

## سنتر و مشخصه‌یابی نانوذرات مزومتخلخل $\alpha$ - $MnO_2$ به کمک قالب سخت SBA-15 و قالب نرم P123 و بررسی کارایی شبه خازنی آن‌ها

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مهدی کزازی\*، محسن فراهانی، بابک مزینانی

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

\* m\_kazazi@malayeru.ac.ir

### چکیده:

نانوذرات مزومتخلخل اکسید منگنز با استفاده از قالب سخت سیلیکایی SBA-15 ( $SBA-MnO_2$ ) تهیه شدند و به عنوان ماده الکترودی برای شبه خازن‌های الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین، برای مقایسه، نانوذرات مزومتخلخل اکسید منگنز با استفاده از کopolymer پلازونیک P123 به عنوان قالب نرم ( $P123-MnO_2$ ) تهیه شدند. مشخصه‌یابی ساختاری و مورفولوژیکی مواد نانوساختار اکسید منگنز تهیه شده با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، آزمون جذب/ وا جذب نیتروژن، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) انجام شد. به علاوه، بررسی‌های الکتروشیمیایی مواد الکترودی با استفاده از آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV) و شارژ-تخلیه جریان ثابت (GCD) صورت گرفت. نتایج نشان دادند که ماده فعال  $SBA-MnO_2$  به دلیل داشتن سطح ویژه بالاتر و ساختار متخلخل‌تر، ظرفیت ویژه بالاتری ( $1145 F g^{-1}$  در چگالی جریان  $1 A g^{-1}$ ) را نسبت به ماده  $P123-MnO_2$  ( $733 F g^{-1}$  در چگالی جریان  $1 A g^{-1}$ ) ارائه می‌دهد. به همین خاطر، ماده فعال مزومتخلخل  $SBA-MnO_2$  می‌تواند به عنوان یک ماده الکترودی بالقوه جهت کاربرد در خازن‌های الکتروشیمیایی با کارایی بالا معرفی شود.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۴ بهمن ۱۴۰۱

پذیرش: ۱۷ اردیبهشت ۱۴۰۲

صفحه ۱۲ تا صفحه ۲۳

در دسترس در نشانی:

[www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۲۲-۲۳۵۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

### کلیدواژه:

خازن‌های الکتروشیمیایی،

$MnO_2$ ، مزومتخلخل،

SBA-15، P123.

20.1001.1.23222352.1401.12.0.2.5

:DOR

### ۱- مقدمه

دلیل توانایی آن‌ها در ارائه چگالی توان بالاتر در مقایسه با باتری‌ها و چگالی انرژی بالاتر نسبت به خازن‌های الکترواستاتیک معمولی، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۲، ۳]. بر اساس مکانیسم ذخیره‌سازی انرژی، ابرخازن‌ها را می‌توان به دو دسته خازن‌های لایه دوگانه الکتریکی (EDLC)

در طی چند سال گذشته، به دلیل مشکلات زیست‌محیطی و کاهش سوخت‌های فسیلی، تلاش‌های قابل توجهی به توسعه دستگاه‌های ذخیره/ تبدیل انرژی با توان و چگالی انرژی بالا اختصاص یافته است [۱]. در سال‌های اخیر، ابرخازن‌ها به



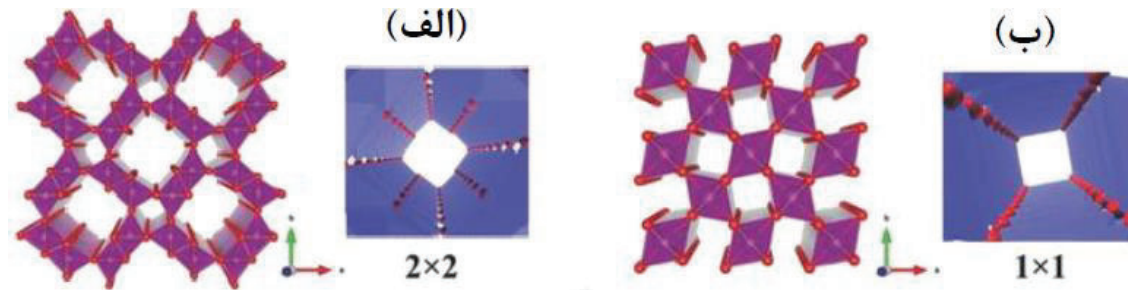
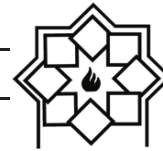
الکترون و یون در داخل الکتروُد بستگی دارد، بنابراین، تلاش‌های زیادی برای بهبود قابلیت نفوذ سریع یون‌ها از جمله افزایش مساحت سطح ویژه ماده فعال و تهیه ساختارهای متخلخل انجام شده است.

در اکسید منگنز، زمانی که واحدهای هشت‌وجهی  $MnO_6$  به روش‌های مختلف به هم متصل می‌شوند،  $MnO_2$  دارای انواع مختلفی از چندشکلی‌ها مانند نوع  $\alpha$ ،  $\beta$ ،  $\gamma$ ،  $\delta$  و  $\epsilon$  خواهد بود [۱۴]. به عبارت دیگر، ساختار بلوری  $MnO_2$  را می‌توان بر اساس اندازه تونل آن طبقه‌بندی کرد. به طور ویژه، اندازه تونل می‌تواند ورود/خروج یون‌ها به مواد الکترو-فعال را در طول فرآیند شارژ/تخلیه کنترل کند و بر خواص الکتروشیمیایی تأثیر بگذارد. در این مورد، به عنوان یک ماده الکتروودی پایدار،  $\alpha$ - $MnO_2$ ، با تونل‌های ۲ در ۲ عریض‌تر (۴/۶ Å) درمقایسه با دیگر اشکال اکسید منگنز، برای نفوذ یون‌های الکتروولیت به سمت ماده فعال بسیار مناسب است، که این منجر به استفاده الکتروشیمیایی بیش‌تر از ماده فعال و افزایش ظرفیت ویژه الکتروُد می‌شود [۱۵]. این در حالی است که فاز  $\beta$  دی‌اکسید منگنز دارای تونل‌های باریک‌تری بوده که نفوذ یون‌های الکتروولیت را محدود کرده و ظرفیت ویژه عملی کم‌تری را نشان می‌دهد. شکل ۱ شماتیکی از ساختار کریستالی  $\alpha$ - $MnO_2$  و  $\beta$ - $MnO_2$  را نشان می‌دهد.

مواد مزومتخلخل به دلیل کاربردهای بالقوه آن‌ها به عنوان کاتالیزور، جاذب و همچنین نانو راکتور برای ساخت مواد جدید، به یکی از کانون‌های تحقیقاتی تبدیل شده‌اند [۱۷]. معمولاً مواد مزومتخلخل، مانند سیلیس، زیرکونیا، تیتانیا، فسفات‌ها و غیره را می‌توان با مسیرهای خودآرایی به کمک سورفکتانت‌ها سنتز کرد [۱۸].

و شبه‌خازن‌ها طبقه‌بندی کرد. خازن‌های لایه دوگانه الکتريکی، که بارهای الکترواستاتیکی را از طریق جذب برگشت‌پذیر یون‌ها در فصل مشترک الکتروُد/ الکتروولیت ذخیره می‌کنند، معمولاً از مواد فعال کربنی با سطح ویژه بالا استفاده می‌کنند. در مقابل، شبه خازن‌ها از واکنش‌های اکسایش/کاهش سریع و برگشت‌پذیر که در سطح مواد الکتروفعال اتفاق می‌افتد، جهت ذخیره‌سازی بار الکتريکی استفاده می‌کنند [۴، ۵]. مواد الکتروُد نقش مهمی در عملکرد الکتروشیمیایی ابرخازن‌ها دارند. به طور معمول، اکسیدهای فلزات واسطه به دلیل ویژگی‌های جذابی از جمله چگالی انرژی بالا، ظرفیت ویژه بالا، حالت‌های اکسیداسیون متعدد و پایداری چرخه‌ای عالی به عنوان مواد الکتروودی برای ابرخازن‌ها استفاده شده‌اند [۶-۸]. به هر حال، رسانایی الکتريکی ضعیف و مسیر نفوذ کوتاه برخی از اکسیدهای فلزی، نفوذ آسان الکتروولیت به داخل مواد فعال را در طی واکنش‌های الکتروشیمیایی محدود می‌کند [۹].

در میان اکسیدهای فلزی مختلف،  $MnO_2$  به دلیل ظرفیت بالای تئوری ( $1370 \text{ F g}^{-1}$ )، فراوانی طبیعی، ماهیت غیرسمی، قیمت پایین و سازگاری با محیط زیست، به یکی از مهم‌ترین مواد الکتروُد برای ابرخازن‌ها تبدیل شده است [۱۰-۱۲]. با این حال، الکترودهای مبتنی بر  $MnO_2$  معمولاً از پایداری ضعیف در چرخه، رسانایی الکتريکی کم و انبساط/انقباض زیاد در طول فرآیند شارژ-تخلیه رنج می‌برند [۹، ۱۳] که کاربرد عملی آن‌ها در ابرخازن‌ها را تا حد زیادی محدود می‌کند. با توجه به اینکه  $MnO_2$  از طریق واکنش اکسایش/کاهش فارادیک سریع سطحی بار را ذخیره می‌کند و کارایی جریان‌دهی الکتروُد  $MnO_2$  به شدت به سرعت انتقال



شکل ۱- شماتیک ساختار کریستالی (الف)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> و (ب)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> [۱۶].

با این حال، چنین مسیر مستقیمی برای سنتز بسیاری از مواد دیگر رایج نیست، بنابراین رویکرد همانندسازی برای انواع مختلفی از مواد مزومتخلخل، مانند کربن [۱۹] و بسیاری از اکسیدهای فلزی توسعه یافته است. برای بزرگ‌تر کردن بیش‌تر سطح، ایجاد ساختار متخلخل و در نتیجه افزایش مکان‌های فعال در معرض یون‌های الکترولیت، سورفکتانت‌هایی مانند سدیم دودسیل بنزن سولفات (SDBS) و ستیل‌تری‌متیل آمونیوم برومید (CTAB) معمولاً به عنوان قالب استفاده می‌شوند [۱۹]. با این حال، اکسیدهای فلزی به دست آمده از این قالب‌ها معمولاً پس از حذف سورفکتانت، پایداری کم و نظم ساختاری ضعیفی از خود نشان می‌دهند. به عنوان یک جایگزین، نانوریخته‌گری یک روش امیدوارکننده برای آماده‌سازی مواد مزومتخلخل با چارچوب منظم فراهم می‌کند [۲۰]. در این مسیر، یک قالب سخت، معمولاً مواد کربنی یا سیلیسی متخلخل، توسط پیش‌سازهای مورد نظر آغشته می‌شود و پس از انجماد و حذف قالب، می‌توان ماده مزومتخلخل مورد نظر را به دست آورد. به طور کلی، ماده به دست آمده مورفولوژی قالب را حفظ می‌کند [۲۱].

مساحت سطح ویژه بالا و ظرفیت خازنی بسیار خوب، انتخاب شد. ماده فعال تهیه شده توسط پراش پرتو ایکس (XRD)، تعیین مساحت سطح ویژه و اندازه تخلخل، میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری مشخصه‌یابی شد. همچنین، عملکرد ذخیره‌سازی انرژی ماده فعال دی‌اکسید منگنز به عنوان ماده الکترودی شبه‌خازنی توسط روش‌های الکتروشیمیایی ارزیابی شد. به علاوه، برای مقایسه، MnO<sub>2</sub> با استفاده از کوپلیمر تری‌بلاک پلارونیک P123 به عنوان قالب نرم و همچنین به عنوان عامل احیاکننده سنتز شد و بررسی‌های ساختاری و الکتروشیمیایی بر روی آن انجام گرفت.

## ۲- روش آزمایش

### ۲-۱- تهیه قالب سخت SBA-15

قالب مزومتخلخل منظم SBA-15 با استفاده از کوپلیمر تری‌بلاک (پلارونیک P123) به عنوان سورفکتانت و تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به عنوان منبع سیلیکا تهیه شد [۲۲]. به طور خلاصه، ۴ گرم از سورفکتانت P123 در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و سپس ۱۲۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۰/۲ مولار اضافه شد و مخلوط به دست آمده به مدت ۵ ساعت در دمای ۴۰°C در ظرف دربسته هم‌زده شد تا پلارونیک P123

در اینجا، SBA-15 مزومتخلخل منظم به عنوان یک قالب سخت سیلیکایی برای تهیه فاز آلفای دی‌اکسید منگنز با



شود.

### ۲-۳- تهیه نانوذرات اکسید منگنز با استفاده از قالب نرم P123 (P123-MnO<sub>2</sub>)

نانوذرات MnO<sub>2</sub> با احیای KMnO<sub>4</sub> توسط پلارونیک P123 در شرایط محیطی تهیه شد [۲۳]. در این روش آماده‌سازی، ۱/۵ گرم از P123 در ۳۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر حل شد و سپس ۰/۵ گرم پرمنگنات پتاسیم به آن اضافه شد و در دمای محیط با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. برای اطمینان از تکمیل واکنش، هم‌زدن به مدت ۶ ساعت ادامه یافت. در ادامه، پودر قهوه‌ای به دست آمده فیلتر شده و با آب مقطر چندین بار شسته شد، سپس با اتانول شسته شد و متعاقباً به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰°C خشک شد. در نهایت، پودر خشک شده به دست آمده در دمای ۳۵۰°C به مدت ۵ ساعت کلسینه گردید تا پودر P123-MnO<sub>2</sub> حاصل شود.

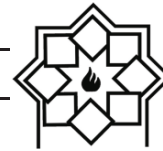
### ۲-۴- مشخصه‌یابی مواد فعال تهیه شده

ساختار فازی مواد فعال تهیه شده بر پایه اکسید منگنز با پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه پراش سنج Philips XPERT MPD با تابش Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) مشخص شد. مورفولوژی محصولات به دست آمده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, MIRA3TESCAN) به دست آمد. همچنین، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, Zeiss EM900) به منظور بررسی دقیق‌تر ساختار مزومتخلخل ماده SBA-MnO<sub>2</sub>، به دست آمد. به منظور بررسی سطح ویژه، قطر، حجم و توزیع اندازه حفرات در ساختار متخلخل مواد تهیه شده از آزمون جذب و واجذب

به طور کامل در حلال حل شود. در ادامه، ۹ گرم TEOS به صورت کم‌کم به محلول به دست آمده اضافه شد و محلول برای ۲۴ ساعت دیگر هم‌زده شد. در مرحله بعد، محتوی ظرف به اتوکلاو منتقل شد و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۰۰°C حرارت‌دهی شد. پس از خنک شدن اتوکلاو، محصول جامد به دست آمده فیلتر شد و سپس توسط آب مقطر و اتانول شستشو داده شد. محصول جامد به دست آمده در دمای ۱۰۰°C برای ۶ ساعت خشک شد و سپس در دمای ۶۰۰°C برای ۶ ساعت کلسینه گردید تا پودر SBA-15 سیلیکایی مزومتخلخل حاصل شود.

### ۲-۲- تهیه نانوذرات اکسید منگنز با استفاده از قالب سخت SBA-15 (SBA-MnO<sub>2</sub>)

MnO<sub>2</sub> مزومتخلخل با استفاده از SBA-15 به عنوان قالب سخت و محلول نیترات منگنز به عنوان منبع منگنز سنتز شد [۱۴]، و سپس قالب سیلیکایی با استفاده از محلول داغ سود ۱ مولار حذف شد. در این روش سنتز، پودر SBA-15 (۰/۲ گرم) در آب دوبار تقطیر (۵ میلی‌لیتر) پراکنده شد و سپس نیترات منگنز (۰/۵ گرم) اضافه شد. محلول در دمای اتاق حداقل به مدت ۴ ساعت به طور مداوم هم‌زده شد. سپس کامپوزیت به دست آمده در دمای ۱۰۰°C به مدت حداقل ۱۲ ساعت خشک شد و در نهایت به مدت ۵ ساعت در دمای ۳۵۰°C کلسینه شد. قالب سیلیکا در کامپوزیت با دو بار شستشو با محلول داغ سود ۱ مولار به مدت ۳۰ دقیقه به دقت حذف شد. MnO<sub>2</sub> مزومتخلخل با فیلتراسیون جمع‌آوری شد و با آب مقطر شسته شد تا pH آب حاصل از فیلتر نزدیک به ۷ شود. سپس محصول در دمای ۱۰۰°C به مدت ۱۲ ساعت خشک شد تا در نهایت پودر SBA-MnO<sub>2</sub> حاصل



### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه‌یابی مواد فعال

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) برای مشخص شدن فاز و ساختار کریستالی مواد فعال تهیه شده مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۲ الگوی پراش اشعه X مواد SBA-MnO<sub>2</sub> و P123-MnO<sub>2</sub> تهیه شده را به همراه الگوی استاندارد فاز آلفای دی‌اکسید منگنز نشان می‌دهد. همان‌طور که در هر دو نمونه دیده می‌شود، پیک‌های تفرق مشخص شده در زاویه‌های ۱۲/۷۰، ۱۷/۹۰، ۲۸/۸۰، ۳۷/۵۵، ۵۰/۰۱ و ۶۰/۳۱ درجه به ترتیب نشان‌دهنده پراش صفحات کریستالی (۱۱۰)، (۲۰۰)، (۳۱۰)، (۲۱۱)، (۴۱۱) و (۵۲۱) هستند که منطبق بر فاز آلفای دی‌اکسید منگنز ( $\alpha\text{-MnO}_2$ ) با شماره کارت (JCPDS card 44-0141) می‌باشد. همچنین، در نمونه SBA-MnO<sub>2</sub>، هیچ پیکی در زاویه ۲۲ درجه مشاهده نمی‌شود، که نشان می‌دهد فرآیند حذف قالب سخت SBA-15 با موفقیت انجام شده است [۲۴]. بر اساس رابطه شرر پهن‌شدگی پیک‌های XRD نشان‌دهنده ابعاد کوچک و نانومتری اندازه بلورک‌ها می‌باشد. بر این اساس، اندازه بلورک‌های دو نمونه سنتز شده با استفاده از رابطه شرر محاسبه شد [۲۴]:

$$d = (0.9 \times \lambda) / (w \times \cos\theta) \quad (1)$$

که در آن  $d$  میانگین اندازه بلورک‌ها است،  $\lambda$  طول موج Cu K $\alpha$  از اشعه ایکس (۰/۱۵۴ نانومتر) است،  $\theta$  زاویه پراش براگ و  $w$  پهنای پیک در نصف شدت پیک به رادیان می‌باشد. طبق محاسبات، اندازه بلورک‌های نمونه SBA-MnO<sub>2</sub> و P123-MnO<sub>2</sub> به ترتیب ۱۸/۱ و ۳۵/۳ نانومتر به دست آمد که نشان می‌دهد نمونه تهیه شده با قالب سخت

نیترژن توسط سیستم BELSORP-mini (ژاپن) در ۷۷ K استفاده شد. مساحت سطح با استفاده از معادله Brunauer-Emmett-Teller (BET) محاسبه شد. همچنین، توزیع اندازه حفرات با روش Barrett-Joyner-Halenda (BJH) محاسبه شد.

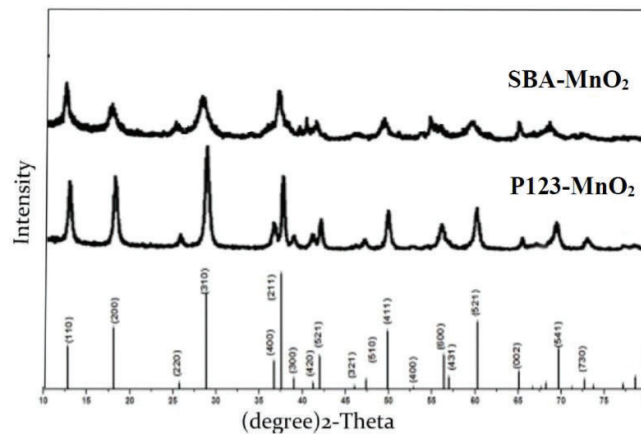
#### ۲-۵- آماده‌سازی الکترودها و بررسی‌های الکتروشیمیایی

جهت بررسی عملکرد الکتروشیمیایی مواد فعال MnO<sub>2</sub> مزومتخلخل تهیه شده، ۷۵ درصد وزنی از ماده فعال، ۱۵ درصد کربن استیلنی به عنوان ماده هادی و ۱۰ درصد PVDF (Polyvinylidene difluoride) به عنوان چسب مخلوط و در حلال NMP (N-methyl-2-Pyrrolidone) پراکنده شدند. دوغاب حاصل به روش فرچه‌زنی بر روی زیرلایه‌های فویل نیکلی به قطر ۱۰ میلی‌متر به عنوان جمع‌کننده جریان پوشش داده شد. پس از تبخیر حلال آلی، الکترودهای حاصل در دمای ۶۰°C برای ۱۲ ساعت خشک شدند. به منظور تعیین میزان ماده فعال در هر الکتروده، وزن هر الکتروده قبل و پس از فرآیند پوشش‌دهی با دقت ۰/۱ میلی‌گرم اندازه‌گیری شدند. همه‌ی آزمون‌های الکتروشیمیایی در سل سه الکترودی Swagelok حاوی الکترولیت ۶ مولار KOH انجام گرفت. قابلیت ذخیره‌سازی انرژی الکترودهای SBA-MnO<sub>2</sub> و P123-MnO<sub>2</sub> با استفاده از آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV) در نرخ روبش ۱۰ تا ۵۰ mV s<sup>-1</sup> و در بازه ۰/۲- تا ۰/۷ ولت نسبت به الکتروده مرجع Ag/AgCl و آزمون‌های شارژ-تخلیه در جریان‌های ثابت مختلف (GCD) از ۱ تا ۱۰ A g<sup>-1</sup> و در بازه پتانسیل ۰ تا ۰/۴ ولت انجام شدند.

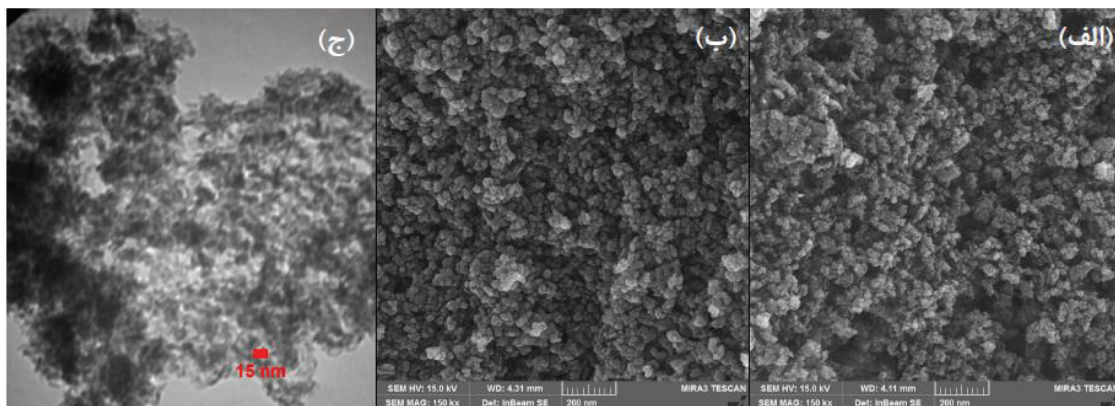


دیگر است که این مورد در تطابق با داده‌های الگوی XRD می‌باشد. به علاوه، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری ساختار متخلخل نمونه SBA-MnO<sub>2</sub> را تایید می‌کنند (شکل ۲ ج)). به طور کلی، ساختارهای متخلخل جهت اهداف ماده فعال الکترودی بسیار مفید هستند، به این دلیل که آن‌ها مسیرهای انتقال یون الکترولیت به سمت ماده فعال را کوتاه‌تر کرده و با تسهیل این جابجایی امکان انجام راحت‌تر فرآیندهای اکسایش کاهش الکتروشیمیایی را فراهم می‌آورند.

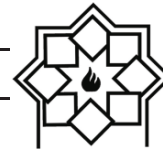
SBA-15 اندازه بلورک‌های کوچک‌تری دارد. شکل ۳ (الف و ب) به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از پودر SBA-MnO<sub>2</sub> بعد از حذف قالب سیلیکایی و پودر P123-MnO<sub>2</sub> را نشان می‌دهد. از تصاویر FESEM به خوبی می‌توان تعداد زیادی نانوذرات کروی شکل را دید که دارای توزیع اندازه نسبتاً یکنواختی بوده و اندازه آن‌ها در هر دو نمونه کمتر از ۵۰ نانومتر می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود که اندازه ذرات نمونه سنتز شده با قالب سخت سیلیکایی کمتر از نمونه



شکل ۲- الگوی XRD نمونه‌های SBA-MnO<sub>2</sub> و P123-MnO<sub>2</sub>.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های (الف) SBA-MnO<sub>2</sub> و (ب) P123-MnO<sub>2</sub>؛ (ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه SBA-MnO<sub>2</sub>.



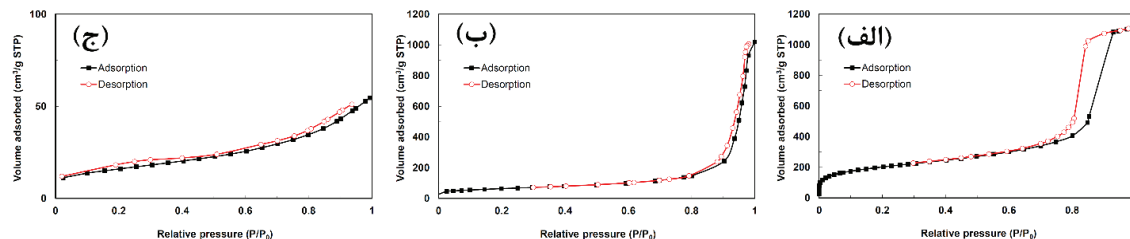
شیمیایی بدون استفاده از قالب ( $17/5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) بسیار بیش‌تر هستند [۱۴]. مساحت سطح ویژه بالا سطح در معرض الکترولیت ماده الکترودی را افزایش داده که سبب افزایش راندمان واکنش‌های الکتروشیمیایی ذخیره بار به دلیل افزایش موقعیت‌های الکترودفعال در سطح الکترود می‌شود.

### ۳-۲- بررسی‌های الکتروشیمیایی

جهت بررسی عملکرد الکتروشیمیایی مواد فعال بر پایه اکسید منگنز مزومتخلخل تهیه شده، آزمون ولتامتری چرخه‌ای بر روی الکترودهای تهیه شده در محلول ۶ مولار KOH انجام شدند. شکل ۵ (الف) منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای نانوذرات SBA-MnO<sub>2</sub> و P123-MnO<sub>2</sub> را در نرخ روبش  $10 \text{ mV S}^{-1}$  نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که این آزمون جهت بررسی مکانیسم ذخیره‌سازی انرژی، تشخیص پنجره پتانسیل فعالیت الکتروشیمیایی مواد الکترودی و همچنین مقایسه کیفی ظرفیت ذخیره‌سازی بار الکتریکی در دو ماده فعال انجام شده است. همان‌طور که در منحنی‌های CV دیده می‌شود، اهر دو الکترود دارای یک پیک اکسایشی و یک پیک کاهش می‌باشند که نشان‌دهنده این است که ظرفیت خازنی از واکنش‌های فارادیک به دست می‌آیند که مشخصه‌ی الکترودهای شبه‌خازنی می‌باشد.

در نتیجه، افزایش ظرفیت ویژه به دلیل استفاده الکتروشیمیایی بیشتر از ماده فعال و بهبود قابلیت جریان‌دهی الکترود به دلیل کاهش مقاومت نفوذی در ساختار الکترود مورد انتظار است.

به منظور بررسی دقیق‌تر ساختار متخلخل قالب سخت SBA-15 و نمونه‌های اکسید منگنز تهیه شده و محاسبه سطح ویژه نانوذرات و توزیع اندازه تخلخل‌ها در آن‌ها، اندازه‌گیری‌های جذب/ واجذب گاز نیتروژن در دمای ثابت ۷۷ K بر روی نمونه‌ها پس از ۳ ساعت حرارت‌دهی در دمای  $120^\circ\text{C}$  به منظور گاززدایی انجام شد. شکل ۴ (الف-ج) به ترتیب منحنی‌های هم‌دمای جذب/ واجذب نیتروژن برای نمونه‌های SBA-15، SBA-MnO<sub>2</sub> و P123-MnO<sub>2</sub> را نشان می‌دهد. مطابق شکل، منحنی‌های مشاهده شده طبق طبقه‌بندی IUPAC، مطابق با منحنی هم‌دمای نوع چهار با حلقه هیستریزس نوع H3 می‌باشد که نشان‌دهنده ساختار مزومتخلخل ماده  $\alpha\text{-MnO}_2$  برای هر سه نمونه به دست آمده است، به خاطر اینکه منحنی‌های هم‌دمای نوع چهار با تراکم مویرگی در مزومتخلخل‌ها متناسب هستند [۱۴]. همچنین با توجه به نمودار هم‌دما و با استفاده از روش BET مساحت سطح ویژه نمونه‌های SBA-15، SBA-MnO<sub>2</sub> و P123-MnO<sub>2</sub> به ترتیب برابر  $712/5$ ،  $228/4$  و  $55/8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  می‌باشد که نسبت به نمونه‌های سنتز شده به روش



شکل ۴- منحنی‌های هم‌دمای جذب/ واجذب نیتروژن نمونه‌های (الف) SBA-15، (ب) SBA-MnO<sub>2</sub> و (ج) P123-MnO<sub>2</sub>.



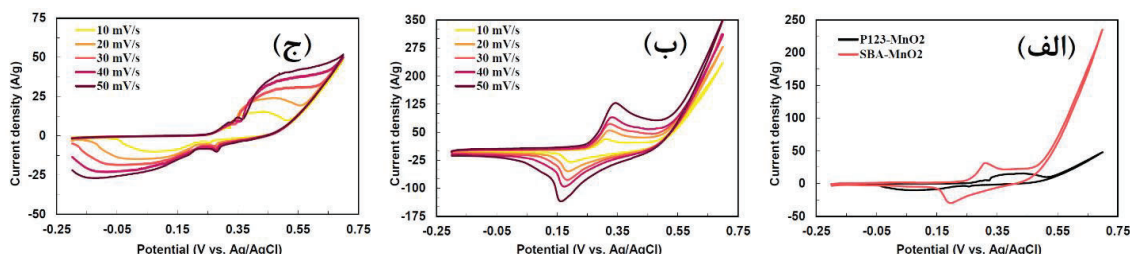
انتقال یون و الکترون را به سمت ماده فعال تسهیل کرده و سبب افزایش سینتیک انجام فرآیندهای الکتروشیمیایی و در نتیجه بهبود برگشت پذیری آن می شود. وجود پیک پهن و قوی اکسایشی به اکسایش ماده فعال  $MnO_2$  به  $MnOOH$  طبق واکنش زیر مربوط می شود [۲۵]:



همچنین، در روبش برعکس یعنی در جهت کاتدی، پیک کاهشی به علت انجام واکنش بالا در جهت عکس می باشد. به منظور محاسبه دقیق ظرفیت ویژه، آزمون شارژ/تخلیه جریان ثابت در چگالی جریان های ۱ تا ۱۰ A/g در بازه پتانسیل ۰/۱- تا ۰/۵ ولت (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl) انجام شد که نتایج به دست آمده در شکل ۶ (الف و ب) نشان داده شده اند. مشاهده می شود که در هر دو نمونه هر دو نمودار شارژ و تخلیه دارای ناحیه ولتاژ پایا هستند که منطبق بر پیک های اکسایشی و کاهشی رویت شده در منحنی های ولتامتری چرخه ای هستند. این نواحی ولتاژ پایا مشخصه الکترودهای شبه خازنی بوده و نشان از انجام واکنش های فارادیک الکتروشیمیایی دارند. مقدار کمی ظرفیت ویژه برای الکترودهای مزومتخلخل بر پایه  $\alpha-MnO_2$  در چگالی جریان های تخلیه مختلف با استفاده از رابطه زیر محاسبه شده است [۲]:

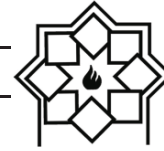
$$Cs = (I \cdot \Delta t) / (m \cdot \Delta V) \quad (۶)$$

همچنین به وضوح مشاهده می شود که الکتروود SBA- $MnO_2$  دارای مساحت زیر نمودار بیش تری نسبت به الکتروود P123- $MnO_2$  است که نشان دهنده ظرفیت ویژه بیشتر الکتروود اکسید منگنز سنتز شده به کمک قالب سخت سیلیکایی است. به علاوه، مطابق شکل ۵ (الف) فاصله قله های پیک های اکسایش و کاهش در نمونه SBA- $MnO_2$  کم تر از فاصله پیک ها در نمونه P123- $MnO_2$  است که نشان دهنده برگشت پذیری بهتر در نمونه سنتز شده با قالب سیلیکایی است. شکل ۵ (ب و ج) به ترتیب منحنی های CV نمونه های SBA- $MnO_2$  و P123- $MnO_2$  را نرخ روبش های مختلف از ۱۰ تا  $50 \text{ mV s}^{-1}$  نشان می دهد. مشاهده می شود که حتی با افزایش ۱۰ برابری در نرخ روبش پتانسیل، اختلاف قابل توجهی در مقادیر ولتاژ پیک های اکسایش و کاهش در نمونه SBA- $MnO_2$  ایجاد نشده است که این گواه بر برگشت پذیری خوب فرآیندهای الکتروشیمیایی در الکتروود تهیه شده است. این در حالی است که با افزایش نرخ روبش پتانسیل، پیک های اکسایش و کاهش در نمونه P123- $MnO_2$  از یکدیگر فاصله می گیرند که نشان دهنده برگشت پذیری ضعیف تر در نمونه سنتز شده با قالب نرم P123 است. برگشت پذیری خوب الکتروود SBA- $MnO_2$  می تواند به ساختار مزومتخلخل ماده فعال با مساحت سطح ویژه بالا نسبت داده شود که این ویژگی ها



شکل ۵- (الف) منحنی CV الکترودهای SBA- $MnO_2$  و P123- $MnO_2$  در نرخ  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ; (ب و ج) منحنی های CV الکترودهای (ب) SBA- $MnO_2$  و (ج) P123- $MnO_2$  در نرخ های روبش پتانسیل مختلف.



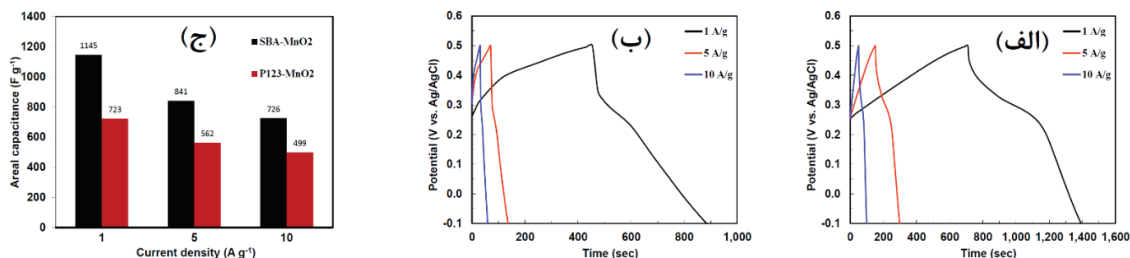


متخلخل و مساحت سطح ویژه بالای آن نسبت داده می‌شود.

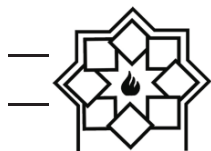
#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش اکسید منگنز مزومتخلخل با کمک قالب سخت سیلیکایی SBA-15 ( $\text{SBA-MnO}_2$ ) تهیه شد و بررسی‌های فازی، ریزساختاری و الکتروشیمیایی بر روی آن انجام گرفت. همچنین، برای مقایسه، اکسید منگنز مزومتخلخل با استفاده از قالب نرم P123 ( $\text{P123-MnO}_2$ ) تهیه شد. نتایج نشان‌دهنده تشکیل فاز آلفای اکسید منگنز با مورفولوژی شبه کروی نانومتری و ساختاری مزومتخلخل است که سطح ویژه بالایی را جهت انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی ذخیره‌سازی بار الکتریکی در دسترس قرار می‌دهد. به علاوه، ارزیابی‌های الکتروشیمیایی نشان‌دهنده ظرفیت ویژه بالا با قابلیت نرخ جریان‌دهی خوب و برگشت‌پذیری قابل قبول می‌باشند، به طوری که ظرفیت ویژه  $1145 \text{ F g}^{-1}$  در نرخ جریان  $1 \text{ A g}^{-1}$  و ابقای ظرفیت  $63/4\%$  درصد با افزایش  $10$  برابری نرخ جریان تخلیه برای ماده  $\text{SBA-MnO}_2$  حاصل شد که همگی بهتر از نمونه  $\text{P123-MnO}_2$  می‌باشند. از این رو، ماده  $\alpha\text{-MnO}_2$  مزومتخلخل تهیه شده با قالب سخت سیلیکایی SBA-15 به عنوان یک ماده امیدبخش شبه‌خازنی مطرح خواهد بود.

که در آن  $I$  جریان ثابت به آمپر،  $t$  زمان تخلیه به ثانیه،  $\Delta V$  پتانسیل تخلیه به ولت و  $m$  جرم ماده فعال موجود در الکتروده میلی‌گرم می‌باشد. مقادیر ظرفیت ویژه محاسبه شده برای الکترودهای  $\text{SBA-MnO}_2$  و  $\text{P123-MnO}_2$  در شکل ۶ (ج) نشان داده شده‌اند. مشاهده می‌شود که الکتروده تهیه شده با قالب سخت SBA-15 دارای ظرفیت بیش‌تری نسبت به الکتروده تهیه شده با قالب نرم P123 در همه جریان‌ها می‌باشد. ظرفیت‌های ویژه به دست آمده برای الکتروده  $\text{SBA-MnO}_2$  ظرفیت‌های بسیار خوبی برای الکتروده اکسید منگنز می‌باشند که این به دلیل سطح ویژه بسیار بالا، ساختار متخلخل و اندازه نانومتری ذرات اکسید منگنز می‌باشد که دسترس‌پذیری خوبی برای الکترون‌ها و یون‌های الکترولیت فراهم می‌آورد که سبب افزایش استفاده مفید الکتروشیمیایی از ماده فعال می‌شود. به طور خلاصه، ظرفیت‌های به دست آمده برای هر دو الکتروده از الکترودهای اکسید منگنز تهیه شده بدون قالب بسیار بیش‌تر هستند ( $260 \text{ F g}^{-1}$  در نرخ جریان  $1 \text{ A g}^{-1}$ ،  $10/3 \text{ A g}^{-1}$  در نرخ جریان  $5 \text{ A g}^{-1}$  و  $290 \text{ F g}^{-1}$  در نرخ جریان  $10 \text{ A g}^{-1}$ ). همچنین، نرخ جریان‌دهی ماده الکترودهی  $\text{SBA-MnO}_2$  برابر با ابقای ظرفیت  $63/4\%$  درصد با افزایش ده برابری چگالی جریان می‌باشد که مقدار قابل قبولی می‌باشد. این ویژگی نیز به دلیل مسیر کوتاه نفوذ یون‌ها و الکترون‌ها به سمت ماده فعال است که خود به اندازه نانومتری ذرات و ساختار



شکل ۶- منحنی‌های شارژ-تخلیه در جریان‌های ثابت مختلف برای الکتروده (الف)  $\text{SBA-MnO}_2$  و (ب)  $\text{P123-MnO}_2$ ؛ (ج) ظرفیت‌های ویژه محاسبه شده برای الکترودهای اکسید منگنز.



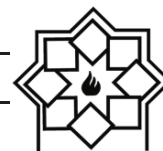
- Enhanced electrochemical performance of monoclinic  $\text{WO}_3$  thin film with redox additive aqueous electrolyte, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 483 (1), 261-267.
- [8]. Dubal D.P., Gund G.S., Lokhande C.D., Holze R., CuO cauliflowers for supercapacitor application: Novel potentiodynamic deposition, *Materials Research Bulletin*, 2013, 48 (2) 923-928.
- [9]. Zhang Y., Hu Z., An Y., Guo B., An N., Liang Y., Wu H., High-performance symmetric supercapacitor based on manganese oxyhydroxide nanosheets on carbon cloth as binder-free electrodes, *Journal of Power Sources*, 2016, 311 (1), 121-129.
- [10]. Huang M., Li F., Dong F., Zhang Y.X., Zhang L.L.,  $\text{MnO}_2$ -based nanostructures for high-performance supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3 (43), 21380-21423.
- [11]. Cheng Y., Lu S., Zhang H., Varanasi C.V., Liu J., Synergistic effects from graphene and carbon nanotubes enable flexible and robust electrodes for high-performance supercapacitors, *Nano Letter*, 2012, 12 (8) 4206-4211.
- [12]. Wei W., Cui X., Chen W., Ivey D.G., Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes, *Chemical Society Reviews*, 2011, 40 (3), 1697-1721.
- [13]. Zhang L.L., Zhou R., Zhao X.S., Graphene-based materials as supercapacitor electrodes, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20 (29), 5983-5992.
- [14]. Zhang J., Zhuang T., Liu S., Zhang G.C., Huo K., Catalytic ozonation of phenol enhanced by mesoporous  $\text{MnO}_2$  prepared through nanocasting method with SBA-15 as template, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8 (4), 103967.
- [15]. Devaraj S., Munichandraiah N., Effect of crystallographic structure of  $\text{MnO}_2$  on its electrochemical capacitance properties,

## سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از خانم مهندس صارمی به جهت همکاری در انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی کمال تشکر را دارند.

## مراجع

- [1]. Li Y., Xu Z., Wang D., Zhao J., Zhang H., Snowflake-like core-shell a- $\text{MnO}_2$ @d- $\text{MnO}_2$  for high performance asymmetric supercapacitor, *Electrochimica Acta*, 2017, 251 (1), 344-354.
- [2]. Chodankar N.R., Dubal D.P., Ji S.H., Kim D.H., Highly efficient and stable negative electrode for asymmetric supercapacitors based on graphene/ $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  nanocomposite hybrid material, *Electrochimica Acta*, 2019, 295 (1) 195-203.
- [3]. Rawool C.R., Punde N.S., Rajpurohit A.S., Karna S.P., Srivastava A.K., High energy density supercapacitive material based on a ternary hybrid nanocomposite of cobalt hexacyanoferrate/carbon nanofibers/polypyrrole, *Electrochimica Acta*, 2018, 268 (1), 411-423.
- [4]. Liu Z., Zhang H., Yang Q., Chen Y., Graphene/ $\text{V}_2\text{O}_5$  hybrid electrode for an asymmetric supercapacitor with high energy density in an organic electrolyte, *Electrochimica Acta*, 2018, 287 (1), 149-157.
- [5]. Zhang G., Chen Y., Huang K., Chen Y., Guo H., CMK-3/ $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  nanostructures for high performance asymmetric supercapacitors, *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 220 (1) 270-277.
- [6]. Zhao B., Zhuang H., Fang T., Jiao Z., Liu R., Ling X., Lu B., Jiang Y., Self-assembly of NiO/graphene with three-dimension hierarchical structure as high performance electrode material for supercapacitors, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 597 (1) 291-298.
- [7]. Shinde P.A., Lokhande V.C., Chodankar N.R., Ji T., Kim J.H., Lokhande C.D.,



- supercapacitor studies, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 143 (8), 206–214.
- [24]. Liu F., Yu J., Tu G., Qu L., Xiao J., Liu Y., Wang L., Lei J., Zhang J., Carbon nitride coupled Ti-SBA15 catalyst for visible-light-driven photocatalytic reduction of Cr (VI) and the synergistic oxidation of phenol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 201 (1) 1–11.
- [25]. Liu K.Y., Ying Z., Wei Z., He Z., Geng S., Charge-discharge process of MnO<sub>2</sub> supercapacitor, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17 (3), 649-653.
- [26]. Wang C., Li F., Wang Y., Qu H., Yi X., Lu Y., Qiu Y., Zou Z., Yu B., Luo Y., Facile synthesis of nanographene sheet hybrid  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotube and nanoparticle as high performance electrode materials for supercapacitor, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 634 (17), 12–18.
- The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112 (11) 4406-4417.
- [16]. Liu B., Sun Y., Liu L., Xu S., Yan X., Advances in Manganese-Based Oxides Cathodic Electrocatalysts for Li–Air Batteries, *Advanced Functional Materials*, 2018, 28 (15), 1704973.
- [17]. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, 1992, 359 (6397) 710-712.
- [18]. Sheng Q.R., Yuan S., Zhang J.L., Chen F., Synthesis of mesoporous Titania with high photocatalytic activity by nanocrystalline particle assembly, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 87 (3), 177-184.
- [19]. Che S.N., Garcia-Bennett A.E., Liu X.Y., Hodgkins R.P., Wright P.A., Zhao D.Y., Terasaki O., Tatsumi T., Synthesis of large-pore Ia(3)over-bard mesoporous silica and its tubelike carbon replica, *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42 (33), 3930-3934.
- [20]. Tian B.Z., Liu X., Yang H., Xie S., Yu C., Tu B., Zhao D., General Synthesis of Ordered Crystallized Metal Oxide Nanoarrays Replicated by Microwave-Digested Mesoporous Silica, *Advanced Materials*, 2003, 15 (16), 1370-1374.
- [21]. Chen H., Dong X., Shi J., Zhao J., Hua Z., Gao J., Ruan M., Yan D., Templated synthesis of hierarchically porous manganese oxide with a crystalline nanorod framework and its high electrochemical performance, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17 (9), 855-860.
- [22]. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science*, 1998, 279 (5350) 548-552.
- [23]. Nayak P.K., Munichandraiah N., Mesoporous MnO<sub>2</sub> synthesized by using a tri-block copolymer for electrochemical

## **Synthesis and Characterization of Mesoporous $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Nanoparticles Using SBA-15 Hard Template and P123 Soft Template and their Pseudocapacitive Performance**

Mahdi Kazazi\*, Mohsen Farahani, Babak Mazinani

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Iran

\* m\_kazazi@malayeru.ac.ir (M. Kazazi)

**Abstract:** Mesoporous manganese oxide nanoparticles were prepared using SBA-15 hard silica template (SBA-MnO<sub>2</sub>) and were investigated as electrode material for electrochemical pseudocapacitors. Also, for comparison, mesoporous manganese oxide nanoparticles were prepared using pluronic P123 copolymer as a soft template (P123-MnO<sub>2</sub>). Structural and morphological characterizations of the prepared manganese oxide nanostructured materials were conducted using X-ray diffraction (XRD), nitrogen absorption/desorption test, scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). In addition, electrochemical investigations of the electrode materials were performed using cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge (GCD) examinations. The results showed that the SBA-MnO<sub>2</sub> active material has a higher specific capacitance (1200 F g<sup>-1</sup> in a current density of 1 A g<sup>-1</sup>) than the P123-MnO<sub>2</sub> material (1200 F g<sup>-1</sup> in a current density of 1 A g<sup>-1</sup>) due to its higher specific surface area and more porous structure. Therefore, the mesoporous SBA-MnO<sub>2</sub> active material can be introduced as a potential electrode material for high-performance electrochemical capacitors.

**Keywords:** Electrochemical capacitors, MnO<sub>2</sub>, Mesoporous, SBA-15, P123.