از 10000 چرخه را از خود نشان دهد. علاوه بر این، ابرخازن نامتقارن Cu_2SnS_4/AC ظرفیت $246/93 F g^{-1}$ در دانسیته جریان $1 A g^{-1}$ و پایداری $82/32\%$ پس از 10000 چرخه را ارائه می‌کند. عملکردهای الکتروشیمیایی فوق‌العاده نانو ساختار Cu_2SnS_4 کاربردهای تکنولوژیکی قابل توجهی در آینده خواهد داشت.



مقدمه

در سال‌های اخیر با رشد چشم‌گیر علم و فناوری، توسعه و ارتقای دستگاه‌های تولید و ذخیره‌ساز انرژی به یکی از مهم‌ترین اهداف تحقیق در حوزه انرژی تبدیل شده‌است. مقالات منتشرشده در مورد ابرخازن‌ها (SCs)، کارایی استفاده از آن‌ها به‌عنوان منابع ذخیره انرژی فوق‌العاده برای وسایل نقلیه الکتریکی و نوع باتری را تأیید می‌کند. برخی محدودیت‌های عملی و کاربردی در فرایند ساخت و استفاده از ابرخازن‌ها از جمله هزینه تولید، حساسیت به دما و نیاز به کنترل حرارتی، محدودیت در ولتاژ و جریان و ... وجود دارد اما به دلیل مزایای بسیاری مانند ذخیره‌سازی بهینه انرژی و چگالی توان بالا، فعالیت‌های طولانی‌تر در پایداری، عملکرد مناسب در فرایند شارژ/دشارژ، تعمیر و نگهداری عالی و قیمت پایین‌تر مورد توجه قرار می‌گیرند [۱؛ ۲]. برای ایجاد ابرخازن‌هایی با کارایی فوق‌العاده و ذخیره انرژی با توان بالا از کامپوزیت‌های هیبریدی متشکل از مواد کربنی، اکسید و هیدروکسید فلزی و پلیمرهای رسانا استفاده می‌شود [۳]. دانسیته توان اکسیدهای فلزات واسطه (A_xO_y) و اکسیدهای دو فلزی ($A_xB_yO_z$) در زمینه ابرخازن‌ها مورد مطالعه بسیاری از محققان قرار گرفته‌اند [۴]. برای مثال، ویژگی‌های الکتروشیمیایی برتر را لی و همکاران برای ترکیب هیبریدی $CoO@NiO$ و گرافن، کامپوزیت سلسله‌مراتبی $NiCo_2O_4@NiCo_2O_4/AC$ را جاو^۱ و همکاران و همچنین نانومیله‌های $FeMoO_4$ بر روی گرافن را شکل و همکاران گزارش کرده‌اند [۵-۷]. با این وجود، پایین بودن رسانایی الکتریکی در اکسید فلزات واسطه بر سرعت و ثبات چرخه تأثیر می‌گذارد. در مقایسه، سولفیدهای فلزات واسطه پایداری مکانیکی و حرارتی بالاتر و هدایت الکتریکی بهتری را نیز دارا هستند. اضافه بر این، عملکرد الکتروشیمیایی آن‌ها نسبت به اکسیدهای فلزی، برتری دارد. این امر می‌تواند به دلیل استوکیومتری متنوع و ساختار کریستالی سولفیدهای فلزی باشد [۸]. طبق گفته ژانگ و همکاران، Ni_3S_2 تهیه‌شده بر روی فوم نیکل با روش هیدروترومال توانسته است ظرفیت F g^{-1} $710/4$ در دانسیته جریان $A g^{-1}$ ۲ را از خود نشان دهد [۹]. با این حال، کم‌بودن ظرفیت ویژه سبب شده است که کاربردهای بالقوه سولفیدهای تک‌فلزی با محدودیت‌هایی همراه باشد. در سال‌های اخیر، سولفیدهای دو فلزی متعددی با ساختار کلی $A_xB_yO_z$ با سولفیدهای تک‌فلزی مقایسه شده‌اند و فعالیت الکتروشیمیایی و ظرفیت ویژه بهتری را نشان می‌دهند. این به بهترین وجه با برهمکنش هم‌افزایی بین دو یون فلزی مختلف توضیح داده می‌شود که به آن‌ها اجازه می‌دهد حالت اکسایش و کاهش غنی‌تری داشته باشند و مهم‌تر از آن، هدایت الکتریکی آن‌ها نیز از نظر کیفی افزایش می‌یابد [۱۰؛ ۱۱]. برای مثال $NiCo_2S_4$ که باند انرژی بسیار کوچکی دارد، رسانایی الکتریکی آن صد برابر بیشتر از اکسید مربوطه ($NiCo_2O_4$) است. به همین دلیل، سولفیدهای دو فلزی فضای توسعه زیادی در مواد ذخیره‌سازی انرژی خواهند داشت [۱].

دنگ^۲ و همکاران نانوجل‌های $FeCo_2S_4$ را به‌عنوان یک الکترواد ابرخازن آماده کردند و این الکترواد ظرفیت ویژه $mF cm^{-2}$ $1644/07$ در چگالی جریان $50 mA cm^{-2}$ را نشان داد [۱۲]. یون^۳ و همکاران نانولوله‌های Cu_2CoS_4 را با روش هیدروترومال تهیه کردند که برای این الکترواد ظرفیت g^{-1} $158/93$ mAh در دانسیته جریان $2 A g^{-1}$ گزارش شده‌است و پایداری ۹۳/۱ درصد در ۴۰۰۰ چرخه شارژ و دشارژ از خود نشان داده‌است [۱۳]. خو^۴ و همکاران رفتار ابرخازنی نانوپورقه‌های CuS را بررسی کردند که این الکترواد ظرفیت ویژه g^{-1} 713 F را در چگالی جریان $1 A g^{-1}$ و پایداری ۷۳ درصد را بعد از ۲۰۰۰ چرخه شارژ و دشارژ از خود نشان داد [۱۴].

¹ Gao² Deng³ Yoon⁴ Xu

بی^۱ و همکاران رفتار ابرخازنی نانو گل‌های Cu-Sn-S اصلاح‌شده با کوانتوم دات کربن را بررسی کردند که این الکتروُد ظرفیت ویژه^۱ 856 F g^{-1} را از خود نشان داد [۱۵].

فی^۲ و همکاران نانوسنبله‌های Cu₄SnS₄-rGO را به‌عنوان یک الکتروُد ابرخازن آماده کردند که این الکتروُد ظرفیت ویژه^۱ $820/823 \text{ F g}^{-1}$ و پایداری ۹۲ درصد را در ۱۰۰۰ چرخه شارژ و دشارژ از خود نشان داد [۱۶].

در سال ۲۰۲۰ میلادی هم مجومدار^۳ رفتار ابرخازنی نانومواد (Cu_xS, x=1-2) را بررسی کردند که این الکتروُد ظرفیت ویژه^۱ $62/77 \text{ F g}^{-1}$ تا 1444 F g^{-1} را در حالات مختلف از خود نشان داد [۱۷].

در میان بسترهای رایج برای ساخت ابرخازن‌ها، فوم نیکل به دلیل ساختار سه‌بعدی و دسترسی آسان پیش‌ماده‌ها به سایت‌های فعال آن، الگویی عالی برای بهبود رفتار خازنی دارد [۱۸].

همان‌طور که پیش‌تر گفته شد ابرخازن‌های مبتنی بر سولفید فلزی معمولاً در مقایسه با اکسیدهای مربوطه رسانایی بیشتری، الکترونگاتیوی بسیار کمتر و فاصله باند کمی دارند. مطالعات گذشته نشان می‌دهد که وجود ترکیبات نوع مس در انواع سولفید دولزی می‌تواند رسانایی الکتریکی را افزایش دهد و نیز نقش یک ماتریس بافر برای افزایش اندازه حجم را ایجاد کند [۱۹-۲۱].

با توجه به پیشینه گفته‌شده در تحقیق حاضر، برای بهره‌بری بیشتر از هدایت الکتریکی و ظرفیت ویژه سولفید فلزی دوگانه، نانوساختارهای Cu₂SnS₄ با روش هیدروترمال دو مرحله‌ای تهیه شدند. نانوذرات Cu₂SnS₄ می‌توانند حداکثر ظرفیت^۱ $2076/9 \text{ F g}^{-1}$ در دانسیته جریان 1 A g^{-1} و پایداری چرخه‌ای عالی پس از ۱۰۰۰۰ چرخه شارژ-دشارژ (۹۰/۴۴ درصد) را تأمین کنند که نشان‌دهنده بالابودن سطح ویژه الکتروُد گزارش شده می‌باشد. در ادامه، از نانوذرات ساخته‌شده و کربن اکتیو به‌عنوان الکتروُد مثبت و منفی برای ساخت ابرخازن نامتقارن استفاده شد که دستگاه پیشنهادی در سیستم دو الکتروودی نیز عملکرد الکتروشیمیایی عالی از خود نشان داد. به دلیل کوتاه‌بودن کانال‌های الکترونی و یونی، این الکتروُد می‌تواند به‌طور مؤثر استفاده از مواد فعال را بهبود بخشد و بنابراین می‌تواند به‌عنوان ماده‌ای امیدوارکننده در حوزه ذخیره انرژی مطرح شود.

مبانی نظری

تعاریف و معادلات

یک ابرخازن از دو صفحه موازی (الکتروُد)، جداکننده و الکترولیت تشکیل می‌شود که با اعمال ولتاژ به دوسر صفحات منجر به ذخیره انرژی می‌گردد. نسبت بار به ولتاژ اعمال شده را ظرفیت خازن می‌نامند و به افتخار نام فیزیکدان انگلیسی (میشل فارادی)، فاراد^۴ نامگذاری شد. به‌طور کلی ابرخازن‌ها به سه گروه تقسیم بندی می‌شوند که در هر دسته، ذخیره انرژی با مکانیسم تعیین‌شده‌ای انجام می‌شود: ۱- ابرخازن‌های دولایه الکتروشیمیایی^۵ انرژی را بر اساس جدایی بار توسط نیروی الکترواستاتیک در فصل مشترک بین محلول و الکترولیت ذخیره می‌کنند (فرایند غیرفارادایی). ۲- شبه‌ابرخازن‌ها^۶ یا به عبارت دیگر ابرخازن‌های فارادایی انرژی یا بار را از طریق یک واکنش الکتروشیمیایی سریع و برگشت‌پذیر بر روی

¹ Bi

² Feyie

³ Majumdar

⁴ Farad

⁵ Electrochemical double-layer supercapacitors (EDLs)

⁶ Pseudo-supercapacitors

سطح الکتروذخیره می‌کنند. ۳- در دسته سوم که موسوم به ابرخازن‌های هیبریدی^۱ هستند ترکیبی از فرایندهای فارادایی و غیرفارادایی برای 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 فارادایی می‌باشد [۲۲].

ابرخازن‌ها ساختاری مشابه با خازن‌های معمولی دارند؛ در نتیجه تمامی اصول و معادلات حاکم بر ابرخازن‌ها همانند خازن‌های معمولی می‌باشد. برای محاسبه ظرفیت ویژه ابرخازن، دانسیته توان و دانسیته انرژی از معادلات ۱ تا ۳ استفاده می‌شود:

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

$$E = \frac{C_{sp}\Delta V^2}{2} \quad (2)$$

$$P = \frac{E}{t} \quad (3)$$

در معادلات بالا، C برابر بر ظرفیت ویژه، m جرم ماده الکتروفعال و پارامترهای I ، ΔV و Δt به ترتیب جریان دشارژ اعمال شده، گستره پتانسیل و زمان دشارژ می‌باشد. انرژی ذخیره شده در واحد جرم خازن، انرژی ویژه (E) نامیده می‌شود و معمولاً با واحد Wh kg^{-1} بیان می‌گردد. توان خازن در واقع نسبت انرژی ذخیره شده در خازن بر واحد زمان است که از رابطه (۳) محاسبه و با واحد kW kg^{-1} بیان می‌شود [۲۳].

اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی^۲ (EIS)

در این روش، سیگنال جریان متناوب با دامنه کم و فرکانس‌های مختلف به سیستم الکتروشیمیایی اعمال می‌شود و پاسخ که شامل اتلاف و ذخیره انرژی است، بررسی می‌گردد. این روش قادر به توصیف خواص الکتروشیمیایی نمونه، مانند مقاومت داخلی، ظرفیت لایه دوگانه و ... می‌باشد. امپدانس ابرخازن‌ها عموماً به دلیل کم بودن مقاومت داخلی آن‌ها، کم‌تر است. برای خازن ایدئال، نمودار امپدانس برحسب فرکانس (نمودار نایکوئیست^۳) خطی می‌باشد [۲۴].

پایداری چرخه‌ای^۴

از این تکنیک برای بررسی قابلیت چرخه‌پذیری ابرخازن استفاده می‌شود. به منظور بررسی پایداری چرخه‌ای ابرخازن سنتز شده، از روش کرومئوپرومتری استفاده می‌شود در این روش با اعمال پله پتانسیل به الکتروکد کار و رسم جریان به عنوان تابعی از زمان در دانسیته جریان معین می‌توان ظرفیت خازن در هر سیکل را محاسبه کرد و در نهایت با رسم نمودار ظرفیت در مقابل تعداد سیکل پایداری الکتروکد را محاسبه کرد.

¹ Hybride supercapacitors

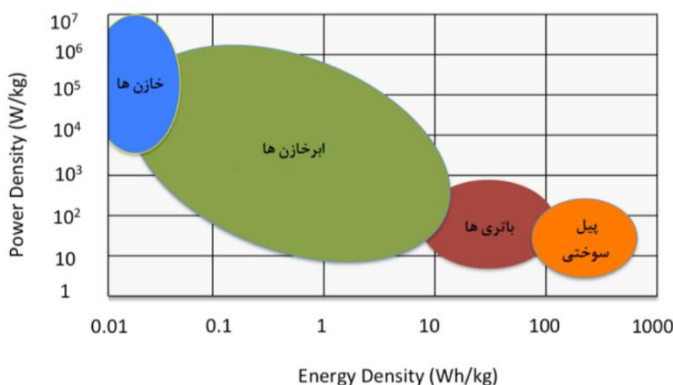
² Electrochemical Impedance Spectroscopy

³ Nyquist plot

⁴ Cyclic stability

نمودار راگون^۱

بررسی نحوه عملکرد ذخیره‌کننده‌های انرژی از طریق رسم نمودار راگون که سیستم‌های مختلف را از لحاظ دانسیته انرژی و دانسیته توان با هم مقایسه می‌کند، امکان‌پذیر است (شکل ۱). با نگاهی به این نمودار می‌توان نتیجه گرفت که ابرخازن‌ها در واقع پلی بین خازن‌های معمولی و باتری‌ها هستند و نسبت به باتری‌ها و خازن‌های معمولی از دانسیته انرژی بیشتری برخوردار هستند. این امر به دلیل مساحت سطح مؤثر مواد الکترودی می‌باشد نبود تغییر در فاز شیمیایی و ترکیب مواد الکترودی در طول فرایندهای شارژ-دشارژ سبب می‌شود تا ابرخازن‌ها دانسیته توان بالاتری نسبت به باتری‌ها داشته باشند [۲۵].



شکل ۱. نمودار راگون برای ذخیره‌سازهای انرژی [۲۵].

بخش تجربی

آماده‌سازی الکتروود کار

پس از برش فوم نیکل به‌منظور حذف آلودگی‌های سطحی، ابتدا فوم به مدت ۳۰ دقیقه در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید و در ادامه طی دو مرحله مجزا ابتدا توسط اتانول و سپس آب مقطر هرکدام به مدت ۱۵ دقیقه توسط دستگاه اولتراسونیک شستشو شد.

روش ساخت الکتروود Cu_2SnS_4

آرایه‌های نانوذرات Cu_2SnS_4 از طریق روش آسان و اقتصادی هیدروترمال طی دو مرحله با موفقیت ساخته شدند. برای سنتز اکسید مس-قلع، یک محلول مخلوط حاوی نمک مس کلرید دو آب با غلظت ۰/۰۵ مولار و نمک قلع کلرید پنج آب با غلظت ۰/۰۲۵ مولار در ۵۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر حل شد و با همزن مغناطیسی تحت فرایند هم‌زدن قرار گرفت. سپس به‌منظور حصول pH~۹ قطره‌قطره محلول NaOH با غلظت ۳ مولار به ظرف حاوی مخلوط نمک‌ها اضافه شد. در ادامه محلول به داخل اتوکلاو منتقل و فوم‌نیکل ازپیش آماده‌شده نیز داخل محلول واکنش قرار داده شد. اتوکلاو محکم بسته شد و در دمای 180°C مدت ۱۲ ساعت در آن قرار گرفت. پس از آن، اتوکلاو تا رسیدن به دمای اتاق خنک شد و فوم نیکل چندین بار با آب مقطر شسته شد و در دمای 60°C به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. محلول

¹ Ragon plot

مرحله دوم واکنش با مخلوط کردن ۰/۳۹ گرم $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ و ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر و قرارگرفتن روی همزن مغناطیسی به مدت ۲۰ دقیقه به‌دست آمد و سپس مخلوط واکنش با فوم‌نیکل حاوی پیش‌ساز به داخل اتوکلاو فولادی ضدزنگ ۱۰۰ میلی‌لیتری با پوشش تفلون منتقل شد. اتوکلاو در دمای ۱۲۰ درجه به مدت ۶ ساعت نگهداری شد. در نهایت، Cu_2SnS_4 رشد یافته بر روی فوم‌نیکل تیمار شده از طریق شستشوی مکرر با آب مقطر و خشک‌شدن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمد.

نتایج

شناسایی و تعیین ساختار

در این بخش، از تکنیک‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱، میکروسکوپ الکترونی روبشی عبوری^۲، طیف EDX و همچنین پراش انرژی اشعه ایکس^۳ برای شناسایی و تعیین ساختار الکترونی سنتز شده استفاده شده است (شکل ۲).

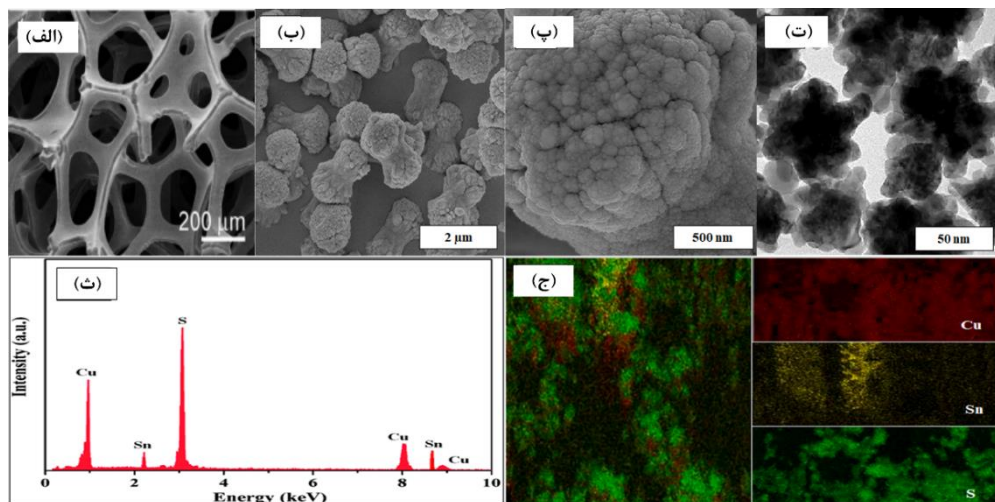
تصویر FESEM از چارچوب فوم نیکل اصلاح‌نشده در شکل ۲-الف نشان می‌دهد که فوم نیکل دارای ساختار فضایی سه بعدی با سطح تقریباً ساده است که می‌تواند مسیرهای سریع و مؤثری را برای افزایش سطح تماس بین الکترولیت و ماده فعال فراهم کند و همچنین سطح بیشتری را فراهم می‌کند تا مواد فعال بیشتری روی آن رشد کنند. در شکل ۲-ب و پ، تصاویر FESEM از نمونه Cu_2SnS_4 سنتز شده در دو بزرگ‌نمایی مختلف نشان داده شده‌است. تصاویر میکروسکوپی سطح نشان می‌دهد که نانوذرات Cu_2SnS_4 با ابعادی در حدود ۶۶ نانومتر و با مورفولوژی گل کلمی بر روی بستر فوم نیکل تشکیل شده‌اند. در تصویر TEM الکترونی آماده شد (شکل ۲-ت) که ساختار گل کلمی Cu_2SnS_4 را تأیید می‌کند. ابعاد نانوذرات بین ۴۲-۵۸ نانومتر گزارش شده‌است. نتایج حاصل از این آنالیز، تطابق خوبی با نتایج تصاویر FESEM دارد. علاوه بر این، تخلخل سطحی نانوساختار پیشنهادی برای انتقال جرم الکترولیت در زمان فرایند شارژ-دشارژ بسیار مفید است.

در شکل ۲-ث، نمودار EDX مربوط به نانوساختارهای $\text{Cu}_2\text{SnS}_4/\text{NF}$ نشان داده شده‌است. در نمودار توزیع، عناصر پیک‌های مس، قلع و گوگرد حضور دارند. همچنین با توجه به نقشه عنصری الکترونی سنتز شده (شکل ۲-ج) حضور عناصر مس، قلع و گوگرد مشهود است. بنابراین با توجه به تطابق نتایج حاصل از این دو تکنیک می‌توان گفت محصول از خلوص خوبی برخوردار است.

¹ Field Emission Scanning Electron Microscope

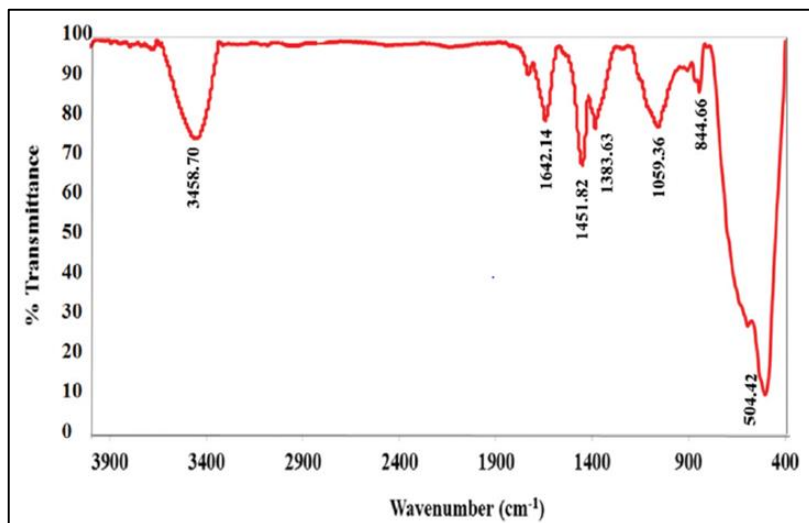
² Transmission Electron Microscopy

³ Energy Dispersive X-ray



شکل ۲. تصویر FESEM از ساختار سه بعدی فوم نیکل (الف)؛ تصاویر FESEM از نانوساختار Cu_2SnS_4 در دو بزرگ‌نمایی مختلف (ب) و (پ)؛ تصویر TEM از الکتروند سنتز شده (ت)؛ طیف EDX از الکتروند Cu_2SnS_4 (ث)؛ نقشه عنصری الکتروند Cu_2SnS_4 (ج).

در شکل ۳ نتایج طیف‌سنجی فوریه تبدیل مادون قرمز (FTIR) نانوذرات Cu_2SnS_4 سنتز شده بر روی فوم نیکل ارائه شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود پیک‌های جذبی پهن با فرکانس 3458 cm^{-1} و حدود $1000-1600 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب نشان‌دهنده فرکانس کششی و خمشی گروه O-H مربوط به پیوند هیدروژنی مولکول آب و رطوبت موجود در هوا هستند که می‌تواند به‌عنوان محل جذب یون‌های فلزی عمل کند. پیک‌های در حدود فرکانس $490-550 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش خمشی Sn-S گروه‌های سولفونه SnS اختصاص داده می‌شوند [۲۶؛ ۲۷]. پیک جذبی مربوط به ارتعاشات کششی گروه Sn-O در فرکانس 844 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۲۸] و پیک جذبی در فرکانس 504 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن گروه Cu-O هستند [۲۹]. بنابراین با توجه به نتایج حاصل می‌توان گفت محصول به‌خوبی سنتز شده است.



شکل ۳. طیف FT-IR از الکتروُد Cu_2SnS_4 .

مطالعات و بررسی‌های الکتروشیمیایی در سیستم سه الکتروودی

برای بررسی رفتارهای فارادی و غیرفارادی و تعیین میزان خاصیت خازنی از تکنیک‌های ولتامتری چرخه‌ای^۱ (CV)، شارژ دشارژ گالوانوستاتیک^۲ (GCD)، طیف‌سنجی امیداندس الکتروشیمیایی (EIS) و پایداری چرخه‌ای در محلول ۲ مولار، پتاسیم هیدروکسید به‌عنوان الکترولیت استفاده شد. به این منظور الکتروُد مرجع Ag/AgCl ، الکتروُد کمکی Pt و الکتروُد تهیه‌شده به‌عنوان الکتروُد کار به‌صورت آرایش معمول سیستم سه‌الکتروودی (شکل ۴-الف) تنظیم شد. نتایج حاصل از مطالعات الکتروشیمیایی در سیستم سه‌الکتروودی در شکل ۴ نشان داده شده‌است.

به‌منظور تعیین رفتارهای فارادی و غیرفارادی و نیز تعیین میزان خاصیت خازنی، از روش ولتامتری چرخه‌ای استفاده شد. در شکل ۴-ب، ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروُد Cu_2SnS_4 در سرعت اسکن‌های متفاوت از 100 تا 10 mV s^{-1} و بازه پتانسیلی $+0.8$ تا -0.2 ولت نشان داده شده‌است. الکتروُد مذکور در این بازه دارای جفت پیک اکسایش و کاهش متقارن و شارپ می‌باشد که بیانگر الکترواکتیو بودن ماده الکتروودی در این بازه است. علاوه بر این، از این شکل نتیجه می‌شود که با افزایش سرعت روبش، شکل منحنی‌های CV تغییر قابل توجهی ندارد که ناشی از انتقال جرم بهتر در سطح مشترک ماده الکترو اکتیو/الکترولیت و برگشت‌پذیری مناسب الکتروُد Cu_2SnS_4 می‌باشد. هم‌چنین با افزایش سرعت روبش، دانسیته جریان واکنش‌های آندی و کاتدی به مقدار بالاتر افزایش یافته است اما با این حال این واکنش‌ها جزء واکنش‌های شبه‌برگشت‌پذیر، طبقه‌بندی می‌شوند. به عبارت دیگر، سرعت واکنش اکسایش-کاهش در حدی است که الکتروُد Cu_2SnS_4 در سرعت‌های روبش بالا نیز به‌عنوان ماده الکتروودی قابل استفاده می‌باشد. در شکل ۴-پ نمودارهای شارژ-دشارژ گالوانوستاتیک Cu_2SnS_4 در دانسیته جریان‌های مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، الکتروُد اصلاح‌شده در چگالی جریان 1 A g^{-1} بالاترین زمان دشارژ یا تخلیه ($452/7 \text{ s}$) را دارد و در نتیجه ظرفیت خازنی ویژه بالاتری ($2076/9 \text{ g}^{-1}$) را از خود نشان می‌دهد. افزایش دانسیته جریان، سبب کاهش زمان دشارژ ابرخازن و افزایش افت اهمی سیستم می‌شود. افت اهمی از مقاومت اتصال‌های الکتریکی و ماده فعال، مقاومت یونی محلول الکترولیت و مقاومت

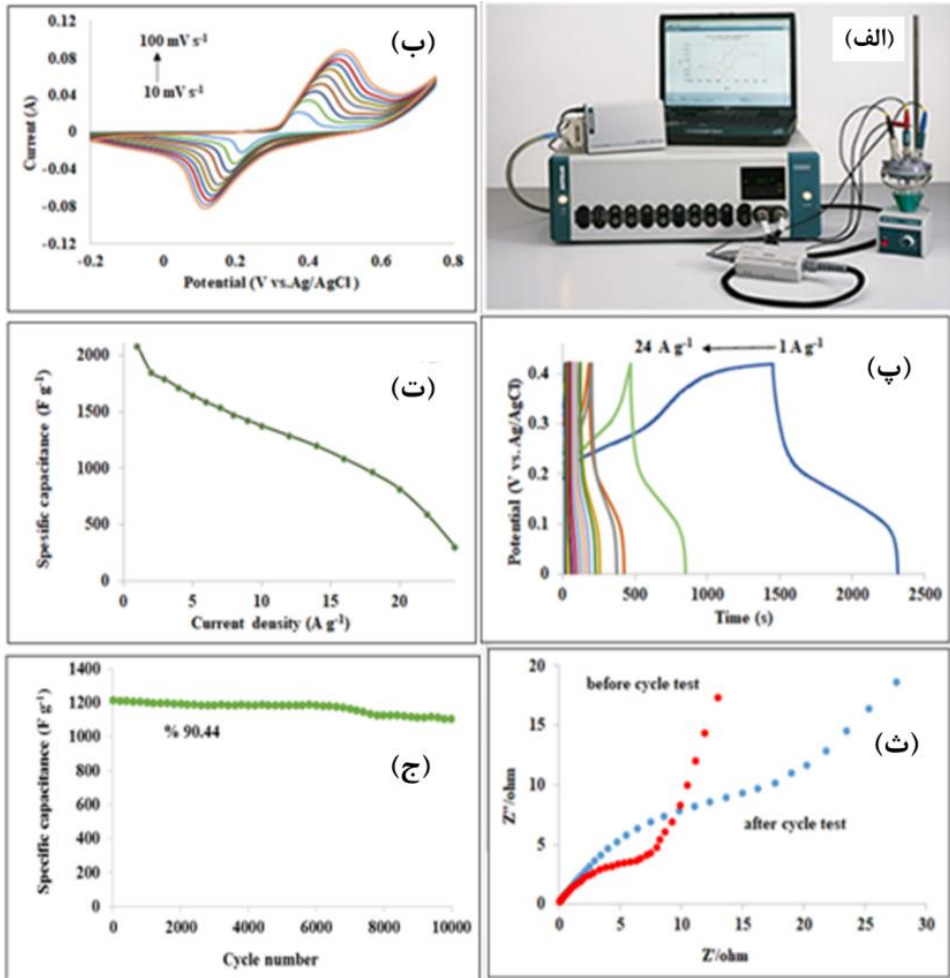
¹ Cyclic voltammetry

² Galvanostatic charge-discharge

مهاجرت یونی در ماده الکترودی تشکیل شده است [۳۰]. مقاومت پایین سیستم، سبب اتلاف کم ظرفیت ویژه می شود و راندمان ابرخازن را بهبود می بخشد. در شکل ۴-ت بررسی این مورد انجام شد و نمودار سرعت پذیری^۱ خازن (نمودار ظرفیت بر حسب دانسیته جریان) رسم گردید. با توجه به شکل می توان دریافت با افزایش دانسیته جریان ظرفیت کاهش می یابد زیرا در جریان های بالا، یون ها فرصت کافی برای نفوذ به بافت الکتروود را ندارد و بار را از مکانیسم غیرفاردایی ذخیره می کنند. نمودار نایکویبیست در پتانسیل مدار باز^۲ ۰/۲۴۶ ولت برای الکتروود Cu_2SnS_4 قبل و بعد از آزمون های الکتروشیمیایی در شکل ۴-ت نشان داده شده است. شکل گویای این حقیقت است که قبل از آزمایش های الکتروشیمیایی، مقاومت انتقال بار الکتروود (قطر نیم دایره) افزایش یافت که نشان می دهد ظرفیت ویژه پس از یک تست پایداری طولانی کاهش یافته است. علاوه بر این، در ناحیه فرکانس پایین، الکتروود Cu_2SnS_4 خط عمودی تری دارد. این امر گویای کم-تربودن مقاومت انتقال جرم قبل از چرخه های الکتروشیمیایی است. بررسی پایداری چرخه ای، در دانسیته جریان A $14g^{-1}$ ، و ۱۰۰۰۰ سیکل شارژ-دشارژ انجام گرفت. شکل ۴-ج نمودار پایداری چرخه ای الکتروود Cu_2SnS_4 را نشان می دهد. با توجه به شکل، الکتروود Cu_2SnS_4 پایداری عالی ۹۰/۴۴ درصد (کمتر از ۱۰ درصد افت ظرفیت) را پس از ۱۰۰۰۰ سیکل شارژو دشارژ ارائه می کند.

¹ Rate capability

² Open circuite potential



شکل ۴. شماتیکی از آرایش سل الکتروشیمیایی در سیستم سه الکترودی (الف)؛ ولتاموگرام چرخه‌ای الکترودی Cu_2SnS_4 در سرعت اسکن‌های مختلف (ب)؛ منحنی‌های GCD از الکترودی Cu_2SnS_4 در دانسیته جریان‌های مختلف (پ)؛ نمودار ظرفیت ویژه الکترودی Cu_2SnS_4 بر حسب دانسیته جریان (ت)؛ نمودار نایکوئیست الکترودی Cu_2SnS_4 قبل و بعد از تست‌های الکتروشیمیایی (ث) و پایداری چرخه‌ای الکترودی Cu_2SnS_4 در دانسیته جریان 14 A g^{-1} برای ۱۰۰۰۰ چرخه شارژ-دشارژ (ج).

مطالعات و بررسی‌های الکتروشیمیایی در سیستم دو الکترودی

با تنظیم پیکربندی نامتقارن، ماده الکترودی استفاده‌شده در الکترودهای مثبت و منفی، متفاوت است و به همین دلیل امکان گسترش پنجره پتانسیل تا ولتاژهای بالا فراهم می‌شود و این امر سبب افزایش دانسیته انرژی ابرخازن‌ها می‌گردد. از این‌رو الکترودی Cu_2SnS_4 به‌عنوان الکترودی بهینه در ساخت ابرخازن هیبریدی که سیستمی حقیقی است؛ مورد استفاده قرار گرفت تا در نهایت عملکرد الکتروشیمیایی سیستم و کاربرد عملی آن نیز ارزیابی شود.

برای این منظور، ابرخازن هیبریدی نامتقارن با استفاده از AC به عنوان الکتروُد منفی و الکتروُد Cu_2SnS_4 به عنوان الکتروُد مثبت ساخته شد. برای تهیه الکتروُد AC، مخلوطی از کربن فعال، کربن سیاه و سوسپانسیون پلی تترافلوئورواتیلن در N-متیل-۲-پیرولیدون به نسبت وزنی ۵:۱۰:۸۵ آماده شد. با افزایش مقدار کمی استون، دوغابی حاصل شد و بر روی فوم نیکل از پیش تیمار شده به وسیله اسپاتول کشیده و تحت فشار ۱۰ مگاپاسکال پرس شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. شایان ذکر است که به منظور حصول دامنه وسیع پنجره پتانسیل، بار ذخیره شده در هر دو الکتروُد مثبت و منفی باید با هم برابر باشند که این برابری طبق قانون موازنه بار در پیکربندی نامتقارن اعمال شده است [۳۱].

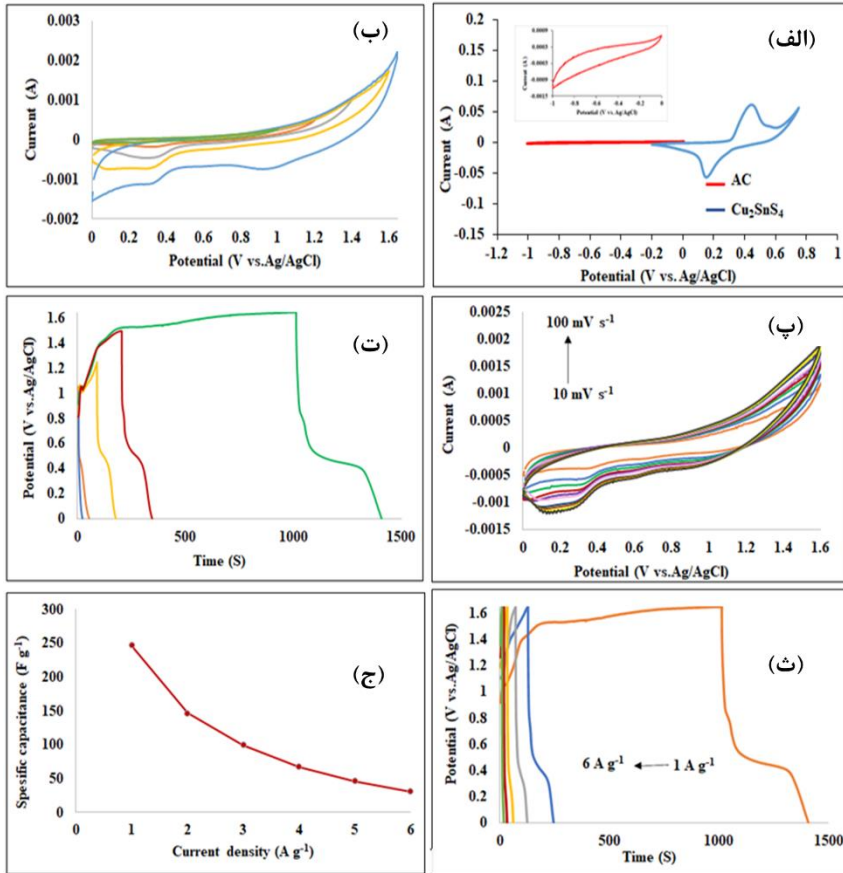
$$q_+ = q_- \quad (۴)$$

$$(+ m_+ \Delta V_+ = C_- m_- \Delta V_-) \quad (۵)$$

$$(m_+ / m_- = C_- \times \Delta V_- / C_+ \times \Delta V_+) \quad (۶)$$

شکل ۵-الف ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروُد های AC و Cu_2SnS_4 را در سیستم سه الکتروودی نشان می‌دهد. همان طور که دیده می‌شود پنجره پتانسیل کربن اکتیو از صفر تا ۱- ولت است. در مورد الکتروُد Cu_2SnS_4 پنجره پتانسیلی از ۰/۲- تا ۰/۸ ولت می‌باشد و نمودار آن برخلاف کربن اکتیو یک جفت پیک اکسایشی و کاهش‌ی مشخص ارائه می‌کند. برای تعیین دقیق‌تر پنجره پتانسیل بهینه، آزمایش ولتامتری چرخه‌ای ابرخازن هیبریدی در پنجره پتانسیل‌های مختلف انجام شد (شکل ۵-ب). همان طور که در شکل دیده می‌شود بیشینه پنجره پتانسیل ابرخازن به خوبی تا ۱/۶ ولت گسترش یافت و بنابراین پنجره پتانسیل ۱/۶ ولت برای انجام مطالعات بعدی در نظر گرفته شد. تصویر ۵-پ تأثیر سرعت‌های روبش مختلف را برای ابرخازن هیبریدی نشان می‌دهد. واضح است که با افزایش سرعت روبش از 10 mV s^{-1} تا 100 mV s^{-1} ، جریان پیک آندی و کاتدی افزایش می‌یابد و حضور پیک‌های ظاهر شده را می‌توان به واکنش‌های فرادادی ناشی از الکتروُد Cu_2SnS_4 با مشارکت یون‌های الکتروولیت نسبت داد. همچنین نبود تغییر قابل توجه در شکل منحنی‌های CV با افزایش سرعت روبش می‌تواند شاهدهی بر انتقال جرم بهبود یافته، برگشت‌پذیری و قابلیت سرعت‌پذیری بسیار خوب ابرخازن هیبریدی $\text{Cu}_2\text{SnS}_4//\text{AC}$ باشد.

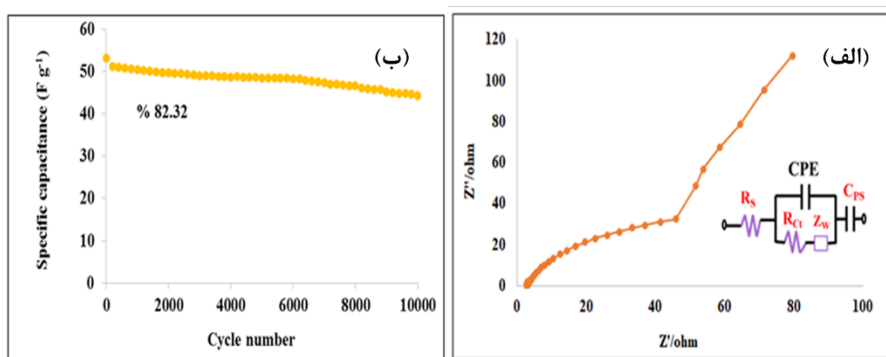
علاوه بر این، شکل ۵-ت که نمودارهای شارژ و دشارژ ابرخازن هیبریدی در پنجره پتانسیل‌های مختلف را به تصویر می‌کشد، پنجره پتانسیلی انتخاب شده توسط تکنیک CV را تأیید می‌کند. در ادامه برای بررسی تأثیر دانسیته جریان در مقدار حفظ ظرفیت و بررسی سرعت‌پذیری الکتروُد، آزمون‌های شارژ-دشارژ توسط تکنیک کروئوامپرومتری انجام گرفت. با توجه به شکل ۵-ث، با افزایش دانسیته جریان از 1 A g^{-1} تا 6 A g^{-1} ، شکل متقارن منحنی‌های شارژ-دشارژ حفظ می‌گردد و در دانسیته جریان‌های بالا نیز افت اهمی کمی مشاهده می‌شود. با رسم نمودار ظرفیت ویژه ابرخازن بر حسب دانسیته جریان (۵-ج)، ماکزیمم ظرفیت ویژه ابرخازن هیبریدی $\text{Cu}_2\text{SnS}_4//\text{AC}$ در دانسیته جریان 1 A g^{-1} ، برابر با 1 F g^{-1} به دست آمد. کاهش ظرفیت ابرخازن با افزایش دانسیته جریان را می‌توان به حضور سایت‌های فعال داخلی نسبت داد که نمی‌توانستند انتقال ردوکس را به طور کامل با سرعت اسکن سریع‌تر حفظ کنند.



شکل ۵. ولتاموگرام چرخه‌ای الکترودهای AC و Cu₂SnS₄ را در سیستم سه‌الکترودی (الف)؛ ولتامتری چرخه‌ای ابرخازن هیبریدی در پنجره پتانسیل‌های مختلف (ب)؛ منحنی‌های CV ابرخازن Cu₂SnS₄//AC در سرعت‌های روبش مختلف (پ)؛ منحنی‌های GCD ابرخازن Cu₂SnS₄//AC در پنجره پتانسیل‌های مختلف (ت)؛ منحنی‌های GCD از ابرخازن Cu₂SnS₄//AC در دانسیته جریان‌های مختلف (ث)؛ نمودار ظرفیت ویژه ابرخازن Cu₂SnS₄//AC برحسب دانسیته جریان (ج).

در شکل ۶-الف، نمودار نایکویست ابرخازن هیبریدی Cu₂SnS₄//AC در پتانسیل مدار باز ۰/۴۲۸ ولت و هم‌چنین مدار معادل دستگاه نشان داده شده است. با توجه به نزدیک بودن خط راست به زاویه ۹۰ درجه در فرکانس‌های پایین (انتقال جرم بهبودیافته) و هم‌چنین وجود نیم‌دایره با قطر کوچک (مقاومت انتقال بار) در فرکانس بالا، می‌توان دریافت که مقاومت داخلی یا به عبارت دیگر امیدانس ابرخازن Cu₂SnS₄//AC در سیستم دو الکترودی نیز اندک است. پیش‌تر اشاره شد که پایداری چرخه‌ای از پارامترهای مهم در ارزیابی خواص الکترودی ابرخازن‌ها می‌باشد. یکی از راه‌های آسان برای افزایش پایداری ابرخازن در سیستم حقیقی، استفاده از پیکربندی نامتقارن از مواد الکترودی است زیرا ادغام مکانیسم‌های فرادایمی و لایه دوگانه باعث افزایش پایداری چرخه‌ای کل سیستم می‌شود. پایداری چرخه‌ای ابرخازن نامتقارن Cu₂SnS₄//AC در ۱۰۰۰۰ سیکل شارژ-دشارژ و دانسیته جریان ۵ A g⁻¹ بررسی شد و نمودار حاصل در

شکل ۶-ب آورده شده است. ابرخازن مذکور پایداری ۸۲/۳۲ درصدی پس از ۱۰۰۰۰ سیکل از خود نشان می‌دهد که این کاهش ظرفیت اندک نشان‌دهنده پایداری چرخه‌ای خوب ابرخازن ساخته شده می‌باشد.



شکل ۶. نمودار نایکوویست ابرخازن $\text{Cu}_2\text{SnS}_4//\text{AC}$ در $\text{OCP} = 0.428 \text{ V}$ و نمودار معادل مربوطه (الف)؛ پایداری چرخه‌ای ابرخازن $\text{Cu}_2\text{SnS}_4//\text{AC}$ در دانسیته جریان در دانسیته جریان 5 A g^{-1} برای ۱۰۰۰۰ چرخه شارژ-دشارژ (ب).

بررسی رفتار خودتخلیه و جریان نشستی ابرخازن هیبریدی $\text{Cu}_2\text{SnS}_4//\text{AC}$ در سیستم دو الکترودی

از آزمون‌هایی دیگری که با هدف بررسی بیشتر پایداری ابرخازن‌ها مورد توجه قرار گرفته است می‌توان به آزمون‌های خودتخلیه^۱ و جریان نشستی^۲ اشاره کرد. رفتار خودتخلیه ابرخازن‌ها عامل اصلی در تعیین زمان ذخیره انرژی یک ابرخازن است. خود تخلیه، همان ولتاژ کاهش خودبه‌خودی ولتاژ و در نتیجه از دست دادن انرژی ذخیره شده خازن، در مدار باز است. با وجود مزایای زیاد و ثبات چرخه‌ای ابرخازن‌ها، فرایند خودتخلیه در این نوع دستگاه‌ها به دلیل انتشار متقاطع زوج‌های ردوکس معمولاً سریع است، این مشکل قطعاً کاربرد آنها را تضعیف می‌کند.

پدیده خودتخلیه را می‌توان با دو روش تجزیه و تحلیل کرد: (۱) با اندازه‌گیری منحنی دشارژ در ولتاژ مدار باز و (۲) با مطالعه جریان نشستی یا انتشار یون‌ها در حد واسط الکترو-الکترولیت [۳۲]. جریان نشستی زیاد منجر به زمان بسیار طولانی شارژ می‌شود. در واقع، حتی ممکن است مانع از شارژ کامل ابرخازن‌ها شود. بنابراین، درک مکانیسم پدیده خودتخلیه و جریان نشستی و نحوه مهار آن‌ها، برای کاربردهای عملی ابرخازن‌ها بسیار ضروری است. در شکل ۷ نتایج حاصل از این دو آزمون به نمایش درآمده است. برای انجام آزمون خودتخلیه، پس از شارژ کامل ابرخازن هیبریدی $\text{Cu}_2\text{SnS}_4//\text{AC}$ در بازه بیشینه ولتاژ $1/6 \text{ V}$ و دانسیته جریان 1 A g^{-1} ، تغییر ولتاژ مدار باز آن بررسی شد؛ به طوری که به فاصله زمانی هر نیم ساعت، ولتاژ خوانده شده از طریق اهم‌تر ثبت گردید. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود ولتاژ ابرخازن ساخته شده در طول مدت ۶ ساعت به $1/0.3 \text{ V}$ رسیده است که نشان‌دهنده کم‌بودن فرایند خود تخلیگی ابرخازن سنتز شده است (شکل ۷-الف).

جریان نشستی یکی دیگر از شاخص‌های مهم برای اندازه‌گیری یا پیش‌بینی انرژی از دست‌رفته ابرخازن‌ها است. در این مطالعه، جریان نشستی در طول یک ساعت نگه‌داشتن پتانسیواستاتیک پس از شارژ گالوانواستاتیک ابرخازن هیبریدی سنتز شده در ولتاژهای مورد نظر ثبت شد (شکل ۷-ب). همان‌طور که از شکل نمایان است جریان در طول زمان کاهش

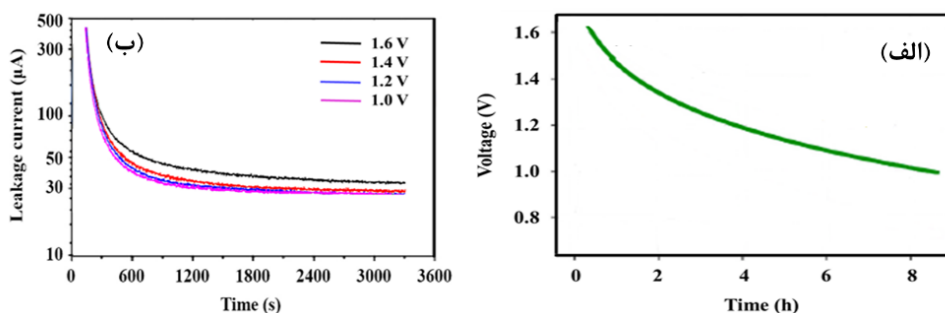
¹ Self-discharge

² Leakage current

می‌یابد و با گذشت زمان کافی، به مقدار ثابت می‌رسد. همچنین با افزایش ولتاژ، جریان نشتی ابرخازن $\text{Cu}_2\text{SnS}_4//\text{AC}$ بیشتر می‌شود. جریان نشتی از معادله ۷ محاسبه می‌شود:

$$R_L = \frac{V}{I_L} \text{ (k}\Omega \text{ cm}^2\text{)} \quad (7)$$

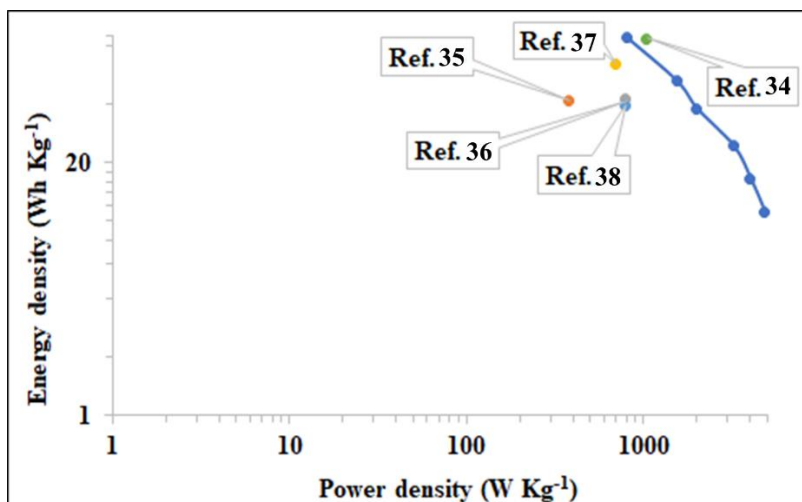
به طوری که V حداکثر ولتاژ پس از شارژ اولیه، I_L چگالی جریان نشتی مورد نیاز برای حفظ ولتاژ تنظیم شده و R_L مقاومت نشتی وابسته به زمان است. مقاومت نشتی با کاهش ولتاژ اسمی افزایش می‌یابد. میزان جریان نشتی با کاهش ولتاژ اسمی کاهش می‌یابد زیرا میزان جریان نشتی، بستگی زیادی به پتانسیل دارد [۳۳].



شکل ۷. خواص خودتخلیه (الف)؛ جریان نشتی ابرخازن هیبریدی $\text{Cu}_2\text{SnS}_4//\text{AC}$ در ولتاژهای مختلف (ب).

بررسی عملکرد الکتروکود $\text{Cu}_2\text{SnS}_4//\text{AC}$ توسط نمودار راگون

برای مقایسه و بررسی عملکرد دستگاه هیبریدی پیشنهادی، نمودار راگون برحسب دانسیته توان و انرژی رسم گردید (شکل ۸). بالاترین دانسیته انرژی و توان برای ابرخازن $\text{Cu}_2\text{SnS}_4//\text{AC}$ در دانسیته جریان 1 A g^{-1} به ترتیب برابر $88/50 \text{ Wh kg}^{-1}$ و $806/6 \text{ W kg}^{-1}$ می‌باشد و با افزایش دانسیته جریان تا 6 A g^{-1} دستگاه می‌تواند توان بالای 1 W kg^{-1} و $4836/13$ و انرژی حدود 12 Wh kg^{-1} را تأمین کند. نقاط مشخص شده در نمودار راگون، مقایسه‌ای بین نتایج کار حاضر بر اساس دانسیته انرژی و دانسیته توان با برخی از کارهای انجام شده در سال‌های اخیر می‌باشد. همان‌طور که از شکل پیداست اگرچه دستگاه $\text{Cu}_2\text{SnS}_4//\text{AC}$ هنوز به چگالی توان $\text{CuNi}_2\text{S}_4//\text{AC}$ ($1048/8 \text{ W kg}^{-1}$) نرسیده است [۳۴]، با این حال توان و انرژی که دستگاه ارائه می‌کند نسبت به سایر سولفیدهای دو فلزی از جمله $\text{Co}_9\text{S}_8@/\text{MoS}_2//\text{AC}$ (375 W kg^{-1} و 42 Wh kg^{-1}) [۳۵]، $\text{NiMoS}_4//\text{AC}$ (799 W kg^{-1} و $42/2 \text{ Wh kg}^{-1}$) [۳۶]، $\text{SnNi}_2\text{S}_4//\text{AC}$ ($700/3 \text{ W kg}^{-1}$ و $64/38 \text{ Wh kg}^{-1}$) [۳۷] و $\text{CoNi}_2\text{S}_4//\text{PCNs}$ (797 W kg^{-1}) [۳۸] برتری ویژه‌ای دارد.



شکل ۸. نمودار راگون ابرخازن هیبریدی $\text{Cu}_2\text{SnS}_4//\text{AC}$ در دانسیته جریان‌های مختلف.

در جدول ۱ نیز مقایسه‌ای از عملکرد الکتروشیمیایی الکتروشیمیایی Cu_2SnS_4 با برخی از کارهای مشابه دیگر آورده شده است. با توجه به اطلاعات جدول ۱، الکتروشیمیایی این پژوهش که با روشی ساده و کارآمد و با خلوص بالا تهیه شده است و ظرفیت ویژه و دانسیته توان و انرژی قابل قبولی را ارائه می‌کند.

جدول ۱. مقایسه پارامترهای الکتروشیمیایی الکتروشیمیایی Cu_2SnS_4 با برخی از کارهای اخیر.

ماده الکتروشیمیایی	ظرفیت ویژه F g^{-1}	دانسیته انرژی Wh kg^{-1}	دانسیته توان W kg^{-1}	پایداری (درصد)	سیکل	رفرنس
$\text{Co}_9\text{S}_8@\text{MoS}_2$	۲۱۳ mA h g^{-1}	۴۲/۰۰	۳۷۵	۱۰۰	۹۰۰۰	[۳۵]
NiMoS_4	۱۱۸/۷ F g^{-1}	۴۲/۲۰	۷۹۹	۷۹/۵۰	۹۰۰۰	[۳۶]
SnNi_2S_4	۱۴۸۳/۸ F g^{-1}	۶۴/۳۸	۷۰۰/۳	۹۷/۳۴	۵۰۰۰	[۳۷]
CoNi_2S_4	۱۴۹/۱ mA h g^{-1}	۴۱/۶۰	۷۹۷	۸۳/۱	۳۰۰۰	[۳۸]
Cu_2SnS_4	۲۰۷۶/۹ F g^{-1}	۸۸/۵۰	۸۰۶/۶	۹۰/۴۴	۱۰۰۰۰	کار حاضر

نتیجه‌گیری

به‌طور خلاصه، برای اولین بار نانوذرات Cu_2SnS_4 بر روی بستری از جنس فوم نیکل از طریق یک فرایند دومرحله‌ای هیدروترمال آسان و اقتصادی تهیه شد. الکتروشیمیایی $\text{Cu}_2\text{SnS}_4/\text{NF}$ عملکرد شبه‌خازنی خوبی را با ظرفیت فوق‌العاده F g^{-1} ۲۰۷۶/۹ در دانسیته جریان 1 A g^{-1} ، و ثبات چرخه‌ای عالی کم‌تر از ۱۰ درصد کاهش ظرفیت خازنی پس از ۱۰۰۰۰ سیکل ارائه کرد. این برتری‌ها را می‌توان به دلیل رسانایی الکتریکی خوب و مناطق سطحی در دسترس بسیار با راندمان کولنی بالا (~ ۱۰۰ درصد) دانست. علاوه بر این، ابرخازن نامتقارن با استفاده از Cu_2SnS_4 و AC به‌عنوان الکتروشیمیایی مثبت و منفی با موفقیت ساخته شد و این دستگاه دانسیته انرژی و توان 8066 W kg^{-1} و 8850 Wh kg^{-1} را ارائه داد. ابرخازن

نامتقارن $\text{Cu}_2\text{SnS}_4//\text{AC}$ هم‌چنین قابلیت سرعت عالی و پایداری چرخه‌ای قابل‌قبولی داشت. ابرخازن نامتقارن تهیه‌شده در این پژوهش توانست پس از ۱۰۰۰۰ سیکل شارژ و دشارژ و در دانسیته جریان 5 A g^{-1} ، در حدود ۸۲/۳۲ درصد از ظرفیت ابتدایی خود را حفظ کند. کاربرد آتی نانوساختارهای Cu_2SnS_4 به‌عنوان الکترودهای ابرخازن نیز از سازگاری آنها با سیستم‌های ذخیره انرژی پایدار و سازگار با محیط زیست بهره می‌برد. این نانوساختارها را می‌توان در دستگاه‌های انعطاف‌پذیر و پوشیدنی ادغام کرد و توسعه نسل بعدی فناوری‌های ذخیره‌سازی انرژی را برای وسایل الکترونیکی قابل حمل، خودروهای الکتریکی و سیستم‌های انرژی تجدیدپذیر امکان‌پذیر کرد. در نتیجه، استفاده از نانوساختارهای Cu_2SnS_4 یک راه امیدوارکننده برای پیشرفت فناوری ذخیره‌سازی انرژی است. خواص منحصر‌به‌فرد، تأثیرات هم‌افزایی، قابلیت تنظیم و سازگاری با سیستم‌های پایدار، آنها را به‌عنوان یک نامزد ارزشمند برای نسل بعدی ابرخازن‌های با کارایی بالا قرار می‌دهد.

References

- [1] Alimohamadi, H., Zeinali Davarani, R., & Shafiee, M. (2023). Investigating the Feasibility of Increasing the Participation of Solar Power Plants in Supplying Load during the Peak Hours of the Day. *Quarterly Scientific Journal of National University of Skills*, 20(1), 13-30. <https://doi.org/10.48301/kssa.2023.365108.2313>
- [2] Gao, Z., Zhang, Y., Song, N., & Li, X. (2017). Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage. *Materials Research Letters*, 5(2), 69-88. <https://doi.org/10.1080/21663831.2016.1250834>
- [3] 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>
- [4] Xu, G., Zhang, Z., Qi, X., Ren, X., Liu, S., Chen, Q., Huang, Z., & Zhong, J. (2018). Hydrothermally synthesized FeCo_2O_4 nanostructures: Structural manipulation for high-performance all solid-state supercapacitors. *Ceramics International*, 44(1), 120-127. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.146>
- [5] Gao, Z., Song, N., & Li, X. (2015). Microstructural design of hybrid $\text{CoO}@ \text{NiO}$ and graphene nano-architectures for flexible high performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(28), 14833-14844. <https://doi.org/10.1039/C5TA03057A>
- [6] Gao, Z., Song, N., Zhang, Y., & Li, X. (2015). Cotton textile enabled, all-solid-state flexible supercapacitors. *Royal Society of Chemistry Advances*, 5(20), 15438-15447. <https://doi.org/10.1039/C5RA00028A>
- [7] Suresh babu, G. N., Shakkeel, N. K., & Kalaiselvi, N. (2021). FeMoO_4 nanorods anchored on graphene sheets as a potential anode for high performance sodium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 877, 160306. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160306>
- [8] Shi, J., Li, X., He, G., Zhang, L., & Li, M. (2015). Electrodeposition of high-capacitance 3D CoS /graphene nanosheets on nickel foam for high-performance aqueous asymmetric supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(41), 20619-20626. <https://doi.org/10.1039/C5TA04464B>
- [9] Zhang, Z., Huang, Z., Ren, L., Shen, Y., Qi, X., & Zhong, J. (2014). One-pot synthesis of hierarchically nanostructured Ni_3S_2 dendrites as active materials for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 149, 316-323. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.097>
- [10] Liu, S., Xu, G., Li, J., Wang, B., Huang, Z., Chen, Q., & Qi, X. (2018). Iron-Cobalt Bi-Metallic Sulfide Nanowires on Ni Foam for Applications in High-Performance

- Supercapacitors. *ChemElectroChem*, 5(16), 2250-2255. <https://doi.org/10.1002/celec.201800486>
- [11] Wang, Y., Yang, D., Zhou, T., Pan, J., Wei, T., & Sun, Y. (2017). Oriented CuCo₂S₄ nanograss arrays/Ni foam as an electrode for a high-performance all-solid-state supercapacitor. *Nanotechnology*, 28(46), 465402. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa8d85>
- [12] Deng, C., Yang, L., Yang, C., Shen, P., Zhao, L., Wang, Z., Wang, C., Li, J., & Qian, D. (2018). Spinel FeCo₂S₄ nanoflower arrays grown on Ni foam as novel binder-free electrodes for long-cycle-life supercapacitors. *Applied Surface Science*, 428, 148-153. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.130>
- [13] Yoon, J.-H., Kumar, Y. A., Sambasivam, S., Hira, S. A., Krishna, T. N. V., Zeb, K., Uddin, W., Kumar, K. D., Obaidat, I. M., Kim, S., & Kim, H.-J. (2020). Highly efficient copper-cobalt sulfide nano-reeds array with simplistic fabrication strategy for battery-type supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 32, 101988. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101988>
- [14] Xu, W., Liang, Y., Su, Y., Zhu, S., Cui, Z., Yang, X., Inoue, A., Wei, Q., & Liang, C. (2016). Synthesis and properties of morphology controllable copper sulphide nanosheets for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 211, 891-899. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.118>
- [15] Bi, Z., Huang, L., Shang, C., Wang, X., & Zhou, G. (2019). Stable Copper Tin Sulfide Nanoflower Modified Carbon Quantum Dots for Improved Supercapacitors. *Journal of Chemistry*, 2019(1), 6109758. <https://doi.org/10.1155/2019/6109758>
- [16] Feyie, E. K., Tufa, L. T., Lee, J., Tadesse, A., & Zereffa, E. A. (2024). Electrodeposited Copper Tin Sulfide/Reduced Graphene Oxide Nanospikes for a High-Performance Supercapacitor Electrode. *American Chemical Society Omega*, 9(8), 9452-9462. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c09008>
- [17] Majumdar, D. (2021). Recent progress in copper sulfide based nanomaterials for high energy supercapacitor applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 880, 114825. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114825>
- [18] Tang, C., Pu, Z., Liu, Q., Asiri, A. M., Sun, X., Luo, Y., & He, Y. (2015). In Situ Growth of NiSe Nanowire Film on Nickel Foam as an Electrode for High-Performance Supercapacitors. *ChemElectroChem*, 2(12), 1903-1907. <https://doi.org/10.1002/celec.201500285>
- [19] Hou, L., Hua, H., Bao, R., Chen, Z., Yang, C., Zhu, S., Pang, G., Tong, L., Yuan, C., & Zhang, X. (2016). Anion-Exchange Formation of Hollow NiCo₂S₄ Nanoboxes from Mesocrystalline Nickel Cobalt Carbonate Nanocubes towards Enhanced Pseudocapacitive Properties. *ChemPlusChem*, 81(6), 557-563. <https://doi.org/10.1002/cplu.201600175>
- [20] Samyn, L. M., Babu, R. S., Devendiran, M., & De Barros, A. L. F. (2020). Electropolymerization of p-phenylenediamine films on carbon fiber fabrics electrode for flexible supercapacitors: surface and electrochemical characterizations. *Ionics*, 26(6), 3041-3050. <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03562-0>
- [21] Yedluri, A. K., Kulurumotlakatla, D. K., Sangaraju, S., Obaidat, I. M., & Kim, H.-J. (2020). Facile synthesis of novel and highly efficient CoNi₂S₄-Ni(OH)₂ nanosheet arrays as pseudocapacitive-type electrode material for high-performance electrochemical supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 31, 101623. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101623>

- [22] 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>
- [23] Mousazadeh Moghaddampour, I., Shemshadi, R., & Farahpour, M. (2023). Investigating Supercapacitor Performance and Electrochemical Energy Storage Using New CuSn(OH)₆ Nano-cubes. *Quarterly Scientific Journal of National University of Skills*, 20(3), 663-681. <https://doi.org/10.48301/kssa.2023.379999.2518>
- [24] 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>
- [25] 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>
- [26] Ma, Z., Yuan, X., Zhang, Z., Mei, D., Li, L., Ma, Z-F., Zhang, L., Yang, J., & Zhang, J. (2015). Novel Flower-like Nickel Sulfide as an Efficient Electrocatalyst for Non-aqueous Lithium-Air Batteries. *Scientific Reports*, 5(1), 18199. <https://doi.org/10.1038/srep18199>
- [27] Shemshadi, R., & Mousazadeh Moghaddampour, I. (2023). Hydrothermal-assisted formation of Ni₂SnS₄ nanoparticles as electrodes for high-performance asymmetrical hybrid supercapacitors. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 20(9), 2127-2137. <https://doi.org/10.1007/s13738-023-02825-7>
- [28] Selvinsimpson, S., Gnanamozhi, P., Pandiyan, V., Govindasamy, M., Habila, M. A., AlMasoud, N., & Chen, Y. (2021). Synergetic effect of Sn doped ZnO nanoparticles synthesized via ultrasonication technique and its photocatalytic and antibacterial activity. *Environmental Research*, 197, 111115. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111115>
- [29] Pavithra, N. S., Manukumar, K. N., Viswanatha, R., & Nagaraju, G. (2021). Combustion-derived CuO nanoparticles: Application studies on lithium-ion battery and photocatalytic activities. *Inorganic Chemistry Communications*, 130(4), 108689. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108689>
- [30] Dai, L., Chang, D. W., Baek, J-B., & Lu, W. (2012). Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage. *Small*, 8(8), 1130-1166. <https://doi.org/10.1002/smll.201101594>
- [31] Hasanzadeh, M., Ansari, R., & Farahpour, M. (2023). Cobalt disulfide/polypyrrole cauliflower-like nanocomposite: Single-pot hydrothermal synthesis, characterization, and their enhanced storage energy in supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 951(3), 169965. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169965>
- [32] Ovhal, M. M., Kumar, N., Hong, S-K., Lee, H-W., & Kang, J-W. (2020). Asymmetric supercapacitor featuring carbon nanotubes and nickel hydroxide grown on carbon fabric: A study of self-discharging characteristics. *Journal of Alloys and Compounds*, 828, 154447. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154447>
- [33] Conway, B. E., Pell, W. G., & Liu, T. C. (1997). Diagnostic analyses for mechanisms of self-discharge of electrochemical capacitors and batteries. *Journal of Power Sources*, 65(1-2), 53-59. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02468-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02468-3)
- [34] Zhu, X., & Liu, S. (2022). Construction of hollow-sphere CuNi₂S₄ with optimized structure and boosting conductivity for hybrid supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, 51, 104582. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104582>

- [35] Xu, X., Wei, T., Xiong, R., Zhang, Z., Zhang, X., Qiao, S., Li, Q., & Hu, Y. (2021). Ammonium fluoride regulated CoMoS₄-derived Co₉S₈@MoS₂ composite for high-performance hybrid supercapacitor. *Surface and Coatings Technology*, 413, 127085. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127085>
- [36] Yang, W., Xia, B., Lu, J., Yang, P., & Chen, X. (2019). Synthesis of Porous NiMo Sulfide Microspheres for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells and Supercapacitor. *Nano*, 14(04), 1950048. <https://doi.org/10.1142/s1793292019500486>
- [37] Chandrasekaran, N. I., Muthukumar, H., Sekar, A. D., Pugazhendhi, A., & Manickam, M. (2018). High-performance asymmetric supercapacitor from nanostructured tin nickel sulfide (SnNi₂S₄) synthesized via microwave-assisted technique. *Journal of Molecular Liquids*, 266, 649-657. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.084>
- [38] Wu, S., Xu, X., Yan, X., Zhao, H., Liu, C., Wang, Y., Su, Q., Yin, F., & Yang, Q. (2022). Sea urchin-like CoNi₂S₄ materials derived from nickel hexamyanocobaltate for high-performance asymmetric hybrid supercapacitor. *Nanotechnology*, 33(48), 485404. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac7fa6>