

ساخت نانوکامپوزیت نیکل-کبالت-آلومینیوم/گرافن و بررسی عملکرد الکتروشیمیایی آن به عنوان ابرخازن

سمانه واحدی^۱، مرتضی ثقفی یزدی^{۲*}، احمد رزاقیان آرانی^۳

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۷/۳۰، ش ص: ۸۰-۶۳، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۲/۱۵)

چکیده

در این پژوهش، با بهره‌گیری از روش هیدروترمال، الکترودهایی برای به کارگیری به عنوان ابرخازن ساخته شد. به کمک تغییر نسبت یون‌های فلزی $Al^{+3}/Co^{+2}/Ni^{+2}$ ، الکتروده $Al_{0.5}Co_{0.5}Ni_2O_4$ با نسبت مولی ۱:۱:۲ برای یون‌های $Al^{+3}/Co^{+2}/Ni^{+2}$ با بیشترین ظرفیت خازنی به دست آمد، که الکتروده NiCoAl نامیده شد. با تغییر زمان (۲، ۵ و ۲۰ ساعت) و دمای فرایند هیدروترمال (۱۵۰ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد) عملکرد الکترودهای ساخته شده تغییر یافت و در نتیجه‌ی آن، الکتروده NiCoAl سنتز شده در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت زمان ۵ ساعت با ظرفیت 1473 F g^{-1} در چگالی جریان 8 A g^{-1} به عنوان بهترین الکتروده ساخته شده معرفی شد. با افزودن گرافن به مواد سازنده الکتروده، الکتروده NiCoAl-rGO ساخته شده در دمای 150°C ، ظرفیت بیشینه 2362 F g^{-1} در چگالی جریان برابر 8 A g^{-1} را از خود نشان داد. به کمک آنالیزهای ساختاری آزمون پراش اشعه X (XRD) و طیف فوریه مادون قرمز (FTIR) حضور مواد سازنده در ساختار تایید شد و با انجام آنالیز میکروسکوپ الکترونی-روبشی (FE-SEM)، ساختار نانو صفحه‌ای و گل مانند الکتروده NiCoAl و حضور گرافن در ساختار الکتروده NiCoAl-rGO مشاهده شد. به منظور تشخیص چگونگی عملکرد الکتروشیمیایی، الکترودها تحت آزمون‌های سیکل چرخه‌ای (CV)، شارژ و دشارژ گالوانواستات (CD) و آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) قرار گرفتند.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، گرافن، ابرخازن، هیدروترمال، الکتروشیمی

^۱ - کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین

^۲ - استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین

^۳ دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین

*نویسنده مسئول: پست الکترونیکی msaghafi@eng.ikiu.ac.ir

۱- مقدمه

در چند دهه اخیر، بحران گرم شدن زمین و همین‌طور محدود شدن منابع انرژی تجدیدناپذیر، بشر را ملزم به استفاده از منابع تجدیدپذیر انرژی ساخته است که نسبت به منابع انرژی دیگر مثل سوخت‌های فسیلی به صرفه‌تر و سازگارتر با محیط زیست هستند. این مسئله فشارهای زیادی را بر منابع انرژی‌های تجدیدناپذیر وارد می‌کند و به میزان زیادی آب و هوای زمین را تحت تأثیر قرار می‌دهد. جایگزین کردن منابع تجدیدپذیر انرژی مستلزم بکارگیری سامانه‌های ذخیره انرژی [۱] می‌باشد که در حال توسعه و پیشرفت گسترده است [۲]. از میان تمام راه‌حل‌های واقع‌بینانه موجود، ذخیره انرژی در باتری و ابرخازن‌ها به عنوان یک منبع بادوام، پاک و موثر مورد توجه ویژه است. باتری‌های لیتیومی-یونی و ابرخازن‌ها با چگالی انرژی و توان بالا، قابل حمل و چرخه عمر مطلوب، هسته‌های تکنولوژی آینده هستند [۳]. با توجه به محدود بودن ویژگی‌های منابع ذخیره انرژی دسته‌ای از منابع انرژی به نام خازن‌های الکتروشیمیایی موسوم به ابرخازن‌ها، در سال ۱۹۷۸ معرفی شده‌اند که به سرعت توسط مهندسين و پژوهشگران به منظور بهینه‌سازی در میزان انرژی و قدرت شارژ و هم‌چنین تعدد بیشتر سیکل چرخه‌ای شارژ و دشارژ، مورد تحقیق و توسعه قرار گرفته است [۴].

ابرخازن‌ها با توجه به نوع ماده سازنده و همین‌طور عملکرد الکتروشیمیایی و واکنش‌های صورت گرفته در ابرخازن برای شارژ و دشارژ (ساختار و مکانیزم شان) به دو گروه ابرخازن‌های متقارن و ابرخازن‌های نامتقارن تقسیم می‌شوند. ابرخازن‌های متقارن به دو بخش لایه دوگانه الکتروشیمیایی یا غیر فارادیک [۵] و شبه‌خازن فارادیکی [۶] تقسیم بندی می‌شوند که هر یک دارای ویژگی‌های منحصر به فردی هستند [۷]. در کاربردهای الکترودهای پایه گرافن، هدایت الکتریکی و مساحت سطح ویژه دو فاکتور اساسی برای بهبود عملکرد ابرخازن‌ها است. استفاده از کامپوزیت‌های گرافن/اکسید فلز چگالی توان، انرژی و ظرفیت بهتری را نسبت به گرافن برای ابرخازن‌ها

از خود نشان می‌دهند. این مواد جدید ثابت کرده‌اند که پتانسیل بالایی برای تجاری‌شدن دارند [۸]. هر چند هنوز تحقیقات بسیاری برای اصلاح بیشتر عملکرد کلی و تولید انبوه کم‌هزینه باید انجام شود. چالش دیگری که گرافن با آن مواجه است این است که به آسانی مجدداً انباشته می‌شود که باعث کاهش خواص فیزیکی و قابلیت فراوری آن می‌شود. برخی روش‌های کارآمد شامل عامل‌دار کردن گرافن یا افزودن اجزاء فاصله‌انداز بین لایه‌های گرافن برای حل این مشکل پیشنهاد شده است. به دلیل آنکه ظرفیت ویژه مواد کربنی اصولاً از مکانیزم لایه دوگانه نشأت می‌گیرد، خازن‌های پایه کربنی خالص در میدان ذخیره پرانرژی نمی‌توانند الزامات خازن‌ها را برآورده کنند. روش کارآمدی که برای افزایش ظرفیت به کار می‌رود گنجاندن سهم‌های اضافی از رفتار شبه‌خازنی است. گروه‌های عاملی با قابلیت اکسیداسیون و احیا رفتار شبه‌خازنی را افزایش می‌دهد و حتی اثرات هم‌افزایی بر روی عملکرد دارد. گرافن عموماً واحد ساختمانی ایده‌آلی در مواد کامپوزیت در ترکیب با گستره‌ای از ترکیبات غیرآلی مانند اکسیدهای فلزی که عملکرد منحصر به فردی را در کاربردهایی مانند ابرخازن‌ها، باتری‌ها، حسگرها و فتوولتائیک [۹] دارند. بنابراین انتظار می‌رود وقتی گرافن و اجزاء غیرآلی در مقیاس مولکولی ترکیب می‌شوند، اثرات هم‌افزایی زیادی به وجود آید و این اثرات می‌توانند خواص جدیدی را ایجاد کنند که از هر یک از آن اجزاء به صورت جداگانه متمایز باشد [۱۰].

هدف افزایش استفاده عملی از مزایای هر دوی گرافن و اکسیدهای فلزی به عنوان مواد فعال برای بهبود ذخیره‌سازی الکتروشیمیایی انرژی است. در کامپوزیت‌ها، گرافن سازگاری و گروه‌های عامل شیمیایی را فراهم می‌کند تا امکان فراوری آسان اکسیدهای فلزی در کامپوزیت‌ها به وجود آید. اکسیدهای فلزی اصولاً ظرفیت بالایی را بسته به ساختار، اندازه و میزان بلورینگی فراهم می‌کنند [۱۱].

در این مقاله، از روش هیدروترمال به عنوان روشی آسان، ارزان و موثر برای تولید مواد الکترودی دارای فازهای مختلفی از یون‌های فلزی، تکی، دوتایی و سه تایی با ساختار هیدروکسیدی لایه دوگانه معرفی شد. با تغییر پارامترهای سنتز مواد الکترودی مثل دما و زمان و تغییر غلظت محلول و همچنین تغییر ساختار با حضور گرافن کاهش یافته (rG) منجر به یافتن الکترودی با بهترین عملکرد الکتروشیمیایی شد.

۲- جزئیات آزمایش

۲-۱- مواد اولیه

مواد اولیه دارای خلوص بالا بودند و هیچ‌گونه خالص سازی روی آنها انجام نشد. کبات کلرید هگزهیدرات ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، آلومینیوم نیترات نانوهیدرات ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)، نیکل (II) نیترات هگزهیدرات ($\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2$)، هیدروکلریک اسید (HCL) و پتاسیم هیدروکسید (KOH) و سدیم هیدروکسید (NaOH) از شرکت مرک و آمونیوم فلوراید (NH_4F) و اوره ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) هم از شرکت شارلو خریداری شدند.

۲-۲- ساخت الکتروود NiCoAl

مقدار مشخص از کبات کلرید هگزهیدرات، آلومینیوم نیترات نانوهیدرات و نیکل نیترات هگزهیدرات هر کدام جداگانه در ۱۰۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر حل شد تا محلولی با غلظت ۱۰ میلی مولار از مجموع یون‌های فلزی بدست آید. به همین ترتیب ۰/۳ گرم از اوره برای افزایش غلظت OH^- از طریق آزاد شدن کربنیک اسید و NH_3 و ۰/۰۷۵ گرم آمونیوم فلوراید برای داشتن محلولی هایی با غلظت به ترتیب ۵۰ و ۲۰ میلی مولار در ۱۰۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر آماده شده حل شده است. میزان مشخصی از محلول‌های یون‌های فلزی، برای به دست آوردن نسبت‌های مولی یون‌های فلزی، مطابق با آنچه در جدول (۱) آورده شده است، در اتو کلاو تفلونی با حجم ۱۵۰ میلی لیتر ریخته شد. برای آماده‌سازی زیرلایه نیکل فوم با خلوص بیش از ۹۹٪ و تخلخل حجمی ۹۰ تا

در میان مواد تولید شده به عنوان مواد الکترودی برای ذخیره‌سازی در ابرخازن‌ها، هیدروکسیدهای لایه دوگانه به عنوان یک ماده قابل قبول برای رقابت با سایر مواد ساخته شده، در این تکنولوژی پذیرفته شده است و توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. این ساختار، بسته به نوع الکترولیت استفاده شده در حین شارژ و دشارژ، می‌تواند از مکانیزم‌های فارادایک و یا غیرفارادایک استفاده کند [۱۲]. تسریع انجام واکنش‌های احیا و اکسیداسیون را در واکنش‌های الکتروشیمیایی را ممکن می‌سازد و دوستدار محیط زیست است. نکته قابل توجه این است که، با توجه به گزارش‌های مطالعه شده، این ساختار منحصر به دو یون فلزی نبوده و سه یون فلزی هم می‌توانند با فرارگیری مناسب در ساختار هیدروکسیدی لایه دوگانه، یک ساختار واحد هیدروکسیدی را تشکیل بدهند [۱۳]. در طی سالیان گذشته، تحقیقات بسیاری بر ساختار بدست آمده از یون‌های هیدروکسیدی فلزهای انتقالی مثل هیدروکسید Ni-Co [۱۴]، هیدروکسید Ni-Al [۱۵] و یا هیدروکسید Co-Al [۱۶] برای به دست آوردن ساختاری با بهترین عملکرد الکتروشیمیایی و بالاترین میزان ظرفیت، انجام شده است. به طور مثال، فاز- α تشکیل شده در هیدروکسید Ni-Co نسبت به فاز- β تشکیل شده در همین ساختار، فاز مطلوب‌تری شناخته می‌شود چراکه به دلیل داشتن فاصله بین صفحه‌ای بیشتر، تسریع انتقال یون‌ها را فراهم می‌کند [۱۷]. یکی از راهکارهای به کارگرفته شده برای به حداقل رساندن فاز- β ، استفاده از یون سه ظرفیتی مثل Al^{3+} [۱۸] و یا Fe^{3+} [۱۹] است. اگرچه، ساختار هیدروکسیدی لایه دوگانه در طی شارژ و دشارژ متحمل تغییر فاز غیر قابل برگشت می‌شود و باعث کاهش رسانایی الکتریکی شده و بدنبال آن سرعت ذخیره‌سازی کند می‌شود. برای حل این مشکل، ساختار هیدروکسیدی لایه دوگانه بدست آمده از یون‌های فلزی را با مواد رسانا مخلوط می‌کنند. به طورمثال حضور نانو صفحه‌های گرافن در ساختار LDH باعث بهبود عملکرد الکتروشیمیایی الکتروود شده است [۲۰]، [۲۱].

تغییر آنها پرداخته شد. به طور مثال دما ۱۵۰ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد متغیر بود و یا زمان عملیات حرارتی از ۲ تا ۲۰ ساعت افزایش داده شد. هم‌چنین، برای بهبود و اصلاح ساختار و افزایش رسانایی الکتریکی به مواد الکترودی گرافن افزوده شد و مجدداً در دمای بهینه بررسی شد. روند تغییر ظرفیت الکترودها در جدول (۲) آمده است. گرافن به روش اصلاح شده هامر از گرافیت تهیه شد [۲۲] و برای ساخت الکتروُد NiCoAl-rGO همانند الکتروُد NiCoAl محلول‌ها با نسبت بهینه تعیین شده به‌مراه زیرلایه‌های آماده شده، به اتوکلاو منتقل شده و میزان wt % ۱۰ گرافن به محلول افزوده شد. دما و زمان حرارت دهی اتوکلاو مطابق آنچه در جدول (۲) طراحی شده است، اجرا شد. فرآیند خشک کردن و کلسینه شدن مواد الکترودی گرافن‌دار مانند الکترودهای بدون گرافن انجام شد.

۲-۳- آزمون‌های مشخصه‌یابی و الکتروشیمیایی

چگونگی وضعیت پیوندهای شیمیایی مواد ساخته شده بوسیله دستگاه پراش اشعه X (XRD) و طیف‌یابی فوریه مادون قرمز (FTIR) مشخصه‌یابی شد. مورفولوژی پودر سنتز شده بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (Fe-SEM) مدل هیتاچی آنالیز شده و بوسیله طیف تفزق انرژی (EDS) عناصر موجود در آن شناسایی شد. آزمون‌های الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ای، شارژ-دشارژ گالوانواستات و امپدانس الکتروشیمیایی بوسیله دستگاه Ivium اندازه‌گیری شد. برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی از محلول KOH یک مولار به عنوان الکترولیت، الکتروُد پلاتین به عنوان شمارنده، الکتروُد کالومل به عنوان الکتروُد مرجع و نمونه‌ها به عنوان الکتروُد کاری استفاده شد.

۹۸ درصد در سه مرحله شستشو داده شد. در مرحله اول زیرلایه، با اسید کلریدریک سه مولار، در مرحله دوم با استون و در مرحله سوم با آب دوبار تقطیر تحت امواج اولتراسونیک، به مدت ۴۵ دقیقه برای هر مرحله قرار گرفت. در آخر، برای خشک شدن در دمای 60°C را در آون تجربه کردند. زیرلایه آماده شده به همراه محتوی اتوکلاو مطابق با آنچه در جدول (۲) آورده شده است، در مدت زمان و درجه حرارت‌های مختلف در کوره گذاشته شد. پس از انجام عملیات حرارتی مورد نظر، مواد تشکیل شده از اتوکلاو بیرون آورده شده و در دمای 60°C خشک شدند. مواد، برای کلسینه شدن به مدت ۱ ساعت در دمای 300°C نگهداری شدند. برای ساخت الکترودهای سه تایی از مقادیر متفاوتی از سه یون فلزی کبالت، نیکل و آلومینیوم استفاده شد که به تفکیک، نسبت‌های مولی و ضرایب ماده در جدول (۱) آمده است. هدف از طراحی این جدول، پیدا کردن نسبت بهینه هر یون در کنار یون‌های دیگر برای بهبود عملکرد الکتروشیمیایی در ساختار الکتروُد است. ابتدا الکترودها به صورت تکی مورد مطالعه قرار گرفتند. بهترین عملکرد الکتروشیمیایی در بین الکترودهای Ni، Co و Al، الکتروُد Co از خود نشان داد. با جایگزین کردن نیمی از نسبت مولی هر الکتروُد تکی، الکترودهای دوتایی طراحی شدند. به دلیل نزدیک بودن شعاع یونی اتم‌های نیکل و کبالت، این دو یون فلزی با قرارگیری در ساختار، بالاترین میزان ظرفیت را به خود اختصاص دادند. برای ساخت الکترودهای سه-تایی، با توجه به چگونگی روند تغییر میزان ظرفیت، با افزایش یا کاهش هر یون، به طوریکه مجموع ضرایب مولی برابر ۱ باشد، نسبت مولی بهینه ۲:۱:۱ برای یون‌های $\text{Ni}^{+2}/\text{Co}^{+2}/\text{Al}^{+3}$ به دست آمد.

با توجه به اینکه نسبت مولی بهینه برای یون‌های $\text{Ni}^{+2}/\text{Co}^{+2}/\text{Al}^{+3}$ نسبت ۲:۱:۱ شناخته شد، برای کنترل دیگر پارامترهای آزمایش به مطالعه چگونگی روند تاثیر این پارامترها بر عملکرد الکتروشیمیایی ماده الکترودی، به

جدول ۱- نسبت مولی یون های نیکل، کبالت و آلومینیوم در محلول هیدروترمال

نمونه	یون (Co)	یون (Ni)	یون (Al)	نمونه	یون (Co)	یون (Ni)	یون (Al)
۱	۰	۰	۱	۱۳	۰/۵	۰/۲۵	۰/۲۵
۲	۱	۰	۰	۱۴	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۵
۳	۰	۱	۰	۱۵	۰/۲۵	۰/۵	۰/۲۵
۴	۰/۵	۰	۰/۵	۱۶	۰/۷	۰/۱۵	۰/۱۵
۵	۰	۰/۵	۰/۵	۱۷	۰/۱۵	۰/۱۵	۰/۷
۶	۰/۵	۰/۵	۰	۱۸	۰/۱۵	۰/۷	۰/۱۵
۷	۰/۳۳	۰/۳۳	۰/۳۳	۱۹	۰/۴۵	۰/۴۵	۰/۱
۸	۰/۱۶۶	۰/۳۳	۰/۵	۲۰	۰/۴۵	۰/۴۵	۰/۴۵
۹	۰/۶۶	۰/۱۵	۰/۱۵	۲۱	۰/۴۵	۰/۱	۰/۴۵
۱۰	۰/۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۲۲	۰/۳۵	۰/۴۵	۰/۲
۱۱	۰/۱۵	۰/۱۵	۰/۶۶	۲۳	۰/۴۵	۰/۲	۰/۳۵
۱۲	۰/۱۵	۰/۶۶	۰/۱۵	۲۴	۰/۲	۰/۳۵	۰/۴۵

۳- بحث و نتایج

مختلف کریستالی در حد میکرومتر قابل مشاهده هستند (داخل شکل (۱-د)) لایه‌های هیدروکسیدی تشکیل شده حاصل از یون‌های فلزی در جهات کریستالی مختلف به صورت دایره‌وار روی هر لایه گرافن مطابق مراجع رشد کرده‌اند [۲۵]. در واقع، گرافن به دلیل اینکه در معرض اولتراسونیک قرار گرفته و طی عملیات حرارتی در حضور اوره کاهش یافته است، به ساختاری ورقه ورقه‌ای تبدیل شده است. این ورقه‌ها، مانند یک داربست عمل می‌کنند که یون‌های فلزی جذب این زمینه گرافنی شده و در ادامه جوانه زده و رشد می‌کنند [۲۶]. پس از رشد جوانه‌ها، لایه‌های هیدروکسیدی دوگانه تشکیل می‌شوند. حضور گرافن در ساختار باعث می‌شود تا مورفولوژی آن به صورت گسترده‌ای یکنواخت شود و لایه‌های هیدروکسیدی یون‌های فلزی مابین لایه‌های گرافن قرار می‌گیرد [۲۷].

مورفولوژی و ساختار الکتروود های NiCoAl به وسیله FE-SEM مشخصه‌یابی شد. شکل (۱-الف) و (۱-ب) نمونه‌های بدون گرافن را نشان می‌دهند که شامل تعداد بسیار زیادی ساختار سه بعدی گل مانند با مورفولوژی خوشه‌ای مطابق سایر مراجع است [۲۳]. هر خوشه گل مانند یک شبکه از نانورق‌های هیدروکسیدی لایه دوگانه به هم پیوسته با ضخامت خیلی نازک است. این فضاهای خالی ما بین ورقه‌های نازک تشکیل شده، محل مناسبی برای قرارگیری یون‌های الکتروولیت حین شارژ و دشارژ هستند [۲۴]. فضاهای متخلخل در تمام جهات کریستالی به صورت همگن و یکنواخت رشد کرده‌اند. گرافن ساختاری چند لایه دارد که شامل نانو صفحات کربنی می‌شود. این لایه‌ها به صورت چروک خورده با ابعاد

جدول ۲- متغیر های دما، زمان و درصد گرافن در نمونه نسبت مولی بهینه برای یون‌های $Ni^{+2}/Co^{+2}/Al^{+3}$ برابر با

۲:۱:۱

شماره نمونه	زمان (h)	دما ($^{\circ}C$)	ظرفیت در (50 mVs^{-1})	یون (Ni)	یون (Co)	یون (Al)	درصد گرافن
۲۵	۵	۱۵۰	۱۱۰۰	۰/۵	۰/۲۵	۰/۲۵	-
۲۶	۲۰	۱۵۰	۱۳۰۰	۰/۵	۰/۲۵	۰/۲۵	-
۲۷	۵	۱۸۰	۲۰۱۰	۰/۵	۰/۲۵	۰/۲۵	-
۲۸	۲	۱۵۰	۸۵۱	۰/۵	۰/۲۵	۰/۲۵	-
۲۹	۵	۱۵۰	۲۶۰۰	۰/۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۱۰
۳۰	۵	۱۸۰	۲۲۰۰	۰/۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۱۰

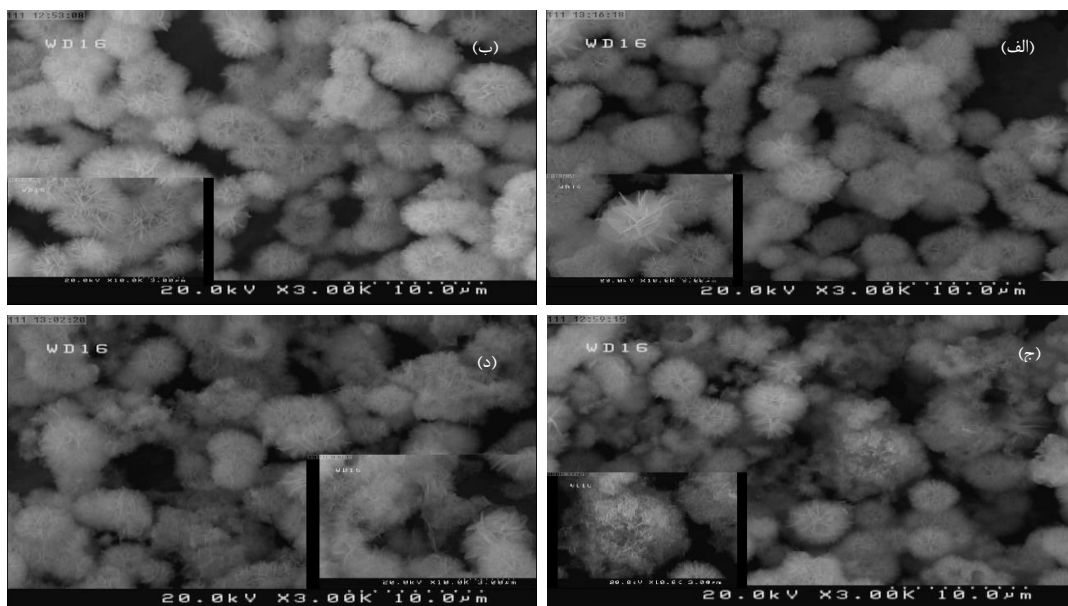
پودرهای دارای آلومینیوم این پیک مربوط به حضور آلومینیوم در ساختار می‌شود. به تعبیر دیگر پیک‌های محدوده کمتر از 800 cm^{-1} به حضور این نوع عنصرها که قادر به ایجاد پیوند فلزی هستند، مرتبط است پیک موجود در 580 cm^{-1} بیانگر پیوند Co-O است.

از آنجایی که تغییر ریزساختاری مثل تغییر جهت‌گیری دانه‌ها و یا تغییر کسر حجمی فازهای موجود، بر شدت و پهنای پیک‌های پراش پرتو ایکس تاثیرگذار است، آنالیز پراش پرتوی ایکس بر نمونه‌ها انجام شد. الگوی پراش اشعه X برای نمونه NiCoAl و نانوکامپوزیت NiCoAl-rGO سنتز شده در دمای 150°C درجه سانتی‌گراد در شکل (۴) نمایش داده شده است. تمامی طیف‌ها دارای ۴ پیک مشخصه در زوایای 2θ برابر با 10° ، 22° ، 33° و 61° به ترتیب مربوط به صفحات (۰۰۳)، (۰۰۶)، (۰۱۲) و (۱۱۰) است و بیشترین شدت پیک مربوط به صفحه (۰۰۳) در $10^\circ = 2\theta$ است [۳۳]. با توجه به تطابق نمونه‌ها با شماره کارت درج شده در شکل (۴) که همان (JCPDS card no.510045) است، می‌توان ساختار و پیک‌ها را شناسایی کرد. همانطور که در منابع قبلی گزارش شده است، پیک تفرق یافته در $10^\circ = 2\theta$ مربوط به گرافن در نمونه‌های دارای گرافن است. در نمونه‌های دارای گرافن، گرافن می‌تواند با حضور خود در ساختار از ورقه ورقه شدن لایه‌های NiCoAl جلوگیری کند و باعث حفظ ساختار لایه دوگانه هیدروکسیدی در سطح خودش شود، بدین ترتیب است که از چسبندگی لایه‌های گرافن جلوگیری می‌شود. در نتیجه فاصله بین صفحات در نمونه‌های دارای گرافن نسبت به نمونه‌های بدون گرافن تغییر می‌کند. پهن‌شدگی پیک‌های اصلی در نمونه‌های دارای عوامل کربنی، تاییدی بر این موضوع است.

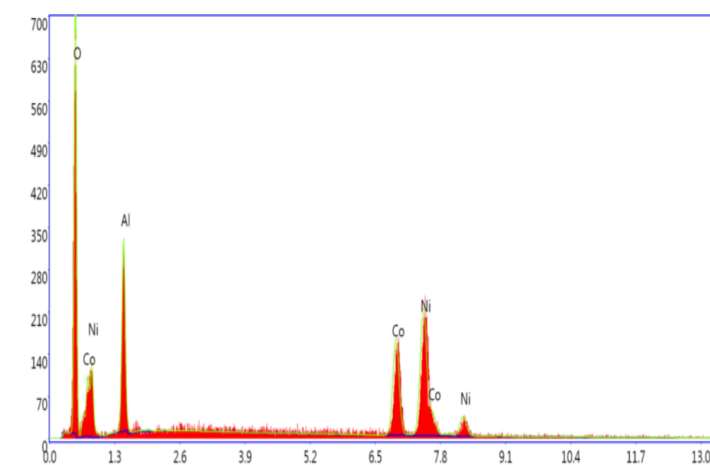
در نتیجه، شبکه‌ای سه بعدی از یک ساختار متخلخل تشکیل می‌شود. پس، با حضور لایه‌های هیدروکسیدی از به هم چسبندگی لایه‌های گرافن جلوگیری شده، سطح ویژه ساختار افزایش یافته و فضاهای متخلخل بیشتری درگیر واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌شوند. بدین ترتیب رسانایی الکتریکی ساختار نیز افزایش می‌یابد. دلیل قرارگیری این لایه‌ها در کنار هم، جذب الکترواستاتیکی گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار به یون‌های مثبت Ni^{2+} ، Co^{2+} و Al^{3+} است. همانطور که در تصویر آمده است، در نمونه NiCoAl افزایش دما باعث ریز شدن ساختار شده است.

در صورتیکه، افزایش دما در نمونه‌های NiCoAl گرافن‌دار باعث آگلومره شدن ساختار و ذوب مواد و در نتیجه بسته شدن تخلخل در بافت ساختار و کاهش سطح ویژه‌ی مواد و بدنبال آن کاهش ظرفیت شده است [۲۸]. نتایج آنالیز عنصری، با انجام آزمون طیف سنجی اشعه X، طبق شکل (۲) حضور عناصر سازنده Co، Ni و Al تایید شد.

به منظور مطالعه‌ی ساختار مولکولی مواد سنتز شده و ترسیب یافته بر الکترودها، آنالیز FTIR آنها در شکل (۳) ارائه شده است. نمونه‌ها در دو شکل گرافن‌دار و بدون گرافن سنتز شده در دو دمای 150°C و 180°C درجه سانتی‌گراد برای این آزمون آماده شده‌اند. پیک پهن موجود در طول موج حدود 3400 cm^{-1} و طول موج 1600 cm^{-1} به پیوند کششی O-H در زیرلایه‌های ساختار، پیوند H- و گروه عاملی OH و به حضور آب در کربنات نسبت داده می‌شود [۲۳]. پیک‌ها در طول موج‌های 1380 cm^{-1} [۲۹] و 1080 cm^{-1} [۳۰] به ترتیب مربوط به پیوندهای $\text{Ni}(\text{OH})_2$ و $\text{Co}(\text{OH})_2$ می‌شوند [۳۱]. هم‌چنین، پیک‌های در طول موج‌های کمتر از 800 cm^{-1} مربوط به پیوندهای فلزی است [۳۲] و مربوط به ساختارهای تراهدرال و اکتاهدرال در مجموعه اسپینل است که در



شکل ۱- آنالیز FE-SEM برای نمونه های شماره، (الف) ۲۵، (ب) ۲۷، (ج) ۲۹ و (د) ۳۰



شکل ۲- آنالیز EDS از الکتروکاتالیزور $Al_{0.5}Co_{0.5}Ni_2O_4$

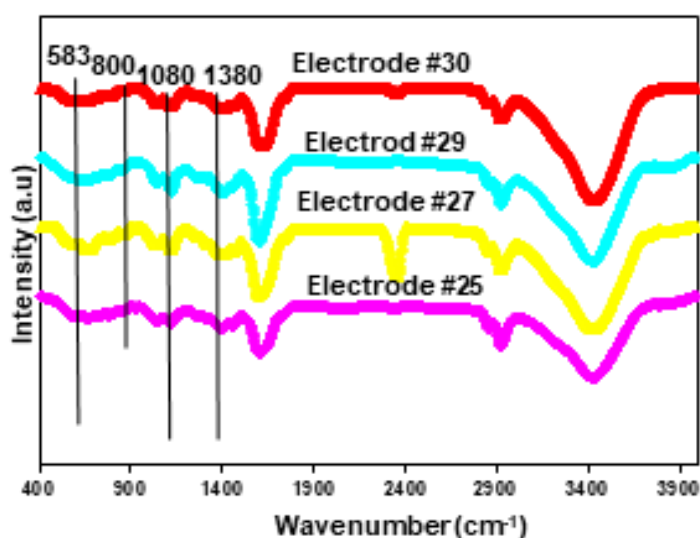
در نسبت‌های مولی، دما و زمان‌های متفاوت عملیات حرارتی در شکل (۵) رسم شده است. از بین الکترودهای تکی شکل (۵-الف) الکتروکاتالیزور Co توانسته در سرعت اسکن 50 mVs^{-1} به چگالی جریان قابل توجهی نسبت به الکترودهای Ni و Co دست یابد. نیکل عملکرد الکتروشیمیایی ضعیفی داشته است ولی، با توجه به خواص ویژه Ni و Co، بین الکترودهای دوتایی شکل (۵-ب) الکتروکاتالیزور Ni_2CoO_4 توانسته بخش زیادی از سطح زیر نمودار را به خود اختصاص دهد که حاکی از ظرفیت خوب این ماده الکتروکاتالیزور است. این نمودار، نمونه‌ی خوبی برای نشان دادن واکنش لایه دوگانه خالص برای مکانیزم

سه عامل مهم در عملکرد مواد الکتروکاتالیزوری تاثیر بسزایی دارند، ۱. فعال بودن الکتروکاتالیزور، ۲. فعال بودن الکتروشیمیایی، ۳. برگشت پذیر بودن واکنش‌ها. مواد الکتروکاتالیزوری که دارای این خواص باشند از بهترین مواد ذخیره کننده کاربرد در ساخت الکترودهای ابرخازن به شمار می‌روند [۳۴]. به همین منظور، مطالعاتی در راستای تشخیص خواص الکتروکاتالیزوری و الکتروشیمیایی مواد الکتروکاتالیزور طراحی شد که شامل آزمون سیکل چرخه‌ای (CV)، آزمون شارژ-دشارژ گالوانواستات (CD) و آزمون الکتروشیمیایی امپدانس (EIS) می‌شود. نمودار سیکل چرخه‌ای (CV) برای الکترودهای NiCoAl ساخته شده

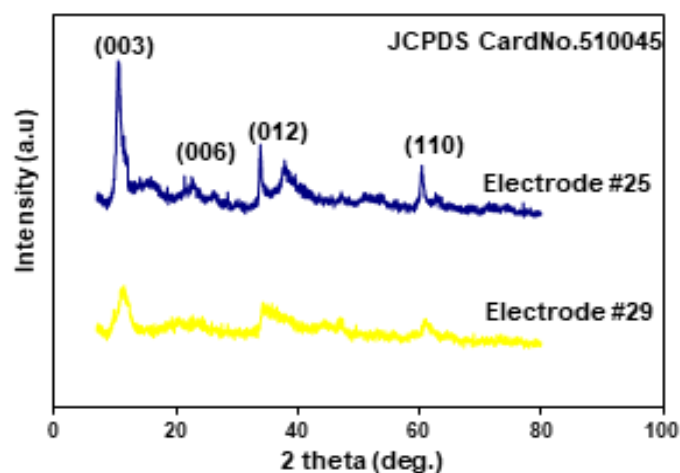
بسیار متمایز نسبت به دیگر الکترودها بوده است (NiCoAl #15). نسبت مولی برای مواد الکترودی برای زمان‌های ۲ ساعت و ۲۰ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد تکرار شد. با توجه به نمودار شکل (۵-الف) الکترودها ساخته شده در عملیات حرارتی به مدت ۲۰ ساعت عملکرد بهتری داشته است. ولی، به دلیل اینکه این زمان برای تولید الکترودها تقریباً مقرون به صرفه نبوده و برای تجهیزات زمان ۵ ساعت برای حرارت دهی به عنوان بهترین زمان، تشخیص داده شد.

ذخیره‌سازی است، چراکه شکل شبه مستطیل داشته و هیچ پیک کاهش یا اکسایشی در آن مشاهده نمی‌شود [۳۵].

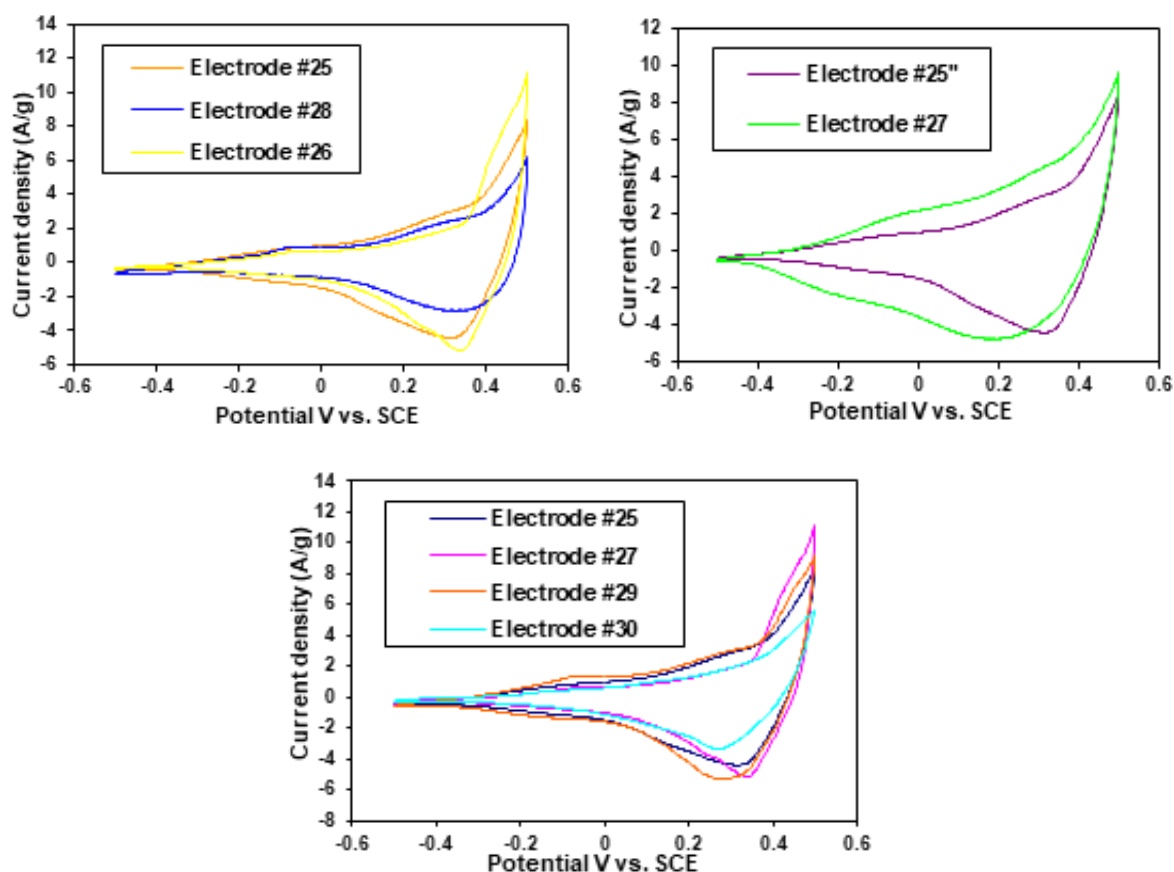
نمودار CV الکترودهای ساخته شده با غلظت‌های متفاوت در شکل (۵) آمده است. همانطور که ژانگ و همکارانش [۳۶] به این نتیجه رسیده بوده‌اند که الکترودها ساخته شده از نیکل و کبالت با نسبت مولی $\frac{[Ni^{+2}]}{[Co^{+2}]} = 2$ بهترین عملکرد الکتروشیمیایی را داشته است، در این پژوهش نیز، الکترودها NiCoAl با نسبت ۲:۱:۱ برای $Ni^{+2}/Co^{+2}/Al^{+3}$



شکل ۳- نتایج آنالیز FTIR برای مواد سازنده الکترودها

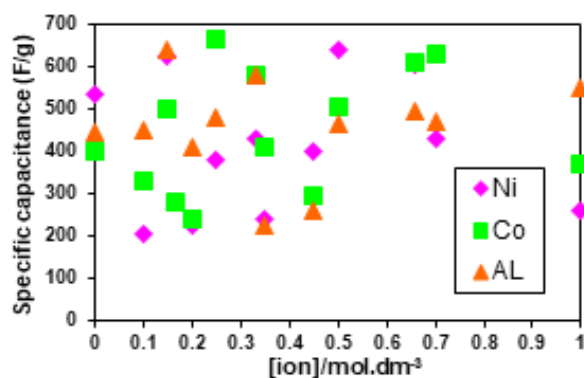


شکل ۴- طیف XRD برای الکترودهای ساخته شده



شکل ۵- منحنی ولتامتری چرخه ای در اسکن ریت

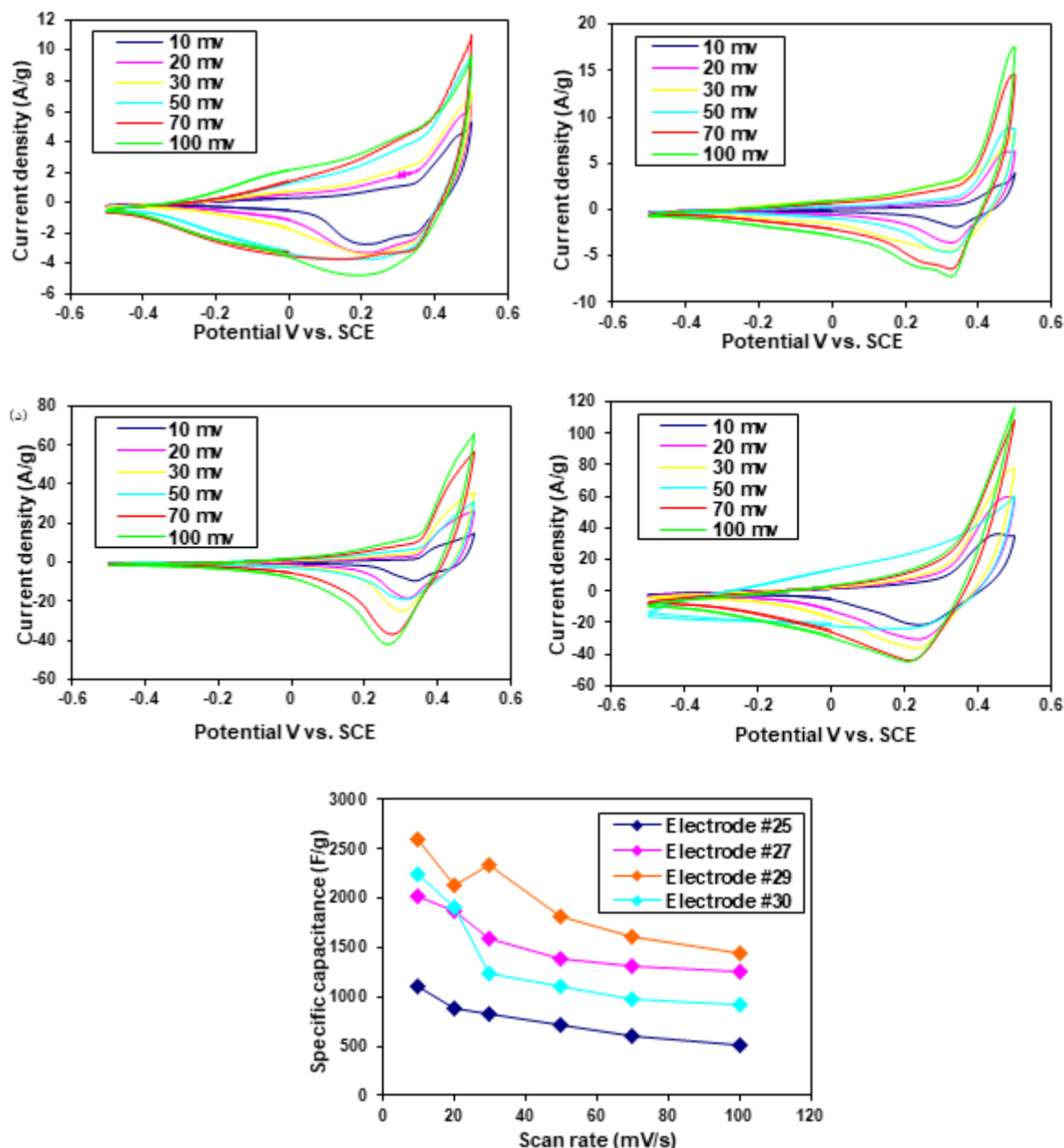
50 mVs^{-1} برای (الف) مقایسه زمان، (ب) مقایسه دما، (ج) مقایسه دما و میزان گرافن



شکل ۶- تغییرات ظرفیت مخصوص محاسبه شده از رابطه (۱) بر حسب میزان یون فعال در الکترولیت

دمای 150 و 180 درجه سانتی‌گراد تکرار شده و نمودارهای CV آن در شکل‌های (۷-ج) و (۷-د) آورده شده است.

عملکرد بسیار عالی الکتروده گرافن‌دار نسبت به الکتروده مشابه بدون گرافن در واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌باشد. پس طبق نتایج CV، دمای بهینه برای مواد الکتروده با NiCoAl دمای 180 درجه سانتی‌گراد انتخاب شد. با افزودن 10% درصد گرافن، آزمایش برای الکترودها در دو



شکل ۷- منحنی چرخه ای ولتامتری برای الکترودهای (الف) شماره ۲۵، (ب) شماره ۲۷، (ج) شماره ۲۹ و (د) شماره ۳۰. (ه) مقایسه ظرفیت الکترودهای نامبرده در اسکن ریت های متفاوت

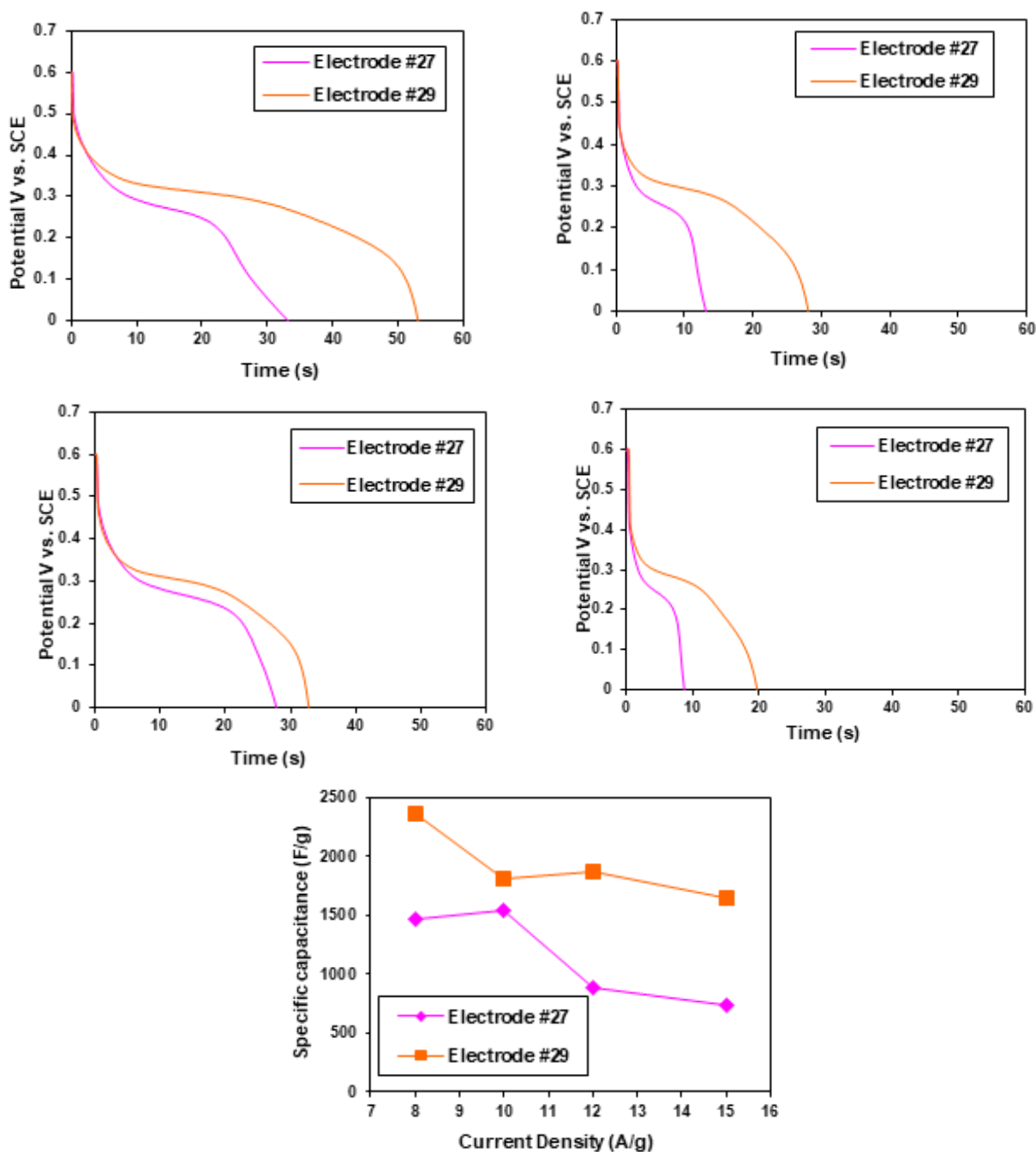
ماده فعال الکترودی نامیده می‌شود و در این مقاله برابر 0.3 mg در نظر گرفته شده است، همان سرعت اسکن ΔV نشانگر پنجره پتانسیل است. الکترواد NiCoAl-rGO ساخته شده در دمای 150°C درجه سانتی‌گراد (Electrode #29) عملکرد بهتری نسبت به دیگر الکترودها داشته است.

$$C(\text{Fg}^{-1}) = \frac{\int IdV}{m\Delta V} \quad (1)$$

همانطور که مشاهده می‌شود، الکترواد NiCoAl-گرافن‌دار ساخته شده در دمای 150°C درجه سانتی‌گراد توانسته به چگالی‌های جریان بالاتر در سرعت های اسکن متفاوت، دست پیدا کند. شکل (۷-ه) ظرفیت الکترودها را در سرعت‌های اسکن متفاوت نشان می‌دهد. ظرفیت الکترودها از رابطه‌ی (۱) محاسبه شد که در آن، $\int IdV$ سطح زیر منحنی CV، m جرم ماده رسوبی بر زیرلایه (که

شود، با افزایش سرعت اسکن از 10 به 100 mVs^{-1} از محدوده ولتاژ $0.33/0$ به $0.25/0$ کاهش یافته است. این نشان‌دهنده عملکرد بسیار عالی الکترود گرافن‌دار نسبت به الکترود مشابه بدون گرافن در واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌باشد.

البته نمونه‌ی مشابه ساخته شده در دمای 180 درجه سانتی‌گراد در سرعت‌های اسکن بالا توانسته ظرفیتی نزدیک به ظرفیت الکترود NiCoAl-rGO ساخته شده در دمای 150 درجه سانتی‌گراد داشته باشد. علاوه بر این، پیک کاهش که مربوط به واکنش فارادایک در آند می-



شکل ۸- منحنی شارژ-دشارژ الکترود بهینه بدون گرافن و با گرافن در جریان (الف) ۸، (ب) ۱۰، (ج) ۱۲ و (د) 15 Ag^{-1} در پنجره پتانسیل صفر تا 0.16 ولت. (ه) تغییرات ظرفیت بر حسب جریان تخلیه الکتروود.

Electrode #29 و Electrode #27 نسبت به چگالی جریان پایین‌تر افت کرده است، ولی با این حال، این الکترودها توانسته‌اند ظرفیت خوبی را در چگالی جریان قابل قبولی نسبت به سایر پژوهش‌های انجام شده از خود نشان دهند. به همین منظور، پارامترهای الکتروشیمیایی الکترودهای ساخته شده در این پژوهش با الکترودهایی با مواد سازنده مشابه در پژوهش‌های دیگر، در جدول (۴) با یکدیگر مقایسه شده‌اند. واضح است کمترین چگالی جریانی که الکترودهای ساخته شده متحمل شده‌اند، ۸ برابر سایر الکترودهای مشابه بوده است، در صورتیکه دو برابر آنها ظرفیت از خود نشان داده‌اند.

$$C = \frac{It}{m\Delta v} \quad (\text{F g}^{-1}) \quad (2)$$

$$E_s = \frac{0.5 Cs V^2}{3.6} \quad (\text{Whkg}^{-1}) \quad (3)$$

$$P = \frac{E \times 3600}{4t_{dis}} \quad (\text{Wkg}^{-1}) \quad (4)$$

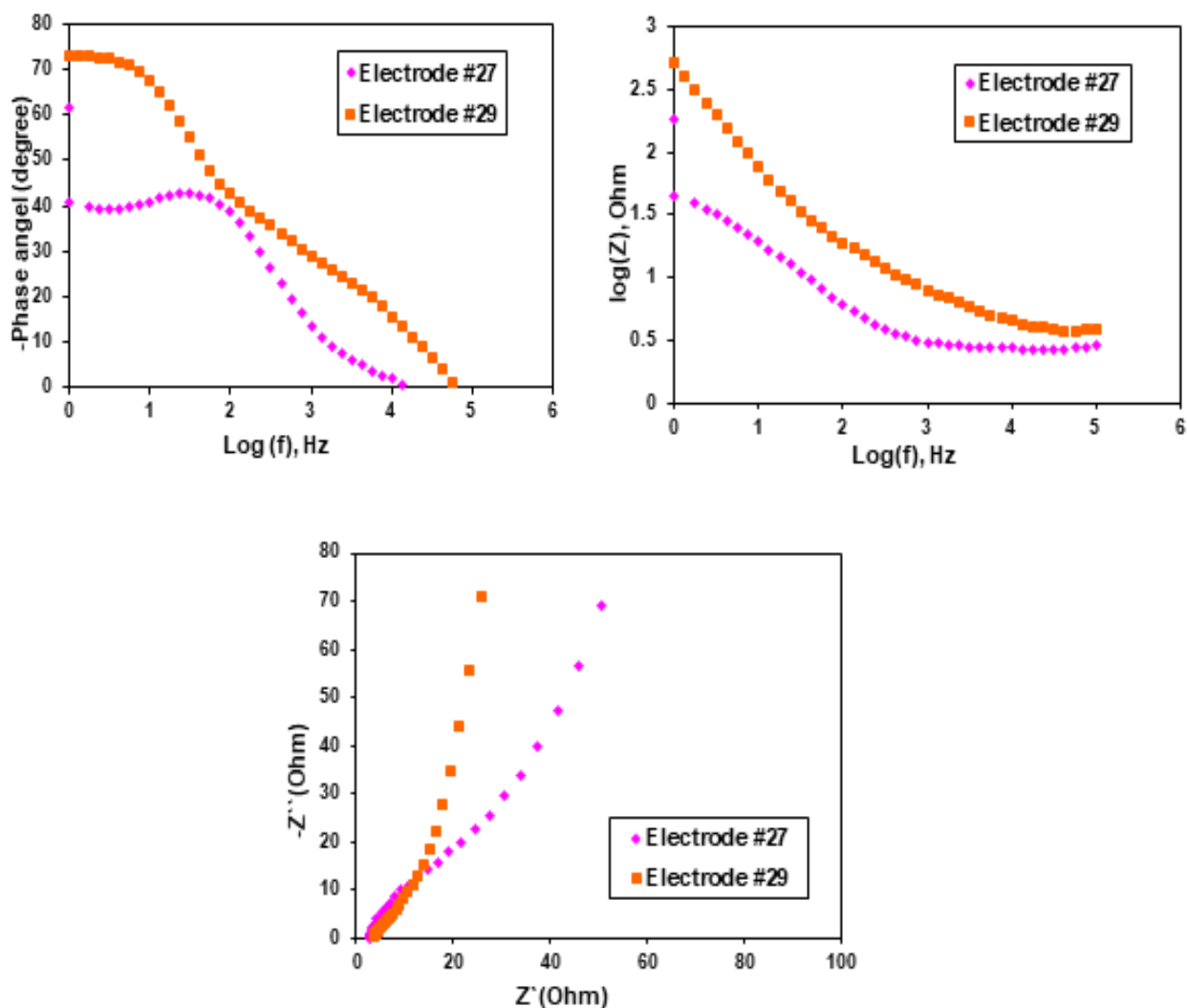
شکل (۹) نمایش دهنده‌ی نمودارهای حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی انجام شده، برای ارزیابی چگونگی انتقال الکترون‌ها، در محلول آبی پتاسیم هیدروکسید ۱ مولار، تحت با توجه به نمودار Bode رسم شده در شکل (۹-ب) میتوان جریان متناوب (AC)، است. همانطور که در شکل (۹-الف) مشاهده می‌شود، زاویه‌ی فاز برای الکترودها Electrode #27 و Electrode #29 به ترتیب ۷۳- و ۴۱- در فرکانس ۰/۱ Hz به دست آمده است. این مقادیر با زاویه فاز برای ابرخازن ایده‌آل (۹۰-) متفاوت است. این رفتار نشان‌دهنده رفتار شبه خازنی و غیرایده‌آل الکترودهای ساخته شده در فرکانس‌های پایین است. به بیان دیگر، با کاهش فرکانس، زاویه‌ی فاز کاهش پیدا می‌کند. دریافت، با افزایش میزان فرکانس، میزان ثابت Z کاهش می‌یابد همانطور که با افزایش فرکانس ظرفیت الکترودها نیز کاهش می‌یابد. در واقع، با افزایش فرکانس نمودار الکترودها به یک مقدار ثابت که همان مقاومت محلول است، می‌رسند [۳۹]، [۴۰]. نمودارهای Nyquist رسم شده در شکل (۹-ج) شامل دو قسمت انحنا دار در

به کمک سل سه الکترودی، در محلول پتاسیم هیدروکسید یک مولار، مواد الکترودی ساخته شده برای آزمون گالوانوستات شارژ و دشارژ، آماده شد. آزمون در محدوده پتانسیل صفر تا ۰/۶ ولت روی الکترودها انجام شد و نمودارهای دشارژ آنها در چگالی‌های جریان ۸ الی ۱۵ آمپر بر گرم در شکل (۸) رسم شده است. نمودار دشارژ را پس از محدوده افت پتانسیل (IR-Drop) می‌توان به دو قسمت خطی (مربوط به دشارژ از طریق واکنش‌های یون‌های سطحی) و قسمت انحنا دار (مربوط به دشارژ از طریق واکنش‌های یون‌های داخلی) تفسیر کرد. با توجه به رابطه (۲) می‌توان ظرفیت الکترودها را در جریان‌های متفاوت به دست آورد که در آن C ظرفیت ویژه ابرخازن، I جریان دشارژ، t زمان دشارژ، m جرم ماده فعال و موثر الکترودی و ΔV پنجره پتانسیل می‌باشد. ظرفیت بیشتر به نمودار دشارژ هر الکترودی که زمان تخلیه شارژ بیشتری داشته باشد، نسبت داده می‌شود. الکترودها گرافن‌دار زمان دشارژ بیشتری داشته و ظرفیت به دست آمده هم، بیشتر بوده است که با نتایج حاصل از نمودارهای CV تطابق دارد. علاوه بر این، با استفاده از رابطه‌ی (۳) و (۴) چگالی انرژی و چگالی توان برای الکترودهای Electrode #27 و Electrode #29 در چگالی‌های جریان مختلف محاسبه شد و در جدول (۳) آورده شد. بیشترین چگالی توان برابر ۱۵۱۵۳ برای الکترودها Electrode #29 در چگالی جریان ۱۵ آمپر بر گرم به دست آمد.

با توجه به جدول (۴) و نمودار ظرفیت بر حسب چگالی جریان در شکل (۸-ه) و همچنین روند کاهش چگالی انرژی با افزایش جریان، می‌توان دریافت با افزایش جریان، میزان ظرفیت الکترودها کاهش یافته است. دلیل این پدیده را می‌توان به تخریب فضاهای قابل دسترس برای یون‌ها با افزایش جریان نسبت داد. همچنین، با توجه به این نمودار برتری عملکرد الکتروشیمیایی الکترودها گرافن‌دار نسبت به الکترودها بدون گرافن مشابه را متوجه شد. دلیل این پدیده، افزایش مکانیزم‌های ذخیره‌سازی با حضور گرافن و خواص ویژه‌ی این ماده دانست [۳۸]. با وجود اینکه، در چگالی‌های جریان بالاتر، ظرفیت

فرکانس‌های بالا می‌توان C_{dl} که به ذخیره‌سازی الکتروود از طریق لایه دوگانه نسبت داده می‌شود و همچنین R_{ct} مقاومت مربوط به انتقال بار به دست آورد [۴۱]. مقادیر گفته شده، در جدول (۵) آورده شده است. با توجه به این جدول، کم بودن مقدار R_s و R_{ct} برای الکتروود گرافن دار NiCoAl-rGO-150 تاییدی بر برتری الکتروشیمیایی این الکتروود بر نمونه مشابه بدون گرافن است.

فرکانس‌های بالا و یک خط شیب‌دار در فرکانس‌های پایین است. این منحنی نشان‌دهنده رفتار شبه خازنی الکتروودها و انجام واکنش‌های فارادیک است. در فرکانس‌های محل برخورد منحنی الکتروودها با محور Z' نشان‌دهنده R_s (مقاومت محلول) که مربوط به مقاومت الکتروولیت، مقاومت اهمی مواد فعال و مقاومت سطح مواد و سطح Collector می‌شود و از نیم‌دایره تشکیل شده در



شکل ۹-آزمون امپدانس الکتروشیمیایی الکتروودهای بهینه در فرکانس ۰/۱ الی ۱۰۰ کیلو هرتز

جدول ۳- پارامترهای الکتریکی محاسبه شده برای الکترودهای ساخته شده در چگالی‌های جریان متفاوت

الکترودها	چگالی انرژی (WhKg ⁻¹)	چگالی توان (WKg ⁻¹)	زمان دشارژ (s)	چگالی جریان (Ag ⁻¹)	ظرفیت (Fg ⁻¹)
Electrode #27	۷۳/۷	۸۰۴۰	۳۳	۸	۱۴۷۳
	۷۷/۱۵	۹۹۹۰	۲۷/۸	۱۰	۱۵۴۳
	۴۴	۱۲۱۸۴	۱۳	۱۲	۸۸۰
	۳۶/۷	۱۴۹۹۹	۸/۸	۱۵	۷۳۳
Electrode #29	۱۱۸/۲	۷۸۸۰	۵۴	۸	۲۳۶۳
	۹۰/۰۱	۹۹۸۸	۳۲/۸	۱۰	۱۸۲۰
	۹۴	۱۲۰۸۵	۲۸	۱۲	۱۸۸۰
	۸۲/۵	۱۵۱۵۳	۱۹/۶	۱۵	۱۶۵۰

جدول ۴- مقایسه مشخصات الکتروده ساخته شده با مشخصات الکترودهای گزارش شده در مقالات دیگر، ساخته شده به روش‌های مختلف

الکترودها	ظرفیت (F g ⁻¹)	چگالی جریان (A g ⁻¹)	ماکزیمم چگالی توان (WKg ⁻¹)	ماکزیمم چگالی انرژی (WhKg ⁻¹)	روش ساخت	مرجع
CC@ NiCo ₂ Al _x -LDH	۱۰۰۰	۲	۴۶۲	۴۴	هیدروترمال	[۴۲]
NiCoAl-LDH/V ₄ C ₃ T _x	۶۲۷	۱	۲۰۰۰۰	۷۱	هیدروترمال	[۱۲]
NiCOAl-LDH-CNT-rGO	۱۱۱۸	۱	گزارش نشده	گزارش نشده	گزارش نشده	[۳۱]
MWCNT-doped NiCoAl-LDH	۱۰۳۵	۱	گزارش نشده	گزارش نشده	هم رسوبی	[۴۳]
NiCoAl-rGO	۲۳۶۲	۸	۱۵۱۵۳	۱۱۸	هیدروترمال	الکتروده پیشنهاد شده

۴- نتیجه گیری

باعث افزایش عملکرد الکتروشیمیایی ابرخازن شده است. الکتروود بدون گرافن ظرفیت بیشینه 1473 F g^{-1} در چگالی ظرفیت 8 A g^{-1} از خود نشان داد که با افزودن 10 wt\% گرافن میزان ظرفیت بیشینه به 2362 F g^{-1} در همان چگالی جریان افزایش یافت. نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی شارژ و دشارژ گالوانواستات (CD) و آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نشان داد، الکتروود دارای گرافن می‌تواند قابلیت خوبی در رسانایی الکتریکی و ذخیره‌سازی انرژی داشته باشد.

در این پژوهش، با تغییر پارامترهای اصلی در تولید الکتروود با روش هیدروترمال، موفق به ساخت الکتروود NiCoAl و NiCoAl-rGO در دمای 150°C و 180°C شدیم. با توجه به تاثیر میزان غلظت نسبت‌های مولی، نتایج آزمایشات نشان می‌دهد، بهترین نسبت یونی برای Co،Ni و Al برابر ۱:۱:۲ بوده و بهترین دما و زمان عملیات حرارتی به ترتیب 180°C و ۵ ساعت بوده است که با افزودن گرافن دمای بهینه به 150°C تغییر کرد. ساختار لایه دوگانه هیدروکسیدی به دست آمده، مورفولوژی خوشه‌ای و گل مانند داشته است که این،

جدول ۵- پارامتر های الکتریکی استخراج شده از منحنی امپدانس

نام الکتروود	$R_s(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$	C_{dl}
Electrode #27	۲/۴	۰/۵۶	۰/۰۰۵
Electrode #29	۴/۴۱	۰/۷۲	۰/۰۰۶

۵ References:

- [۱] م. چ. د. میرزایی، "رسوب نشانی اسپینل کباتیت نیکل روی فوم نیکل به روش الکتروشیمیایی جریان ثابت و کاربرد ابرخازنی آن،" *مجله مواد نوین* vol. 9, no. 3, pp. 39–48.
- [2] B.E.Conway V.Birss J.Wojtowicz, "The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors," *J. Power Sources* Vol. 66, Issues 1–2, May–June 1997, Pages 1–14, vol. 66, no. 1–2, pp. 1–14.
- [3] B. D. Patrice Simon, Yury Gogotsi, "Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?," *Sci.* Vol 343, Issue 6176 14 March 2014, vol. 343, no. 6176, pp. 1210–1211, 2014.
- [4] X. Li and B. Wei, "Supercapacitors based on nanostructured carbon," *Nano Energy*, vol. 2, no. 2, pp. 159–173, 2013.
- [5] D. A. A. Borenstein, O. Hanna, R. Attias, S. Luski, T. Brousse, "Carbonbased composite materials for supercapacitor electrodes: a review," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, pp. 12653–12672, 2017.

- [6] A. Q. Lu, J. Chen, J. Xiao, "Nanostructured electrodes for high-performance pseudocapacitors 52 (2013) 1882e1889.," *Chem. Int. Ed.*, vol. 52, pp. 1882–1889, 2013.
- [7] L. JiríLibich, JosefMáca, JiríVondrák, OndřejČech, MarieSed, "Supercapacitors: Properties and applications," *J. Energy Storage Vol.* 17, June 2018, Pages 224-227, vol. 17, pp. 224–227, 2018.
- [8] S. Chen, J. Zhu, X. Wu, Q. Han, and X. Wang, "Graphene Oxide $\frac{1}{2}$ -MnO₂," vol. 4, no. 5, 2013.
- [9] M. A. Gaikwad, M. P. Suryawanshi, S. S. Nikam, C. H. Bhosale, J. H. Kim, and A. V. Moholkar, "Influence of Zn concentration and dye adsorption time on the photovoltaic performance of M-SILAR deposited ZnO-based dye sensitized solar cells," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 329, pp. 246–254, 2016.
- [10] Z. Yang, J. Tian, Z. Yin, C. Cui, W. Qian, and F. Wei, "Carbon nanotube- and graphene- based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: a review," *AC SC*, 2018.
- [11] Lokhande, C. D, Dubal, D. P, and O. Joo, "Metal oxide thin film based supercapacitors," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 3, pp. 255–270, 2011.
- [12] X. Wang, H. Li, H. Li, S. Lin, J. Bai, and J. Dai, "Heterostructures of Ni – Co – Al layered double hydroxide assembled on V 4 C 3 MXene for high-energy hybrid supercapacitors †," no. Cv, pp. 24–29, 2019.
- [13] X. Gao et al., "Significant Role of Al in Ternary Layered Double Hydroxides for Enhancing Electrochemical Performance of Flexible Asymmetric Supercapacitor," vol. 1903879, pp. 1–12, 2019.
- [14] Liu, Xiaoying, Zhang, and Yuxin, "Crystal morphology evolution of Ni–Co layered double hydroxide nanostructure towards high-performance biotemplate asymmetric supercapacitors," vol. 20, no. 46, 2018.
- [15] N. Yulian, L. Ruiyi, L. Zaijun, F. Yinjun, and L. Junkang, "Electrochimica Acta High-performance supercapacitors materials prepared via in situ growth of NiAl-layered double hydroxide nanoflakes on well-activated graphene nanosheets," *Electrochim. Acta*, vol. 94, pp. 360–366, 2013.
- [16] H. Lee, "Facile synthesis of porous CoAl-layered double hydroxide/graphene composite with enhanced capacitive performance for supercapacitors," Elsevier Ltd, 2015.
- [17] M. Du, X. S. Yin, C. H. Tang, T. J. Huang, and H. Gong, "X," *Electrochem. acta*, vol. 190, no. 521, 2016.
- [18] Y. H. Xiao et al., "x," *Elechthrochemical Acta*, 2017.
- [19] Z. Yan, Q. Dang, Y. Lu, and Z. H. Liu, "x," *colloids Surf. A*, vol. 520, no. 32, 2017.
- [20] Y. Wang et al., "x," *J. Power Sources*, vol. 327, pp. 221–228, 2016.
- [21] M. T. and M. M. H. Maki, "X," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, pp. 17188–17198, 2015.
- [22] Y. M. Byrappa, K., *HANDBOOK OF HYDROTHERMAL TECHNOLOGY A Technology for Crystal Growth*. 2001.
- [23] H. Sun, L. Lin, Y. Huang, and W. Hong, "Nickel Precursor-free Synthesis of Nickel Cobalt-based Ternary Metal Oxides for Asymmetric Supercapacitor," *Electrochim. Acta*, 2018.
- [24] X. G. Z. J.M. Luo, B. Gao, "X," *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, p. 1119, 2008.
- [25] L. Mai, Yang, F. Zhao, Y. Xu, X. Xu, and L. Luo, "X," *Y. Nat. Commun*, vol. 2, p. 381, 2011.
- [26] R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, and B. Scrosati, "The role of graphene for electrochemical

- energy storage,” vol. 14, no. March, pp. 271–279, 2015.
- [27] Theiss, F. L, Ayoko, G. A, Frost, and R. L, “Applied Surface Science Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods — A review,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 383, pp. 200–213, 2016.
- [28] G. S. Gund, D. P. Dubal, S. B. Jambure, and S. Shinde, “Ni(OH)₂ thin films and its subsequent effect on,” pp. 4793–4803, 2013.
- [29] J. Xue, W. Ren, M. Wang, and H. Cui, “Synthesis of nanofiber-composed dandelion-like CoNiAl triple hydroxide as an electrode material for high-performance supercapacitor,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, no. 12, 2014.
- [30] X. Liu, Y. Zhang, X. Zhang, and S. Fu, “Studies on Me / Al-layered double hydroxides (Me = Ni and Co) as electrode materials for electrochemical capacitors,” vol. 49, pp. 3137–3141, 2004.
- [31] P. Wang, “Nanohybrids from NiCoAl-LDH coupled with carbon for pseudocapacitors: understanding the role of nano-structured carbon,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 6, 2014.
- [32] Boruah, Misra, Buddha, and D. Abha, “Flexible Ternary Oxide based Solid-State Supercapacitor with Excellent Rate Capability,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 113, pp. 62–71, 2016.
- [33] C. Zheng, T. Yao, T. Xu, H. Wang, and P. Huang, “Growth of ultrathin Ni e Co e Al layered double hydroxide on reduced graphene oxide and superb supercapacitive performance of the resulting composite,” *J. Alloys Compd.*, vol. 678, pp. 93–101, 2016.
- [34] B. Bhujun, M. T. T. Tan, and A. S. Shanmugam, “Results in Physics Study of mixed ternary transition metal ferrites as potential electrodes for supercapacitor applications,” *Results Phys.*, vol. 7, pp. 345–353, 2017.
- [35] H. KuanXin, Z. Xiaogang, and L. Juan, “X,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, p. 1289, 2006.
- [36] Z. Hu, Y. Xie, Y. Wang, H. Wu, Y. Yang, and Z. Zhang, “Electrochimica Acta Synthesis and electrochemical characterization of mesoporous Co_xNi_{1-x} layered double hydroxides as electrode materials for supercapacitors,” vol. 54, pp. 2737–2741, 2009.
- [37] . Deng et al., “Temperature effect on the synthesis of two Ni-MOFs with distinct performance in supercapacitor,” *J. Solid State Chem.*, p. 121026, 2019.
- [38] Z. Yang, J. Tian, Z. Yin, C. Cui, W. Qian, and F. Wei, “Carbon nanotube- and graphene- based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: a review,” *Carbon N. Y.*, 2018.
- [39] X. Ma et al., “all dry microfabrication of three-dimensional Co₃O₄/Pt nanonetworks for high-performance microsupercapacitors, *Nanoscale* 9 (2017) 11765–11772.”
- [40] A. Roy, A. Ray, S. Saha, and S. Das, “A. Roy, A. Ray, S. Saha, S. Das, Investigation on energy storage and conversion properties of multifunctional PANI-MWCNT composite, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2018) 7128–7139,” 2018.
- [41] H. Dong, M. Chen, S. Rahman, H. S. Parekh, H. M. Cooper, and Z. P. Xu, “H. Dong, M. Chen, S. Rahman, H.S. Parekh, H.M. Cooper, Z.P. Xu, Engineering small MgAl-layered double hydroxide nanoparticles for enhanced gene delivery, *Appl. Clay Sci*. 100 (2014) 66–75.” 2014.
- [42] Y. Xiao et al., “Ultra-high energy density and stable supercapacitor with 2D NiCoAl Layered double hydroxide,” *Electrochim. Acta*, vol. 253, pp. 324–332, 2017.
- [43] J. Qiu, “Facile fabrication of MWCNT-doped NiCoAl-layered double hydroxide nanosheets with

enhanced electrochemical
performances,” Mater. Chem. A, vol. 1,

no. 6, 2011.