



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

<https://jmme.um.ac.ir>



Iron&Steel
Society of Iran

Investigation of the Hybrid Electrolyte 12 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -ACN for Use in Zinc-Ion Batteries

Research Article

Farzad Soleymani¹

DOI: [10.22067/jmme.2025.92130.1187](https://doi.org/10.22067/jmme.2025.92130.1187)

1- Introduction

In response to global efforts to mitigate greenhouse gas emissions and combat climate change, countries are increasingly adopting renewable energy technologies such as solar and wind power, along with electric vehicles that rely on energy storage systems. This has led to a significant rise in demand for rechargeable batteries, with current research focused on reducing battery size, extending cycle life, ensuring safety, and lowering costs. Lithium-ion batteries are widely used due to their high energy density and chemical stability, but issues related to cost, resource limitations, and safety concerns have prompted the exploration of alternative options.

Among these, multivalent ion-based batteries, particularly zinc-ion batteries, have garnered attention due to the abundance and low cost of zinc, along with environmentally friendly and inexpensive electrolytes. The performance of zinc-ion batteries is heavily influenced by the electrolyte type, which can be aqueous or non-aqueous, each with its advantages and limitations. Recent innovations include “saltwater” electrolytes, hybrid electrolytes, and the use of various solvents like ethylene glycol and acetonitrile, aiming to improve electrochemical stability, ionic conductivity, and safety. Additionally, additives and electrode modifications are being explored to optimize zinc deposition, prevent unwanted reactions, and enhance overall battery performance.

2- Experimental

The $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}/\text{ACN}$ mixtures are not fully soluble at all ratios, and increasing the ACN content above 20 wt% causes the solution to become cloudy or biphasic. Therefore, in this study, six aqueous/organic electrolytes were prepared by dissolving 12 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at different ACN wt% (0, 3, 7, 10, 14, 17, and 20). All solutions were stirred for 5 hours to ensure homogeneity.

For the synthesis of the CuHCF electrode, a co-precipitation method was used. First, 0.65 g of copper nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) was dissolved in 27 mL of water, and

separately, 0.45 g of potassium hexacyanoferrate ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) was also dissolved in 27 mL of water. After stirring both solutions at room temperature, they were simultaneously added to 100 mL of deionized water at a rate of 1.0 mL/min. The resulting brown precipitate was filtered, washed with water, and dried at room temperature for 48 hours.

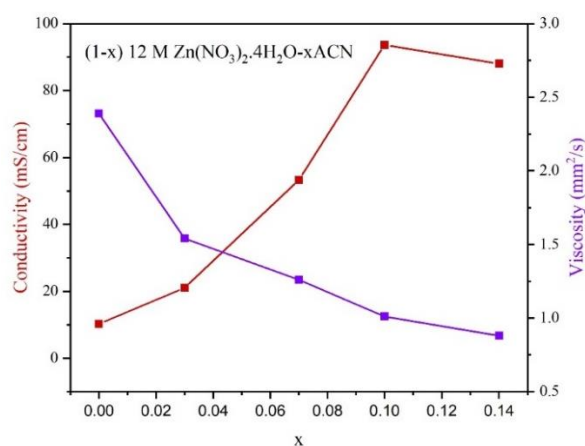


Fig. 1. Changes in viscosity and electrical conductivity as a function of acetonitrile weight percentage.

3- Results and Discussion

Given the crucial role of acetonitrile concentration in determining the electrical conductivity of the hybrid electrolyte, conductivity tests were performed on nonflammable samples, as shown in Fig. 1. Results showed that adding acetonitrile increased conductivity, reaching maximum 6.93 mS/cm at 10 wt%. Beyond this concentration, conductivity declined, likely due to phase paration or a reduced number of effective ions, as will be further discussed based on Raman spectroscopy results.

* Manuscript received: 2025 February 10, Revised 2025 April 7, Accepted 2025 August 29.

¹ Assistant professor, Department of Metallurgy Engineering, Payame Noor University, Tehran, Iran.

Email: F.soleymani52@pnu.ac.ir

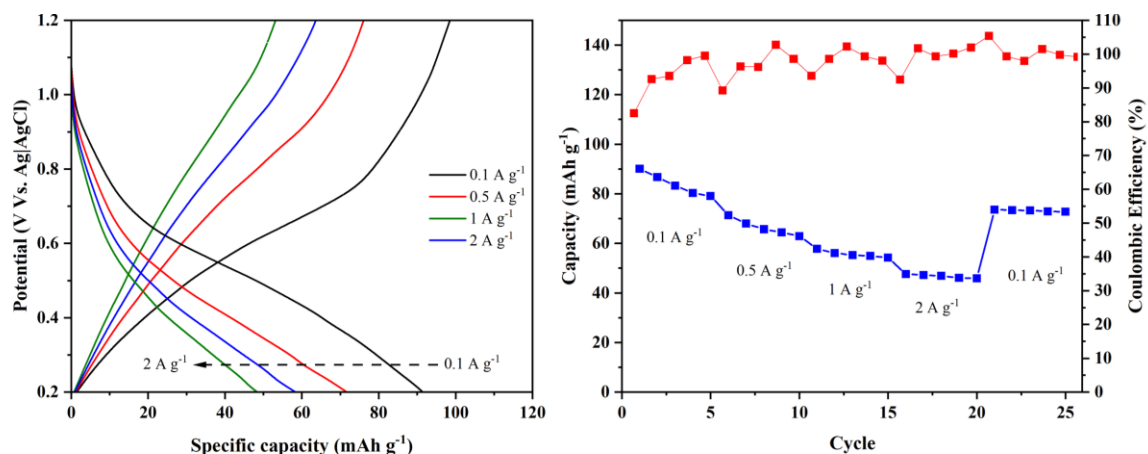


Fig. 3. (a) Rate capability plot and (b) corresponding charge–discharge profiles for the CuHCF cathode in the 0.9 12 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -0.1ACN hybrid electrolyte.

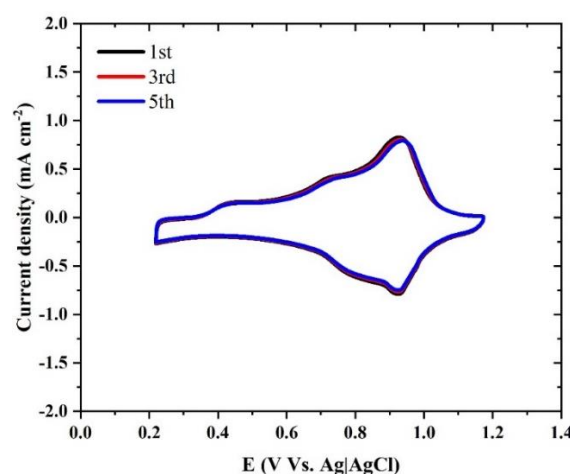


Fig. 2. Cyclic voltammetry (CV) curve of the copper hexacyanoferrate (CuHCF) cathode in the 0.9 12 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -0.1ACN hybrid electrolyte.

Figure 2 displays the cyclic voltammetry (CV) curves for the CuHCF cathode in the 0.9 12 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -0.1ACN hybrid electrolyte for the first, third, and fifth cycles. The tests, performed between 0.2 V and 1.2 V (vs. Ag/AgCl) at a scan rate of 1 mV/s, showed highly consistent cycle profiles and peak positions, indicating excellent cycling stability. The CV also reveals symmetric redox peaks at approximately 0.85 V (cathodic) and 0.89 V (anodic), confirming good electrochemical stability and reversibility for the CuHCF electrode in this electrolyte.

To evaluate rate capability, charge/discharge tests were conducted for the CuHCF electrode in the same electrolyte at current rates from 0.1 to 2 A/g, with results shown in Figure 3. The battery's capacity decreased from 91 mAh/g to 48 mAh/g as the charge rate increased twentyfold, but recovered to 73 mAh/g when the rate returned to 0.1 A/g, maintaining about 80% of its original capacity. This demonstrates excellent rate performance and capacity retention, as illustrated in the corresponding charge–discharge profiles.

4-Conclusion

In this study, the hybrid aqueous/non-aqueous electrolyte (1-x) 12 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -xACN was investigated for zinc-ion batteries. Electrolytes with various acetonitrile

concentrations ranging from 3 wt% to 18 wt% were prepared. Flammability tests revealed that increasing the acetonitrile content above 14 wt% significantly increased electrolyte flammability. Characterization tests identified the optimal, nonflammable electrolyte as the one containing 10 wt% acetonitrile, which exhibited an electrical conductivity of 6.93 mS/cm, a viscosity of 0.98 mm²/s, and an improved solvation structure. The electrochemical performance of this electrolyte was then evaluated using a CuHCF electrode. The results for the 0.9 12 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -0.1ACN electrolyte showed outstanding rate capability, desirable charge–discharge performance with more than 80% capacity retention, high cycling stability with an initial capacity of 91 mAh/g, and enhanced reaction kinetics. Furthermore, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements indicated that the zinc ion (Zn^{2+}) diffusion coefficient in the hybrid electrolyte was nearly 20 times higher than in the aqueous electrolyte.



بررسی الکترولیت هیبریدی 12 M Zn(NO₃)₂·4H₂O-ACN برای استفاده در باتری روی - یون *

مقاله پژوهشی

فرزاد سلیمانی^(۱)

DOI: 10.22067/jmme.2025.92130.1187

چکیده الکترولیت‌های «آب در نمک» به دلیل پنجره پایداری الکتروشیمیایی گسترده، گامی مهم در پیشرفت باتری‌ها و ابرخازن‌های آبی به شمار می‌آیند. با این حال، کارایی این الکترولیت‌ها به دلیل سینتیک پایین نفوذ یون‌های فلزی مانند لیتیم یا روی بسیار محدود شده است. برای حل این چالش، می‌توان با اضافه کردن یک کمک‌حلال آلی به الکترولیت آبی، یک الکترولیت هیبریدی آب/ غیر آبی تولید کرد. این رویکرد باعث افزایش سرعت نفوذ یون‌های فلزی و غلبه بر مشکلات سینتیکی آن‌ها می‌شود. در این پژوهش، ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی سیستم الکترولیت هیبریدی 12 M Zn(NO₃)₂·4H₂O-xACN (1-x) بررسی شد. نتایج نشان داد که افزودن ۱۰ درصد وزنی استونیتریل به الکترولیت آبی 12 M Zn(NO₃)₂·4H₂O، ساختار حل‌شوندگی را بهبود می‌بخشد، پیوندهای O-H را محدود می‌کند، تعداد پیوندهای Free O-H را کاهش می‌دهد و یون Zn²⁺ را به شدت هیدراته می‌کند. این تغییرات منجر به افزایش رسانایی الکتریکی شده است. آزمون‌های الکتروشیمیایی با استفاده از الکتروکد شناخته شده CuHCF انجام گرفت. این ارزیابی‌ها نشان دهنده بازگشت‌پذیری بالا با ظرفیت اولیه 91 mAh/g و حفظ بیش از ۹۰٪ ظرفیت پس از ۱۰۰ چرخه بود. بررسی‌های قابلیت نرخ‌پذیری نیز بهبود چشمگیر در سینتیک واکنش‌ها و حفظ ظرفیت ۸۰٪ پس از افزایش ۲۰ برابری نرخ شارژ را در الکترولیت‌های حاوی ۱۰ درصد وزنی استونیتریل نشان داد. علاوه بر این، اندازه‌گیری‌های امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) حاکی از افزایش ۲۰ برابری ضریب نفوذ یون Zn²⁺ در مقایسه با الکترولیت آبی بود.

واژه‌های کلیدی باتری روی - یون، الکترولیت هیبریدی، ساختار حل‌شوندگی، سینتیک واکنش الکتروشیمیایی.

Investigation of the Hybrid Electrolyte 12 M Zn(NO₃)₂·4H₂O-ACN for Use in Zinc-Ion Batteries

Farzad Soleymani

Abstract "Water-in-salt" electrolytes, with their wide electrochemical stability window, are a significant advancement in aqueous batteries and supercapacitors. However, their efficiency is often hindered by the slow diffusion kinetics of metal ions like lithium or zinc. To overcome this limitation, a hybrid aqueous/non-aqueous electrolyte can be formed by introducing an organic co-solvent into the aqueous solution. This approach accelerates the diffusion of metal ions and resolves kinetic challenges. In this study, the physicochemical characteristics of the hybrid electrolyte system (1-x) 12 M Zn(NO₃)₂·4H₂O-xACN were examined. The addition of 10 wt% acetonitrile to the aqueous 12 M Zn(NO₃)₂·4H₂O improved the solvation structure, restricted O-H bonding, reduced the number of free O-H bonds, and strongly hydrated Zn²⁺ ions, leading to enhanced electrical conductivity. Electrochemical tests with CuHCF electrodes showed high reversibility, an initial capacity of 91 mAh/g, and over 90% capacity retention after 100 cycles. Rate capability analysis revealed significant kinetic improvements, with 80% capacity retention even after a 20-fold charge rate increase in the presence of 10 wt% acetonitrile. Furthermore, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) confirmed a 20-fold increase in the Zn²⁺ ion diffusion coefficient compared to the aqueous electrolyte.

Keywords Zinc-Ion Battery, Hybrid Electrolyte, Solvation Structure, Electrochemical Reaction Kineti.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۳/۱۱/۲۲ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۷/۷ می‌باشد.

Email: F.soleymani52@pnu.ac.ir

(۱) نویسنده مسئول، استادیار، دانشکده مهندسی متالورژی، دانشگاه پیام نور، تهران.

مقدمه

کشورهای جهان با هدف کاهش اثرات گازهای گلخانه‌ای بر تغییرات اقلیمی، به بهره‌گیری از فناوری‌هایی همچون انرژی خورشیدی و بادی و خودروهای الکتریکی با استفاده از تجهیزات ذخیره‌سازی انرژی روی آورده‌اند. این رویکرد باعث افزایش چشمگیر تقاضا برای باتری‌های قابل شارژ شده است. هرچند پیشرفت‌های اخیر بر بهبود عملکرد این باتری‌ها متمرکز بوده است، اهداف اصلی پژوهشگران شامل کاهش ابعاد باتری، افزایش طول عمر چرخه‌ای، اطمینان از ایمنی و کاهش هزینه‌ها همچنان ثابت است [1].

باتری‌های لیتیوم - یونی به دلیل چگالی انرژی بالا و پایداری شیمیایی، در بسیاری از وسایل از گوشی‌های هوشمند گرفته تا خودروها به کار می‌روند. با این وجود، به خاطر هزینه زیاد، محدودیت منابع لیتیوم و برخی نگرانی‌های ایمنی، پژوهشگران به دنبال گزینه‌های جایگزین هستند [2]. در این میان، باتری‌های مبتنی بر یون‌های چند ظرفیتی به ویژه باتری‌های روی - یونی توجه بیشتری جلب کرده‌اند. این باتری‌ها به دلیل فراوانی و هزینه پایین روی نسبت به لیتیوم و استفاده از الکترولیت‌های ارزان و غیر سمی، گزینه مناسبی برای ذخیره‌سازی انرژی در مقیاس بزرگ به نظر می‌رسند. با این حال، بهره‌برداری کامل از ظرفیت و کاربردپذیری این نوع باتری‌ها همچنان نیازمند بررسی‌های بیشتری است [3,4].

از میان اجزای باتری، انتخاب الکترولیت تأثیر زیادی بر عملکرد باتری‌های روی - یونی دارد، اما سایر عوامل نیز بر عملکرد این باتری‌ها مؤثرند. به طور کلی، الکترولیت‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند: آبی و غیر آبی (که شامل الکترولیت‌های آلی و مایعات یونی است). الکترولیت‌های غیر آبی با اینکه پایداری الکتروشیمیایی بیشتری را فراهم می‌کنند، ولی از نظر ایمنی چالش‌هایی مانند اشتعال‌پذیری، سمیت و ناپایداری دارند. در مقابل، الکترولیت‌های آبی گزینه‌ای ایمن‌تر و سازگار با محیط زیست با رسانایی بهتر هستند. با این حال، این الکترولیت‌ها نیز محدودیت‌هایی مانند پنجره پایداری الکتروشیمیایی پایین (حدود $1/23\text{ V}$) دارند که این محدودیت، میزان انرژی ذخیره‌شده را کاهش می‌دهد و مانعی برای افزایش چگالی انرژی به شمار می‌آید [3,5].

نوآوری‌های اخیر در تلاشند تا بر این محدودیت‌ها فائق آیند؛ به عنوان مثال، سو و همکارانش [6] الکترولیت‌های «آب

در نمک» را معرفی کردند که در آن غلظت نمک بیشتر از حلال است؛ این حالت موجب کاهش فعالیت آب و گسترش پنجره پایداری الکتروشیمیایی می‌شود. برای نمونه، یک الکترولیت آبی حاوی 21 M LiTFSI پنجره پایداری الکتروشیمیایی وسیع نزدیک به 3 V را از خود نشان می‌دهد. همچنین، کاهش محتوای آب در الکترولیت‌های آب در نمک به عنوان روشی مؤثر برای کاهش فعالیت مولکول‌های آب و افزایش پنجره پایداری الکتروشیمیایی مطرح شده است [7]. با این حال، هزینه بالای نمک‌های روی و کمبود دسترسی به آن‌ها، به همراه سینتیک پایین انتقال یون‌ها در این الکترولیت‌ها، مانع استفاده گسترده از آن‌ها شده است.

در سال‌های اخیر، الکترولیت‌های هیبریدی، که ترکیبی از اجزای آبی و آلی هستند، به عنوان یک راه‌حل امیدوار کننده مطرح شده‌اند. با افزودن یک حلال آلی، این الکترولیت‌ها می‌توانند باعث افزایش هدایت یونی، کاهش ویسکوزیته و افزایش پنجره پایداری الکتروشیمیایی شوند؛ این عوامل به نوبه خود موجب بهبود عملکرد باتری‌ها می‌شود [8]. به عنوان مثال، حلال‌های آلی دی‌متیل سولفوکساید (DMSO) به عنوان حلال‌های کمکی گزارش شده‌اند [9-11] تا ویژگی‌های الکترولیت‌ها را بهبود بخشند و دامنه دمای قابل استفاده آن‌ها را بیشتر گسترش دهند. علاوه بر این، برخی از محققان روی الکترولیت‌های با غلظت بالا [12,13] و الکترولیت‌های هیدروژلی [14-16] تمرکز داشته‌اند. همچنین حلال‌های پروتیک با گروه‌های هیدروکسیل نیز می‌توانند به الکترولیت آبی اضافه شوند تا تعامل پیوند هیدروژنی مولکول‌های آب را تنظیم کند. در این راستا، اتیلن گلیکول (EG) که در هر مولکول دارای دو گروه هیدروکسیل است، به عنوان یک حلال کمکی برای الکترولیت هیبریدی استفاده شده است. EG دارای مزایایی از جمله هزینه پایین، فراریت کم، نقطه اشتعال بالا و قابلیت انحلال عالی برای یون‌های روی (Zn) نیز می‌باشد [10].

برخی پلیمرها و مولکول‌های آلی می‌توانند بر سطح آند روی جذب شوند تا جریان الکتروود را یکنواخت کنند و در نتیجه رسوب روی را منظم‌تر سازند [17-20]. علاوه بر این، افزودنی‌ها ترجیحاً به نوک برجستگی‌ها، یعنی نقاط فعال رشد دندریت، جذب می‌شوند و یون‌های روی را مجبور می‌کنند در مناطق غیر فعال هسته‌زایی کنند [21,22]. افزودنی‌های جذبی نه

الکترولیت‌ها به منظور دستیابی به محلول یکنواخت به مدت h ۵ به هم زده شدند.

مطابق با مطالعات پیشین [4] برای سنتز الکتروکود $CuHCF$ از روش هم‌رسوبی استفاده شد. ابتدا 0.65 gr نترات مس $(Cu(NO_3)_2)$ در 27 mL آب و به طور جداگانه، 0.45 gr هگزاسیانوفریت پتاسیم $(K_3Fe(CN)_6)$ نیز در 27 mL آب حل گردید. پس از هم زدن هر دو محلول در دمای محیط، با سرعت 0.1 میلی‌لیتر در دقیقه به طور همزمان به 100 mL آب دیونیزه اضافه شدند. رسوب قهوه‌ای به دست آمده فیلتر، با آب شست‌وشو داده شده و به مدت 48 h در دمای محیط خشک شد.

به منظور ساخت الکتروکود از روش دوغابی برای پوشش‌دهی $CuHCF$ روی فویل مسی استفاده شد. ابتدا، دوغابی با نسبت وزنی $8:1:1$ از بایندر پلی‌وینیلیدن فلوئوراید ($PVDF$)، کربن بلک رسانا و ماده فعال $CuHCF$ تهیه گردید که در این ترکیب، از N - متیل - 2 - پیرولیدون (NMP) به عنوان حلال استفاده شد. این ترکیب وزنی به طور گسترده در تهیه الکتروکودهای مبتنی بر Prussian Blue Analogue از جمله $(CuHCF)$ به کار رفته است و تعادل مناسبی میان ظرفیت، رسانایی و استحکام فیزیکی ایجاد می‌کند [27-30]. سهم بالای ماده فعال در این دوغاب باعث افزایش ظرفیت ویژه و عملکرد الکتروشیمیایی الکتروکود می‌شود. همچنین، اضافه کردن کربن بلک به منظور تأمین رسانایی الکتریکی کافی در شبکه الکتروکود است و مقدار 10% معمولاً برای ایجاد مسیرهای مؤثر انتقال الکترون بدون کاهش قابل توجه ظرفیت بهینه در نظر گرفته می‌شود [31]. در ادامه، دوغاب با استفاده از تیغه دکتر بلیید روی فویل مس پوشش داده شد. فویل مس پوشش داده شده، به مدت 12 h در دمای 60°C خشک گردید. در نهایت، الکتروکودها به شکل ویفرهایی با مساحت تقریبی 1 cm^2 پانچ شدند.

به منظور مشخصه‌یابی الکترولیت‌ها، آزمایش‌های مختلفی انجام شد. برای اندازه‌گیری هدایت الکتریکی نمونه‌ها از دستگاه Metrohm (مدل ۹۱۲) استفاده گردید. ویسکومتر Petrotest (مدل N22) نیز برای سنجش ویسکوزیته جنبشی الکترولیت‌ها به کار رفت. طیف‌سنجی رامان با دستگاه Thermo Scientific Nicolet در محدوده 4000 تا 400 cm^{-1} برای بررسی پیوند

تنها پخش یون‌های روی را در فصل مشترک جامد - مایع تنظیم می‌کنند، بلکه واکنش بین آب و آند روی را نیز جلوگیری می‌کنند [23]. افزون بر این، معرفی حلال‌های مختلف مانند اتیلن گلیکول و دی‌متیل سولفوکساید به الکترولیت سبب وابستگی Zn^{2+} و H_2O در ساختار حل‌شوندگی می‌شود و فعالیت آب را محدود می‌کند. در نتیجه مانع تولید گاز H_2 می‌شود [24,25]. با این حال، این الکترولیت‌های ویسکوز به طور اجتناب‌ناپذیری باعث کاهش چگالی توان می‌شوند.

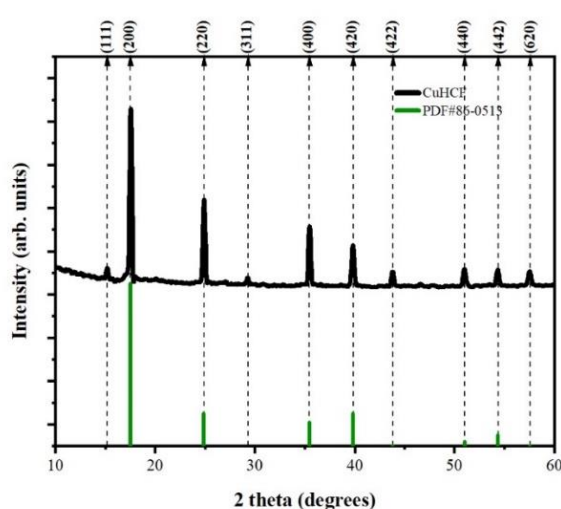
شیا و همکارانش به بررسی ویژگی‌های الکترولیت‌های هیبریدی پرداختند و دریافتند که استونیتریل (ACN) به دلیل قابلیت ترکندگی بالا، پنجره پایداری الکتروشیمیایی گسترده و هدایت یونی بالا به عنوان حلال آلی بهینه برای الکترولیت‌های آبی/ غیر آبی شناخته می‌شود. این تحقیق تأیید کرد که نوع و مقدار حلال‌های آلی تأثیر قابل توجهی بر ویژگی‌های الکترولیت‌های «آب در نمک» دارند [26].

از این رو، این مقاله به بررسی و شناسایی عملکرد الکتروشیمیایی الکترولیت‌های هیبریدی آبی/ غیر آبی در باتری‌های روی - یونی می‌پردازد. در این راستا برای اولین بار از استونیتریل (ACN) به عنوان حلال آلی و از نمک نترات روی هیدراته $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ به عنوان حل‌شونده استفاده شده است. الکترولیت در غلظت‌های مختلف تهیه شده و خواص آن از جمله هدایت الکتریکی، هدایت یونی، ویسکوزیته، وضعیت پیوند $O-H$ در الکترولیت مورد ارزیابی قرار گرفته است. همچنین، ویژگی‌های الکتروشیمیایی الکترولیت‌ها با استفاده از الکتروکدهای پلاتین، $Ag/AgCl$ و الکتروکود شناخته شده هگزا سیانوفریت مس ($CuHCF$) به ترتیب به عنوان الکتروکدهای شمارنده، مرجع و کاری بررسی شده است.

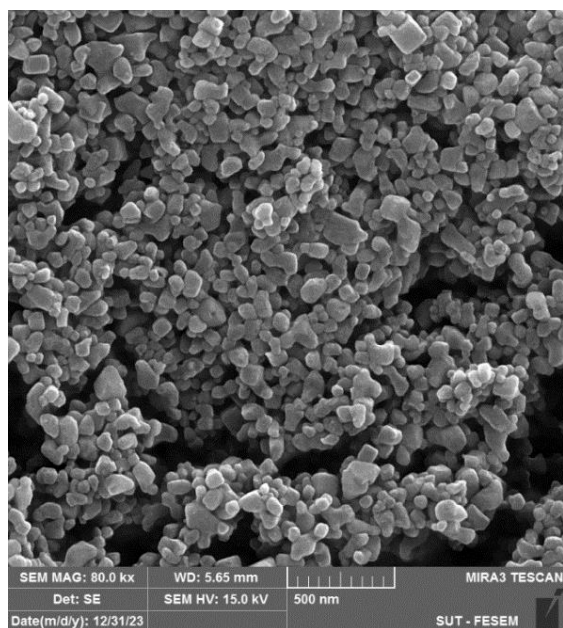
روش تحقیق

مطالعات نشان می‌دهند که ترکیب $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O/H_2O/ACN$ در هر نسبتی به طور قابل انحلال نمی‌باشند و با افزایش غلظت ACN به بالای $20 \text{ wt}\%$ ، محلول به حالت ابری یا دو فازی درمی‌آید. از این رو، در این پژوهش ۶ الکترولیت آبی/ آلی از طریق انحلال الکترولیت مرسوم 12 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ با 0 ، 3 ، 7 ، 10 ، 14 ، 17 و $20 \text{ wt}\%$ ACN تهیه شد. تمامی

اشتعال‌پذیری به دو گروه قابل اشتعال و غیر قابل اشتعال تقسیم‌بندی می‌شوند. با توجه به اشتعال‌پذیری بالای ACN، با افزایش درصد وزنی آن، شدت و سرعت شعله‌ور شدن الکترولیت نیز افزایش می‌یابد. مطابق با تصاویر ارائه شده در شکل (۳) افزودن بیش از ۱۴ wt% ACN منجر به اشتعال‌پذیری چشمگیر الکترولیت می‌شود. بنابراین، برای انجام آزمایش‌های مشخصه‌یابی و الکتروشیمیایی، الکترولیت‌هایی با کمتر از ۱۴ wt% ACN انتخاب شدند تا ایمنی باتری تضمین شود.



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) الکتروود CuHCF سنتز شده



شکل ۲ تصویر SEM الکتروود CuHCF سنتز شده در مقیاس ۵۰۰ nm

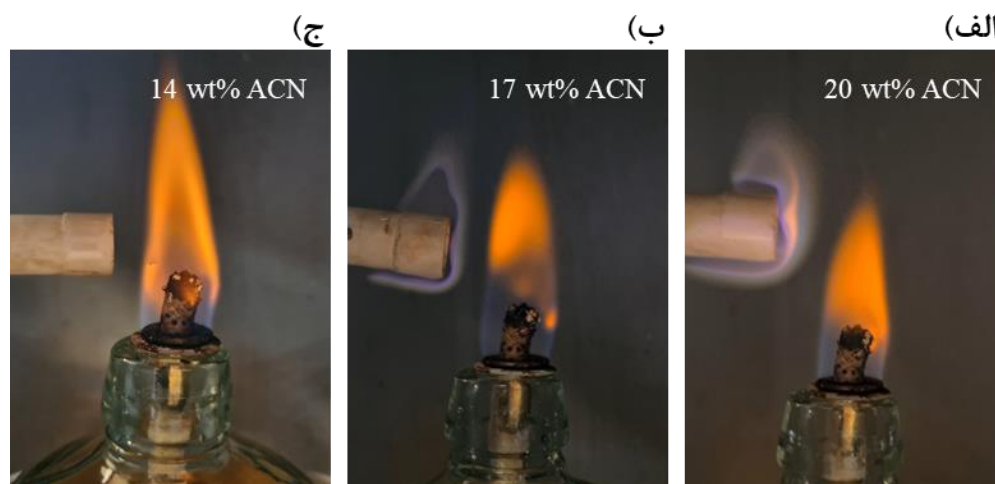
کششی O-H در الکترولیت‌های هیبریدی انجام شد. همچنین، به منظور ارزیابی ایمنی الکترولیت‌ها از نظر اشتعال‌پذیری، تست اشتعال‌پذیری با قرار دادن قطعه سرامیکی آغشته به الکترولیت در معرض شعله و تصویربرداری از آن صورت گرفت. در نهایت، عدد انتقال و هدایت یونی نیز با بهره‌گیری از تکنیک پلاریزاسیون پتانسیواستاتیک طبق روش مائورو و همکاران [32] تعیین گردید.

برای تعیین پنجره پایداری الکتروشیمیایی (ESW) الکترولیت‌های هیبریدی از تست ولتامتری روبشی خطی (LSV) استفاده گردید. این اندازه‌گیری در محدوده ولتاژی بین ۷- تا ۳ با نرخ اسکن ۱۰ mV/s و در سیستم سه‌الکترودی شامل الکتروود کربن شیشه‌ای ۲ mm (GC CS920) به عنوان الکتروود کاری، الکتروود نقره کلرید (Ag/AgCl) به عنوان الکتروود مرجع، و الکتروود پلاتین ۲ mm (CS922) به عنوان الکتروود شمارنده انجام شد. همچنین، برای بررسی عملکرد چرخه‌ای و بازگشت‌پذیری باتری، آزمون ولتامتری چرخه‌ای (CV) با استفاده از دستگاه Metrohm Autolab (مدل PGSTAT302N) انجام شد. این آزمایش، با نرخ اسکن ۱ mV/s و با استفاده از الکتروود CuHCF به عنوان الکتروود کاری، الکتروود نقره کلرید (Ag/AgCl) به عنوان الکتروود مرجع و مش پلاتین به عنوان الکتروود شمارنده انجام شد. آزمایش‌های شارژ-دشارژ گالوانواستاتیک نیز به منظور ارزیابی عملکرد چرخه‌ای و قابلیت نرخ‌پذیری کاتد CuHCF در الکترولیت هیبریدی انجام شد. این آزمایش‌ها با استفاده از دستگاه Metrohm Autolab (مدل PGSTAT302N) و در نرخ‌های مختلف جریان از ۰/۲ تا ۵ با به‌کارگیری الکتروود نقره کلرید (Ag/AgCl) به عنوان الکتروود مرجع و توری پلاتین به عنوان الکتروود مقابل انجام گرفتند.

نتایج و بحث

شکل (۱) و (۲) به ترتیب الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) و تصویر SEM الکتروود CuHCF سنتز شده را نمایش می‌دهد. پیک‌های XRD به خوبی با استاندارد JCPDS (-86-PDF#0513) همخوانی داشته‌اند.

مقدار آب و ACN نقش مهمی در میزان اشتعال‌پذیری الکترولیت ایفا می‌کنند. الکترولیت‌های هیبریدی مایع از نظر

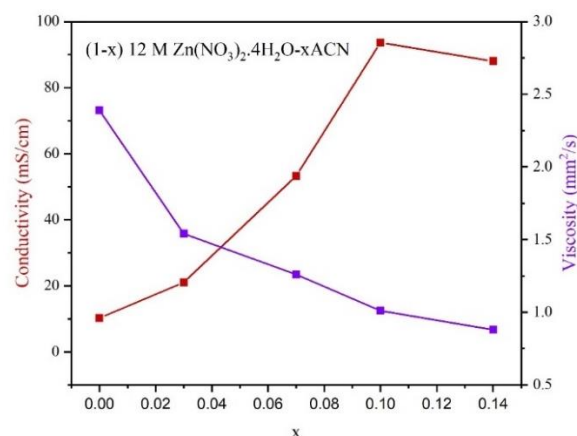


شکل ۳ اشتعال‌پذیری الکترولیت‌های هیبریدی در غلظت‌های استونیتریل متفاوت

طبق نتایج نشان داده شده در شکل (۴) افزایش درصد وزنی استونیتریل موجب کاهش تدریجی ویسکوزیته می‌شود و این کاهش تا رسیدن به حداقل مقدار $0.88 \text{ mm}^2/\text{s}$ ادامه می‌یابد. در مقابل، مطابق با پژوهش چانگ و همکاران استفاده از کمک حلال اتیلن گلیکول (EG) موجب افزایش ویسکوزیته الکترولیت شده و آن را به بیش از $172 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (معادل حدود $5.1 \text{ mm}^2/\text{s}$) می‌رساند [10]. یکی از نقش‌های کلیدی الکترولیت در باتری، پر کردن منافذ و تخلخل‌های موجود در الکترودها و همچنین تر کردن جدا کننده است. در صورتی که این فرایندها به درستی انجام نشوند، عملکرد باتری و سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی به شدت افت خواهند کرد. از این رو، بررسی ویژگی ویسکوزیته الکترولیت که تأثیر مستقیمی بر توانایی آن در تر کردن جدا کننده و الکترود دارد، برای بهینه‌سازی عملکرد باتری‌های آبی و هیبریدی ضروری است. کاهش ویسکوزیته منجر به کاهش زاویه تماس الکترولیت با سطح الکترود و جدا کننده می‌شود و در نتیجه، کیفیت ترشوندگی و نفوذپذیری بهبود می‌یابد.

مطابق داده‌های جدول (۱) و شکل (۵)، نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس (Contact Angle) برای کاتد CuHCF که بر روی فویل مس پوشش داده شده است، نشان می‌دهد که با افزایش درصد وزنی استونیتریل در الکترولیت، زاویه تماس از 79° به 58° کاهش می‌یابد. این تغییر، نشانگر بهبود قابل توجه در خاصیت ترشوندگی و اثربخشی الکترولیت در پر کردن منافذ است.

با توجه به نقش مهم غلظت استونیتریل در تعیین میزان رسانایی الکتریکی الکترولیت هیبریدی، آزمایش رسانایی روی نمونه‌های غیر قابل اشتعال انجام شد و در شکل (۴) نشان داده شده است. نتایج نشان داد که افزودن استونیتریل باعث افزایش رسانایی می‌شود و این افزایش تا غلظت $10 \text{ wt}\%$ ادامه دارد و به حداکثر مقدار $93/6 \text{ mS/cm}$ می‌رسد. پس از این نقطه، کاهش رسانایی مشاهده شد. این رفتار را می‌توان به تعامل میان غلظت استونیتریل و ویژگی‌های یونی الکترولیت نسبت داد. به طور خاص، استونیتریل تا غلظت مشخصی با تضعیف پیوندهای O-H و افزایش تحرک یون‌ها، رسانایی را بهبود می‌دهد. اما در غلظت‌های بالاتر، پدیده‌هایی نظیر جدایش فازی یا کاهش غلظت یون‌های مؤثر می‌تواند عملکرد رسانایی را مختل کنند که در ادامه از طریق طیف‌سنجی رامان بیشتر توضیح داده خواهد شد.



شکل ۴ تغییرات ویسکوزیته و هدایت الکتریکی بر حسب درصد وزنی استونیتریل

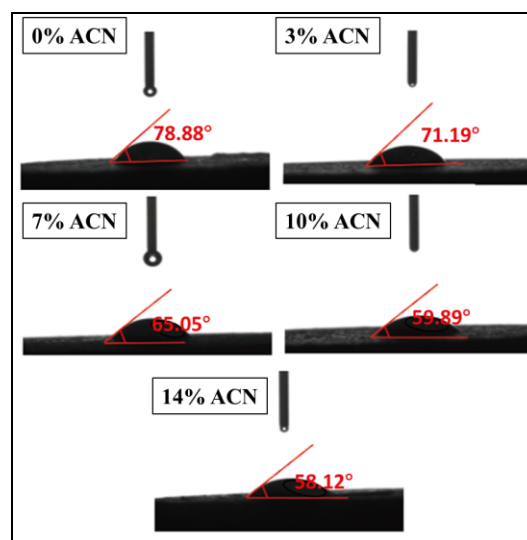
پیوندهای هیدروژنی قوی ساختاری منظم و شبکه‌ای محکم اطراف یونها ایجاد می‌کند که حرکت آن‌ها را محدود می‌سازد. با ضعیف‌تر شدن این پیوندها، ساختار حل‌شوندگی تضعیف می‌شود و یونها می‌توانند آزادانه‌تر در الکترولیت حرکت کنند. این کاهش در موانع ساختاری موجب بهبود تحرک یونی و در نتیجه افزایش هدایت یونی می‌شود. بنابراین، پیوندهای هیدروژنی ضعیف‌تر، معمولاً تحرک یونی بیشتر و هدایت یونی بهتری را فراهم می‌کنند.

برای بررسی تأثیر درصد وزنی ACN بر ساختار حل‌شوندگی الکترولیت آبی/غیر آبی، طیف‌سنجی رامان در بازه 2700 تا 4000 cm^{-1} انجام شد (شکل ۶). طیف رامان آب خالص سه پیک مشخص را نشان می‌دهد که به ترتیب در طول موج‌های 3283 ، 3430 ، و 3611 cm^{-1} مشاهده می‌شوند. پیک در 3283 cm^{-1} به کشش ارتعاشی متقارن پیوند DAA-OH (O-H مربوط است. طبق تحقیقات شرر و همکارانش [36]، پیک موجود در 3430 cm^{-1} به حالت کشش ارتعاشی متقارن مرتبط با پیوند نامتقارن مولکول‌های آب (DA-OH) مربوط است، جایی که دو مولکول آب با مولکول‌های همسایه پیوند هیدروژنی برقرار کرده‌اند. شدت این پیک همچنین نشان دهنده میزان بی‌نظمی پیوند در مولکول آب است [37]. پیک در 3611 cm^{-1} نیز به پیوند Free-OH مربوط می‌شود.

پیک‌های مرتبط با کشش ارتعاشی متقارن DAA-OH و DDA-OH به دلیل شدت کم آن‌ها در طیف رامان آب قابل تشخیص نیستند [38]. شکل (۶) طیف رامان الکترولیت هیبریدی $12\text{ M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-xACN}$ را نشان می‌دهد. افزودن استونیتریل به الکترولیت آبی، شدت پیک کشش ارتعاشی پیوند O-H را کاهش می‌دهد و منجر به کاهش قابل توجه قله مربوط به Free-OH در شانه راست طیف می‌شود. این تغییرات نشان دهنده تضعیف پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های آب و کاهش تشکیل خوشه‌های آبی است.

با افزایش درصد وزنی استونیتریل، قله مربوط به پیوند O-H به طور کامل از طیف ناپدید می‌شود، صرف نظر از نسبت آب به نمک، این پدیده را می‌توان با کاهش حضور مولکول‌های آب، عدم همسایگی مولکول‌های آب و هیدراتاسیون قوی یون‌های کلسیم (Zn^{2+}) توضیح داد [39].

در مطالعه منگ و همکاران [40] که از کمک حلال AN در



شکل ۵. نتایج تست زاویه تماس بر حسب تغییرات درصد وزنی استونیتریل

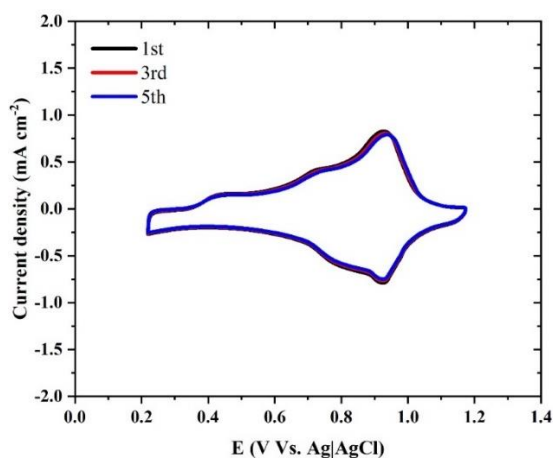
جدول ۱. نتایج تست زاویه تماس (Contact Angle) بر حسب تغییرات درصد وزنی استونیتریل

درصد وزنی استونیتریل	۰	۳	۷	۱۰	۱۴
زاویه تماس (°)	۷۹	۷۱	۶۵	۶۰	۵۸

مطابق شکل (۶) مولکول‌های آب در حالت خالص، چهار ساختار متفاوت کششی ارتعاشی را نشان می‌دهند: DA-OH ، DAA-OH ، DDA-OH و DDAA-OH . در این ساختارها، نماد D نشان دهنده یک دهنده پروتون و A نشان دهنده یک گیرنده پروتون است. حالت‌های DA-OH (یک دهنده - یک گیرنده) و DDA-OH (یک دهنده - دو گیرنده) که به پیوندهای هیدروژنی ضعیف‌تر مربوط می‌شوند، شیف‌های رامان بالاتری را نشان می‌دهند. در مقابل، حالت‌های DAA-OH (دو دهنده - یک گیرنده) و DDAA-OH (دو دهنده - دو گیرنده) که نمایانگر پیوندهای هیدروژنی قوی‌تر هستند، شیف‌های رامان پایین‌تری دارند. از سوی دیگر، مولکول‌های آبی که در حالت کشش ارتعاشی قرار ندارند به عنوان Free-OH شناخته می‌شوند [5,33-35].

پیوندهای هیدروژنی قوی حرکت مولکول‌های آب و یونها را محدود می‌کنند، که این امر منجر به کاهش تحرک یونی و در نتیجه کاهش هدایت یونی می‌شود. با تضعیف این پیوندهای قوی، تحرک یونی به طور کلی افزایش می‌یابد.

و بازده مناسب در واکنش‌های الکتروشیمیایی با الکترولیت 0.9 12 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -0.1ACN برخوردار است.

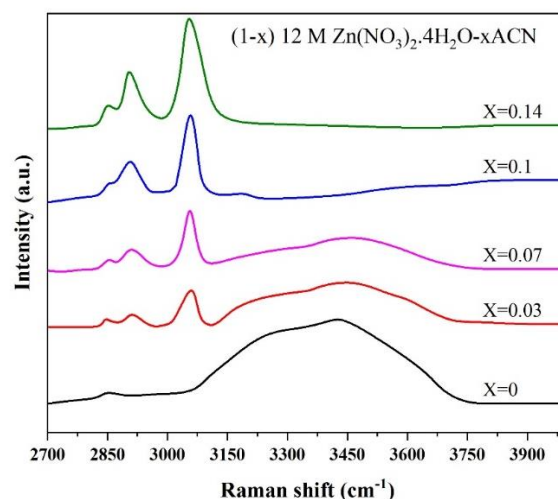


شکل ۷ نمودار ولتامتری چرخه‌ای (CV) کاتد هگزاسیانوفرات مس (CuHCF) در الکترولیت هیبریدی 0.9 12 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -0.1ACN

در منحنی ولتاژ چرخه‌ای مربوط به ترکیب CuHCF، چندین واکنش الکتروشیمیایی مهم رخ می‌دهد که هر یک از آن‌ها با پیک‌های مشخصی در نمودار نمایان می‌شوند. پیک کاتدی در حدود ۰/۸۵ ولت و پیک آنودی در حدود ۰/۸۹ ولت عمدتاً به جفت واکنش‌های اکسایش و کاهش یون‌های $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ در ساختار CuHCF نسبت داده می‌شوند، که در آن یون مس با دریافت الکترون از حالت اکسایش 2^+ به 1^+ کاهش یافته و در پیک آنودی مجدداً به حالت 2^+ اکسایش می‌یابد. علاوه بر این، حضور پیک‌های کاتدی دیگر در حدود ۰/۴۲ ولت و ۰/۷۳ ولت به واکنش‌های جانبی یا واکنش‌های مرتبط با یون‌های دیگر موجود در ساختار و محیط الکترولیت مربوط است. معمولاً پیک حوالی ۰/۴۲ ولت به فرایند کاهش یون‌های Fe^{3+} به Fe^{2+} نسبت داده می‌شود که در ساختار Prussian Blue رخ می‌دهد. پیک مشاهده شده در ناحیه ۰/۷۳ ولت نیز می‌تواند به عوامل دیگری نظیر واکنش‌های سطحی، جذب یا دفع یون H^+ ، یا تغییرات ساختاری موضعی در شبکه CuHCF وابسته باشد.

پتانسیل فرمال CuHCF در الکترولیت هیبریدی 0.9 12 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -0.1ACN حدود ۰/۸۷V اندازه‌گیری شد که در مقایسه با پتانسیل فرمال CuHCF در الکترولیت‌های آب در نمک (WIS) با غلظت ۱۲M روی نیترات مقدار بیشتری را

الکترولیت آبی حاوی $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ استفاده کردند، رفتار مشابه در طیف‌سنجی رامان زمانی مشاهده شده است که نسبت AN حدود ۵۰٪ بوده است. این در حالی است که در پروژه حاضر، رفتار مشابه با همین ویژگی‌ها در نسبت بسیار پایین‌تر، یعنی حدود ۱۰٪ مشاهده شده است.

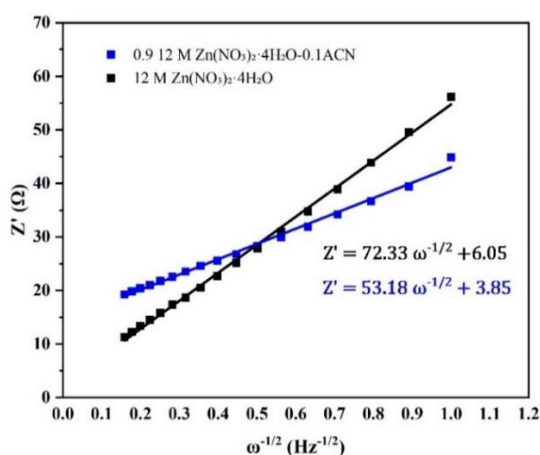


شکل ۶ طیف رامان الکترولیت هیبریدی (1-x) 12 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -xACN

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهند که افزایش درصد وزنی استونیتریل به بیش از ۱۰٪ تأثیر قابل توجهی بر بهبود ساختار ندارد. علاوه بر این، افزودن مقادیر بیشتر استونیتریل منجر به کاهش هدایت الکتریکی نیز می‌شود. بنابراین، ترکیب 0.9 12 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -0.1ACN به عنوان مناسب‌ترین گزینه برای انجام تست‌های الکتروشیمیایی انتخاب شد.

شکل (۷) نمودار ولتامتری چرخه‌ای (CV) کاتد هگزاسیانوفرات مس (CuHCF) را در الکترولیت هیبریدی 0.9 12 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -0.1ACN برای چرخه‌های اول، سوم و پنجم نشان می‌دهد. این آزمایش در بازه پتانسیلی ۰/۲ V تا ۱/۲ ولت نسبت به الکتروُد مرجع Ag/AgCl و با نرخ اسکن ۱ mV/s انجام شده است. همان‌طور که مشخص است، پروفایل‌های ولتامتری چرخه‌ای در هر سه چرخه از نظر ظاهر و موقعیت پیک‌ها تطابق قابل توجهی دارند، که بیانگر پایداری بالای ماده در فرایند چرخه‌پذیری است. همچنین، نمودار CV نشان دهنده حضور پیک‌های مقارن اکسایش - کاهش است که پیک کاتدی در حدود ۰/۸۵V و پیک آنودی در حدود ۰/۸۹V مشاهده می‌شوند. این نتایج تأیید می‌کند که CuHCF از پایداری

نشان می‌دهد [41]. همچنین در مطالعه ليو و همکاران مقدار پتانسیل فرمال برابر با $1/1\text{ V}$ اندازه‌گیری شده است [42]. این افزایش پتانسیل اکسایش / کاهش در الکترولیت هیبریدی حاکی از آن است که یون Zn^{2+} ، به دلیل شعاع کوچک‌تر و عدد هیدراسیون کمتر، به آسانی به ساختار CuHCF نفوذ می‌کند. بر اساس رابطه نرنست (معادله ۱) این افزایش پتانسیل بیانگر تأثیر فعالیت بالاتر کاتیون در ورود و خروج آن به ساختار است، که خود نقشی کلیدی در بهبود عملکرد این ماده در چنین سیستم‌های هیبریدی ایفا می‌کند.



شکل ۹ نمودار Z' بر حسب $\omega^{-0.5}$ در بازه 40 Hz تا 1 kHz الکترولیت هیبریدی $0.9\text{ 12 M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-0.1ACN}$ و الکترولیت آبی $12\text{ M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

ضریب نفوذ یون روی (Zn^{2+}) را می‌توان با استفاده از شیب نمودار ارائه شده در شکل (۹) و استفاده از معادله (۲) محاسبه کرد. این محاسبه بر اساس داده‌های به دست آمده از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) انجام می‌شود، که اطلاعات دقیقی در مورد انتقال یون‌ها در محیط الکترولیت فراهم می‌کند [43]. این روش نشان دهنده ارتباط مستقیم بین خواص الکترولیت و سرعت نفوذ یون‌ها در سیستم است و نقش کلیدی در بهینه‌سازی عملکرد الکتروشیمیایی دارد [44].

$$D_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{R^2 T^2}{4 n^2 F^2 A^2 C} \quad (2)$$

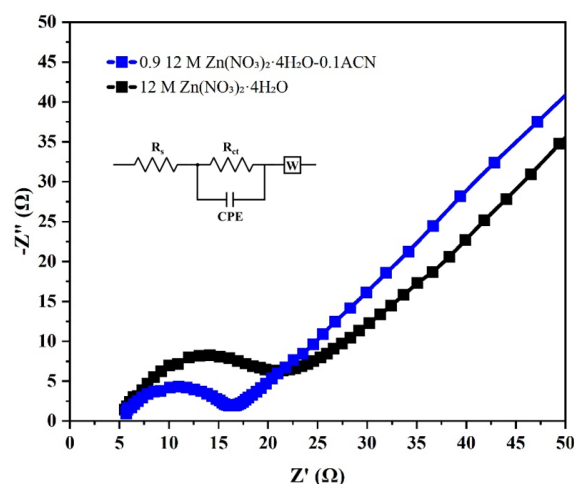
در معادله (۲) $D_{\text{Zn}^{2+}}$ برابر با ضریب نفوذ کلسیم، R برابر با ثابت گازها، T برابر با دمای مطلق، F برابر با ثابت فارادی (C 96485 mol^{-1})، n برابر با تعداد الکترون انتقال یافته به ازای هر مولوکول ($n = 2$)، A برابر با سطح مقطع الکتروود و C برابر با غلظت یون روی است. جدول (۲) نتایج نهایی تست EIS را نشان می‌دهد.

پتانسیل فرمال برابر با $1/1\text{ V}$ اندازه‌گیری شده است [42]. این افزایش پتانسیل اکسایش / کاهش در الکترولیت هیبریدی حاکی از آن است که یون Zn^{2+} ، به دلیل شعاع کوچک‌تر و عدد هیدراسیون کمتر، به آسانی به ساختار CuHCF نفوذ می‌کند. بر اساس رابطه نرنست (معادله ۱) این افزایش پتانسیل بیانگر تأثیر فعالیت بالاتر کاتیون در ورود و خروج آن به ساختار است، که خود نقشی کلیدی در بهبود عملکرد این ماده در چنین سیستم‌های هیبریدی ایفا می‌کند.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF \ln a_{\text{cation}}} = E^\circ + \frac{RT}{nF \ln [c_{\text{cation}}] \gamma_{\text{cation}}} \quad (1)$$

همان‌طور که در معادله (۱) مشاهده می‌شود، افزایش ضریب و غلظت باعث افزایش پتانسیل اکسایش / کاهش خواهند شد.

برای ارزیابی تأثیر افزودن استونیتریل بر عملکرد الکتروشیمیایی و نفوذ یون‌های Zn^{2+} ، آزمایش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بر روی دو نوع الکترولیت انجام شد: الکترولیت هیبریدی $0.9\text{ 12 M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-0.1ACN}$ و الکترولیت آبی $12\text{ M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. این آزمایش در محدوده فرکانسی در بازه 100 KHz تا 1 Hz انجام گرفت که نتایج آن در شکل (۸) ارائه شده است. در این تحلیل، مقاومت مجموع جدا کننده، الکترولیت و الکتروود با R_s و مقاومت انتقال بار با R_{ct} مشخص شد.

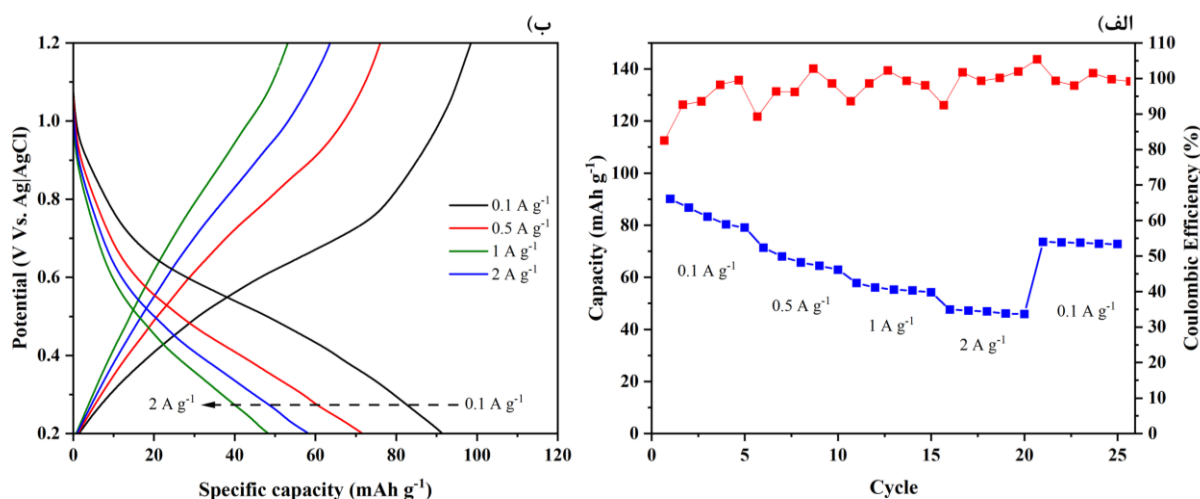


شکل ۸ نمودار نایکوئیست الکترولیت هیبریدی $0.9\text{ 12 M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-0.1ACN}$ و الکترولیت آبی $12\text{ M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

مقاومت انتقال بار (R_{ct}) در الکترولیت هیبریدی حدود

جدول ۲ نتایج نهایی تست EIS الکترولیت هیبریدی الکترولیت هیبریدی $0.9\ 12\ \text{M}\ \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0.1\text{ACN}$ و الکترولیت آبی $12\ \text{M}\ \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

نمونه	پارامتر	
Rs (Ω)	۵/۵۳	۵/۲۸
Rct (Ω)	۱۰/۵۶	۱۹/۰۶
شیب نمودار Z' بر حسب $\omega^{-0.5}$	۵۳/۱۸	۷۲/۳۳
$D_{\text{Zn}^{2+}} (\text{cm}^2\ \text{s}^{-1}, \times 10^{-14})$	۱۳/۵۱	۷/۰۱



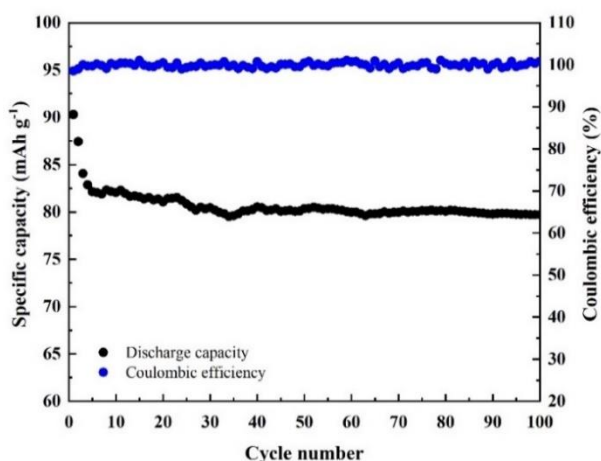
شکل ۱۰ (الف) نمودار قابلیت نرخ‌پذیری و (ب) پروفایل شارژ/دشارژ متناظر با آن مربوط به کاتد CuHCF در الکترولیت هیبریدی $0.9\ 12\ \text{M}\ \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0.1\text{ACN}$

جدول (۲) به وضوح نشان دهنده بهبود قابل توجه سینتیک در الکترولیت هیبریدی $0.9\ 12\ \text{M}\ \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0.1\text{ACN}$ در مقایسه با الکترولیت آبی $12\ \text{M}\ \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ است. به طوری که ضریب نفوذ یون روی در الکترولیت هیبریدی، بیش از ۱۹/۷۶ برابر بیشتر شده است. بنابراین، همان طور که نتایج آزمون‌های رامان نیز تأیید می‌کند، افزودن ۱۰ wt% استونیتریل به الکترولیت آبی تأثیر چشمگیری بر بهبود سینتیک و عملکرد باتری دارد.

آزمون شارژ/دشارژ قابلیت نرخ‌پذیری الکتروکود CuHCF در الکترولیت $0.9\ 12\ \text{M}\ \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0.1\text{ACN}$ به عنوان یکی از آزمایش‌های کلیدی در این پژوهش در نرخ‌های شارژ مختلف از ۰/۱ A/g تا ۲ انجام شده است و نتایج آن در شکل (۱۰) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، با افزایش ۲۰ برابری نرخ شارژ، ظرفیت باتری از ۹۱ mAh/g به ۴۸ mAh/g کاهش یافته است. در ادامه با بازگشت نرخ شارژ به

شکل (۱۱) نمودار مربوط به تست شارژ/دشارژ چرخه‌ای کاتد CuHCF را در ۰/۱ A/g در ۱۰۰ چرخه اولیه با نرخ شارژ ۰/۱ A/g در نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که کاتد CuHCF در الکترولیت هیبریدی $0.9\ 12\ \text{M}\ \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0.1\text{ACN}$ با ظرفیت بازگشت‌پذیر اولیه ۹۱ mAh/g از پایداری قابل توجهی برخوردار است و توانسته در طول ۱۰۰ چرخه ابتدایی، حدود ۹۰٪ ظرفیت اولیه خود را حفظ کند. این عملکرد پایدار، بیانگر مناسب بودن این الکترولیت برای استفاده در سامانه‌های ذخیره انرژی است.

سال سی و شش، شماره چهار، ۱۴۰۴



شکل ۱۱ نمودار تست شارژ/دشارژ چرخه‌ای کاتد CuHCF در ۱۰۰ چرخه اولیه با نرخ شارژ ۰/۱ A/g در الکترولیت هیبریدی $0.9\ 12\ \text{M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-0.1ACN}$

جدول ۳ خلاصه نتایج تأثیر کمک حلال ACN بر خواص الکترولیت هیبریدی (مقادیر نشان داده شده در پرانتز مقدار افزایش نسبت به نمونه اولیه، بدون کمک حلال، را نشان می‌دهد)

ضریب نفوذ یون Zn^{2+} ($\text{cm}^2\ \text{s}^{-1}$, $\times 10^{-12}$)	تأثیر بر ساختار حل‌شوندگی	زاویه تماس ($^\circ$)	هدایت الکتریکی (mS/cm)	ویسکوزیته (mm^2/s)	قابلیت اشتعال‌پذیری	پارامتر محتوی ACN
$7/01$ (۰٪)	✓	79 (۰٪)	$10/2$ (۰٪)	$2/4$ (۰٪)	×	۰٪
–	✓	71 (–۱۰٪)	$21/1$ (۱۰۶٪)	$1/5$ (–۳۷٪)	×	۳٪
–	✓	65 (–۱۸٪)	$53/3$ (۴۲۲٪)	$1/3$ (–۴۶٪)	×	۷٪
$138/51$ (۱۸۰۰٪)	✓	60 (–۲۴٪)	$93/6$ (۸۱۷٪)	$1/0$ (–۵۸٪)	×	۱۰٪
–	×	58 (–۲۷٪)	$88/0$ (۷۶۲٪)	$0/9$ (–۶۲٪)	×	۱۴٪
–	–	–	–	–	✓	۱۷٪
–	–	–	–	–	✓	۲۰٪

نتیجه‌گیری

الکتروشیمیایی الکترولیت $0.9\ 12\ \text{M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-0.1ACN}$ قابلیت نرخ‌پذیری فوق‌العاده، نرخ شارژ/دشارژ مطلوب با حفظ بیش از ۸۰٪ ظرفیت اولیه، پایداری چرخه‌ای بالا با ظرفیت اولیه ۹۱ mAh/g و بهبود سینتیک واکنش‌ها را نشان داد. علاوه بر این، اندازه‌گیری‌های امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) حاکی از افزایش تقریباً ۲۰٪ برابری ضریب نفوذ یون روی (Zn^{2+}) در الکترولیت هیبریدی در مقایسه با الکترولیت آبی است. جدول (۳) خلاصه نتایج حاصل از پژوهش را نشان می‌دهد.

واژه‌نامه

Doctor Blade	دکتر بلیید
Transference number	عدد انتقال

در این مطالعه، الکترولیت هیبریدی آب/غیر آبی $12\ \text{M (1-x) Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-xACN}$ برای باتری‌های یون روی مورد بررسی قرار گرفت. به همین منظور، الکترولیت‌هایی با غلظت‌های مختلف استونیتریل در محدوده ۳ wt% تا ۱۸ wt% وزنی انتخاب شدند. نتایج تست اشتعال نشان داده که افزایش درصد وزنی استونیتریل به بیش از ۱۴٪ باعث افزایش چشمگیر اشتعال‌پذیری الکترولیت می‌شود. با استفاده از آزمون‌های مشخصه‌یابی، الکترولیت بهینه و غیر قابل اشتعال حاوی wt% ۱۰ استونیتریل با هدایت الکتریکی $93/6\ \text{mS/cm}$ ، ویسکوزیته $0/98\ \text{mm}^2/\text{s}$ و ساختار حل‌شوندگی بهبود یافته شناسایی شد. در ادامه عملکرد الکتروشیمیایی این الکترولیت با استفاده از الکتروکود CuHCF ارزیابی شد. نتایج به دست آمده از تست‌های

مراجع

- [1] M. Li, J. Lu, Z. Chen, and K. Amine, "30 years of lithium - ion batteries," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 33, p. 1800561, 2018. <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>
- [2] H. Li *et al.*, "Advanced rechargeable zinc-based batteries: Recent progress and future perspectives," *Nano Energy*, vol. 62, pp. 550-587, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.05.059>
- [3] M. Adil, A. Sarkar, A. Roy, M. R. Panda, A. Nagendra, and S. Mitra, "Practical aqueous calcium-ion battery full-cells for future stationary storage," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 12, no. 10, pp. 11489-11503, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.05.059>
- [4] S. Gheytani *et al.*, "An aqueous Ca - ion battery," *Advanced Science*, vol. 4, no. 12, p. 1700465, 2017. <https://doi.org/10.1002/advs.201700465>
- [5] X. Liu *et al.*, "Exploration in materials, electrolytes and performance towards metal ion (Li, Na, K, Zn and Mg)-based hybrid capacitors: A review" *Nano Energy*, vol. 86, p. 106070, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106070>
- [6] L. Suo *et al.*, "'Water-in-salt' electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries," *Science*, vol. 350, no. 6263, pp. 938-943, 2015. <https://doi.org/10.1126/science.aab1595>
- [7] L. Suo *et al.*, "'Water - in - salt' electrolyte makes aqueous sodium - ion battery safe, green, and long - lasting," *Advanced Energy Materials*, vol. 7, no. 21, p. 1701189, 2017. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701189>
- [8] F. Wang *et al.*, "Hybrid aqueous/non-aqueous electrolyte for safe and high-energy Li-ion batteries," *Joule*, vol. 2, no. 5, pp. 927-937, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.02.011>
- [9] Q. Dou *et al.*, "Safe and high-rate supercapacitors based on an 'acetonitrile/water in salt' hybrid electrolyte," *Energy & Environmental Science*, vol. 11, no. 11, pp. 3212-3219, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8EE01040D>
- [10] N. Chang *et al.*, "An aqueous hybrid electrolyte for low-temperature zinc-based energy storage devices," *Energy & Environmental Science*, vol. 13, no. 10, pp. 3527-3535, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0EE01538E>
- [11] J. Chen *et al.*, "Improving electrochemical stability and low - temperature performance with water/acetonitrile hybrid electrolytes," *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 3, p. 1902654, 2020. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902654>
- [12] X. Dong *et al.*, "All - organic rechargeable battery with reversibility supported by 'water - in - salt' electrolyte," *Chemistry - A European Journal*, vol. 23, no. 11, pp. 2560-2565, 2017. <https://doi.org/10.1002/chem.201700063>
- [13] T. Deng, W. Zhang, H. Zhang, and W. Zheng, "Anti - Freezing Aqueous Electrolyte for High - Performance Co (OH) 2 Supercapacitors at- 30° C," *Energy Technology*, vol. 6, no. 4, pp. 605-612, 2018. <https://doi.org/10.1002/ente.201700648>

- [14] Q. Rong, W. Lei, L. Chen, Y. Yin, J. Zhou, and M. Liu, "Anti - freezing, conductive self - healing organohydrogels with stable strain - sensitivity at subzero temperatures," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, no. 45, pp. 14159-14163, 2017. <https://doi.org/10.1002/anie.201708614>
- [15] F. Mo *et al.*, "A flexible rechargeable aqueous zinc manganese-dioxide battery working at -20°C ," *Energy & Environmental Science*, vol. 12, no. 2, pp. 706-715, 2019. <https://doi.org/10.1039/C8EE02892C>
- [16] X. Jin *et al.*, "A cross-linked polyacrylamide electrolyte with high ionic conductivity for compressible supercapacitors with wide temperature tolerance," *Nano Research*, vol. 12, pp. 1199-1206, 2019. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2382-z>
- [17] A. Naveed, H. Yang, J. Yang, Y. Nuli, and J. Wang, "Highly reversible and rechargeable safe Zn batteries based on a triethyl phosphate electrolyte," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, no. 9, pp. 2760-2764, 2019. <https://doi.org/10.1002/anie.201813223>
- [18] Z. Yi, G. Chen, F. Hou, L. Wang, and J. Liang, "Strategies for the stabilization of Zn metal anodes for Zn - ion batteries," *Advanced Energy Materials*, vol. 11, no. 1, p. 2003065, 2021.
- [19] S. Guo *et al.*, "Fundamentals and perspectives of electrolyte additives for aqueous zinc-ion batteries," *Energy Storage Materials*, vol. 34, pp. 545-562, 2021.
- [20] Q. Han *et al.*, "An inorganic salt reinforced Zn $^{2+}$ -conducting solid-state electrolyte for ultra-stable Zn metal batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 39, pp. 22287-22295, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.10.019>
- [21] Y. Li *et al.*, "A progressive nucleation mechanism enables stable zinc stripping-plating behavior," *Energy & Environmental Science*, vol. 14, no. 10, pp. 5563-5571, 2021. <https://doi.org/10.1039/D1EE01861B>
- [22] W. Xu *et al.*, "Diethyl ether as self-healing electrolyte additive enabled long-life rechargeable aqueous zinc ion batteries," *Nano Energy*, vol. 62, pp. 275-281, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.05.042>
- [23] M. Wu *et al.*, "Aqueous Zn - based rechargeable batteries: recent progress and future perspectives," *InfoMat*, vol. 4, no. 5, p. e12265, 2022. <https://doi.org/10.1002/inf2.12265>
- [24] L. Cao *et al.*, "Solvation structure design for aqueous Zn metal batteries," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 142, no. 51, pp. 21404-21409, 2020. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c09794>
- [25] H. Dai *et al.*, "Cobalt - phthalocyanine - derived molecular isolation layer for highly stable lithium anode," *Angewandte Chemie*, vol. 133, no. 36, pp. 20005-20012, 2021. <https://doi.org/10.1002/ange.202106027>
- [26] D. Xiao *et al.*, "Optimization of organic/water hybrid electrolytes for high - rate carbon - based supercapacitor," *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 42, p. 1904136, 2019. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904136>
- [27] T. Yuan *et al.*, "Research Progress of Prussian Blue and Its Analogs as High - Performance Cathode Nanomaterials for Sodium - Ion Batteries," *Small Methods*, vol. 8, no. 8, p. 2301372, 2024. <https://doi.org/10.1002/smt.202301372>
- [28] B. Wang *et al.*, "Intercalation pseudocapacitance boosting ultrafast sodium storage in Prussian blue analogs," *ChemSusChem*, vol. 12, no. 11, pp. 2415-2420, 2019. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900582>
- [29] M. Choi, H. Shin, D. Kim, and W. Choi, "Compensating effect of self-assembled capsule towards enhanced

- structural stability of prussian blue cathodes for sodium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 615, p. 235066, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235066>
- [30] L. Shi *et al.*, "Co-precipitation synthesis control for sodium ion adsorption capacity and cycle life of copper hexacyanoferrate electrodes in battery electrode deionization," *Chemical Engineering Journal*, vol. 435, p. 135001, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135001>
- [31] C. Liang, Z. Wang, L. Wu, X. Zhang, H. Wang, and Z. Wang, "Light and strong hierarchical porous SiC foam for efficient electromagnetic interference shielding and thermal insulation at elevated temperatures," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 35, pp. 29950-29957, 2017. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07735>
- [32] V. Mauro, A. D'Aprano, F. Croce, and M. Salomon, "Direct determination of transference numbers of LiClO₄ solutions in propylene carbonate and acetonitrile," *Journal of power sources*, vol. 141, no. 1, pp. 167-170, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.09.015>
- [33] K. A. See, J. A. Gerbec, Y. S. Jun, F. Wudl, G. D. Stucky, and R. Seshadri, "A high capacity calcium primary cell based on the Ca-S system," *Advanced Energy Materials*, vol. 3, no. 8, pp. 1056-1061, 2013. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300160>
- [34] A. Ponrouch, C. Frontera, F. Bardé, and M. R. Palacín, "Towards a calcium-based rechargeable battery," *Nature materials*, vol. 15, no. 2, pp. 169-172, 2016. <https://doi.org/10.1038/nmat4462>
- [35] S. Noorsina, M. R. Esmaeili, and S. K. Sadrnezhad, "Advancements in aqueous/nonaqueous hybrid electrolytes for next-generation Ca-ion batteries," *Journal of Energy Storage*, vol. 101, p. 113958, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113958>
- [36] G. J. Kearley, L. Oxtan, R. Clark, and R. Hesters, "Recent advances in the vibrational spectroscopy of ammonium ion in crystal," *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, vol. 10, no. 2, 1983. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113958>
- [37] Q. Du, E. Freysz, and Y. R. Shen, "Vibrational spectra of water molecules at quartz/water interfaces," *Physical Review Letters*, vol. 72, no. 2, p. 238, 1994. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.238>
- [38] F. Li, Z. Men, S. Li, S. Wang, Z. Li, and C. Sun, "Study of hydrogen bonding in ethanol-water binary solutions by Raman spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 189, pp. 621-624, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.08.077>
- [39] H. Tomiyasu, H. Shikata, K. Takao, N. Asanuma, S. Taruta, and Y.-Y. Park, "An aqueous electrolyte of the widest potential window and its superior capability for capacitors," *Scientific reports*, vol. 7, no. 1, p. 45048, 2017. <https://doi.org/10.1038/srep45048>
- [40] C. Meng *et al.*, "Multifunctional water-organic hybrid electrolyte for rechargeable zinc ions batteries," *Chemical Engineering Journal*, vol. 450, p. 138265, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138265>
- [41] Z. Khan, D. Kumar, and X. Crispin, "Does water - in - salt electrolyte subdue issues of Zn batteries?," *Advanced Materials*, vol. 35, no. 36, p. 2300369, 2023. <https://doi.org/10.1002/adma.202300369>
- [42] Y. Liu *et al.*, "Copper hexacyanoferrate solid - state electrolyte protection layer on Zn metal anode for high - performance aqueous zinc - ion batteries," *Small*, vol. 18, no. 38, p. 2203061, 2022. <https://doi.org/10.1002/sml.202203061>

- [43] S.-q. Yang *et al.*, "Li₄V₂Mn (PO₄)₄-stabilized Li [Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}] O₂ cathode materials for lithium ion batteries," *Nano Energy*, vol. 63, p. 103889, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103889>
- [44] M. R. Esmaili, S. Noorsina, and S. K. Sadrnezhad, "High-entropy spinel-structured (VCrNiCoMn)₃O₄ anode for Li-ion batteries," *Journal of Energy Storage*, vol. 105, p. 114796, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.114796>