



اثر هم‌افزایی نانوساختارهای گل‌مانند چهارچوب آلی - فلزی مس/گرافن در افزایش کارایی الکتروشیمیایی ابرخازن‌ها

مرضیه آزادفلاح¹، آرمان صدقی^{2*}، هادی حسینی³

1- دانشجوی دکتری مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین

2- دانشیار، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین

3- فوق دکتری شیمی تجزیه دانشگاه صنعتی شریف، تهران

* قزوین، صندوق پستی 16818-34149، sedghi@eng.ikiu.ac.ir

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 24 خرداد 1398

پذیرش: 26 مرداد 1398

ارائه در سایت: اردیبهشت 1399

کلیدواژگان:

ابرخازن

نانوکامپوزیت

گرافن

چهارچوب‌های آلی - فلزی

چکیده

چهارچوب‌های آلی-فلزی به دلیل سطح ویژه بالا و مناسب بودن اندازه تخلخل به عنوان مواد الکترودی در ابرخازن‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. با این حال استفاده از چهارچوب‌های آلی-فلزی به عنوان مواد الکترودی به تنهایی در ابرخازن‌ها، هدایت الکتریکی ضعیف، پایداری ناکافی و خواص مکانیکی نامرغوب را در پی داشته و منجر به کاهش کارایی شدند. در مقاله حاضر برای بهبود هدایت الکتریکی و استفاده از سطح ویژه چهارچوب‌های آلی-فلزی، ترکیب گرافن با چهارچوب‌های آلی-فلزی مس به روش سنتز هیدروترمال تهیه شد و برای جلوگیری از آگلومراسیون، گرافن (در مقادیر 0/0، 2/5، 5 و 10/0 درصد) در حین سنتز افزوده شد. جهت بررسی ساختاری نانوکامپوزیت‌های حاصل، از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی فوریه مادون قرمز (FTIR)، آنالیز تعیین سطح ویژه (BET)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شد. برای بررسی رفتار ابرخازنی، آزمون‌های الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ای و امپدانس الکتروشیمیایی و شارژ-دشارژ انجام شد. الکترودهای ساخته شده از گرافن و چهارچوب آلی-فلزی بر پایه مس در الکترولیت 6M KOH، به ترتیب دارای ظرفیت ویژه 217 و 187 F/g بود. در حالی که کامپوزیت آنها دارای ظرفیت 550 F/g بود. در نتیجه، بهره‌مندی از خواص هم‌افزایی کامپوزیت و افزایش هدایت الکتریکی چهارچوب‌های آلی-فلزی با گرافن، منجر به دسترس پذیری بیشتر تخلخل‌ها و افزایش ظرفیت کل ذخیره بار شد.

Synergic effect of flower-like Cu-based metal-organic framework/graphene nanostructures on electrochemical performance of supercapacitors

Marziyeh Azadfalah¹, Arman Sedghi^{1*}, Hadi Hosseini²

1- Department of Metallurgy and Materials Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.

2- Department of Chemistry, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

* P.O.B. 34149-16818, Qazvin, Iran, sedghi@eng.ikiu.ac.ir

Article Information

Original Research Paper
Received 14 June 2019
Accepted 17 August 2019
Available May 2020

Keywords:

Supercapacitor
Nanocomposite
Graphene
Metal-organic framework

Abstract

Metal-organic frameworks (MOFs) have been used as electrode materials in supercapacitors (SCs) due to their high specific surface area and the suitability of porosity. However, using single-component MOFs in SCs results in poor electrical conductivity, insufficient stability, and poor mechanical properties, and thwart the effect of high capacity and efficient performance. In this paper, to improve the electron transfer rate and utilize the specific surface of MOFs, graphene was combined by copper-MOF via hydrothermal in-situ synthesis. To prevent agglomeration, graphene (0.0, 2.5, 5, and 10.0 wt%) was added during the synthesis. To characterize the structure of nanocomposites, X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Brunauer-Emmett-Teller (BET), transmission electron microscopy (TEM), and field emission scanning electron microscopy (FESEM) analysis were used. Electrochemical tests such as cyclic voltammetry, electrochemical impedance, and repeatability behavior were performed to study the supercapacitor behavior. The electrodes made by graphene and the copper-based MOFs had the specific capacity of 217 and 187 F/g in a 6M KOH electrolyte, respectively, while their composite had the specific capacity of 550 F/g. As a result, the synergic effect in the composite and enhanced electrical conductivity of MOFs resulted in greater availability of porosities and increased total storage capacity.

1- مقدمه

منابع انرژی زیست سازگار با توان بالا به خوبی احساس می‌شود.

ابرخازن‌های الکتروشیمیایی دستگاه‌های ذخیره‌کننده جدیدی هستند که به دلیل خصوصیات هم‌چون تأمین پالسی توان، طول

با رشد سریع بازار در زمینه‌های دستگاه‌های الکترونیکی قابل حمل و خودروهای الکتریکی هیبریدی، نیاز روزافزون و ضروری به

Please cite this article using:

M. Azadfalah, A. Sedghi, H. Hosseini, Synergic effect of flower-like Cu-based metal-organic framework/graphene nanostructures on electrochemical performance of supercapacitors, Iranian Journal of Manufacturing Engineering, Vol. 7, No. 2, pp. 33- 41, 2020 (in Persian)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

بزرگ، قیمت پایین و فرآیندپذیری آسان) هستند، اما محدودیت در ظرفیت ذخیره‌ی انرژی (معمولاً کمتر از 200 F/g) در این دسته از مواد، استفاده از آن‌ها را تنها به مصارفی خاص محدود می‌کند. گرافن نیز به دلیل خصوصیات استثنائی و بسیار عالی الکتریکی و مکانیکی، از دیگر مواد مورد توجه در این زمینه است [7].

علاوه بر کربن، اکسیدهای فلزی، به‌واسطه ظرفیت ویژه بالا، جذابیت زیادی را به‌عنوان ماده‌ی الکترودی نشان می‌دهند که برای کاربرد به‌عنوان ابرخازن الکتروشیمیایی مناسب است. اکسیدهای فلزات واسطه مثل V_2O_5 ، NiO ، MnO_2 ، Fe_3O_4 و RuO_2 به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان ماده الکترودی برای شبه خازن‌ها مطالعه شده است [6]. اکسیدهای فلزات انتقالی ظرفیت بالاتر و چگالی انرژی بالاتر نسبت به مواد بر پایه کربنی از خود نشان می‌دهند. با این وجود میکروساختار مواد اکسید فلزات ممکن است تخریب شود و فاز اصلی آن ممکن است به علت واکنش‌های مداوم تغییر کند که در نتیجه سیکل پذیری ضعیفی برای کاربردهای تجاری خواهد داشت.

گزینه دیگری که به‌عنوان ماده الکترودی در ابرخازن‌های الکتروشیمیایی بکاربرده می‌شود، پلیمرهای هادی است که به دلیل هزینه کم، اثرات زیست‌محیطی پایین، رسانایی زیاد، پنجره پتانسیل وسیع، ظرفیت ذخیره بالا، تخلخل زیاد و برگشت‌پذیری بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند [8]. رفتار شارژ/دشارژ این پلیمرها مربوط به فرآیند واکنش فارادی است. اکثراً پلیمرهای مورد استفاده شامل پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول، پلی‌تیوفن و مشتقات مشابه آن‌هاست. مشکل عمده پلیمرهای هادی پایداری مکانیکی ضعیف در طول چرخه به‌واسطه متورم شدن و انقباض است [9]. در دهه‌های اخیر مواد کامپوزیتی توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. در میان مواد الکترودی مختلف گزارش شده، کامپوزیت‌های بر پایه گرافن به‌عنوان یکی از کاندیداهای امیدبخش برای ابرخازن‌ها مورد توجه قرار گرفتند [10، 11]. به‌طور ویژه این الکترودها توسط گرافن‌های با ساختار سه‌بعدی ساخته می‌شوند که کارایی عالی در سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی به علت سطح ویژه بالا (به‌صورت تئوری 2630 مترمربع بر گرم)، هدایت الکتریکی بالا، هدایت حرارتی خوب (5000 وات بر متر بر کلونین) و خواص مکانیکی خوب از خود نشان می‌دهند [12]. علاوه بر این، ساختمان سه‌بعدی گرافن‌ها می‌تواند به‌عنوان بستر (اسکلت) برای لایه‌نشانی نانو مواد فعال بی‌شماری به کار برده شود که می‌تواند اثر هم‌افزایی برای دستیابی به کارایی بالای ابرخازن‌ها ایجاد کند [10].

عمر چرخه‌ای بلند (بیشتر از 100000 چرخه)، اصول ساده و دینامیک سریع پخش بار الکتریکی، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب نموده‌اند و بهبود چگالی توان، چگالی انرژی و عمر چرخه‌ای آن‌ها موضوع مورد تحقیق بسیاری از محققین است. ابرخازن‌ها جهت استفاده در سیستم‌هایی که مستلزم چرخه‌ی کوتاه بارگیری و اعتماد بسیار زیاد در عملکرد هستند (مانند جرقه‌تیل، لیفتراک و وسایل حمل‌ونقل الکتریکی) بسیار ایده‌آل هستند. کاربرد اخیر آن‌ها در درب‌های اضطراری هواپیمای Airbus A380 گزارش شده است که نشان‌دهنده‌ی کارایی قابل اعتماد و ایمن آن‌ها است [1-3].

ابرخازن‌ها به‌عنوان پلی جهت پر کردن فاصله‌ی میان باتری‌ها و خازن‌ها و به‌منظور دستیابی به سیستم‌های ذخیره انرژی (چگالی انرژی حد متوسط) با قابلیت شارژ سریع طراحی شده‌اند. در سال‌های اخیر، ساختار خازن‌ها توسعه یافته و ظرفیت خازنی آن‌ها به صدها یا هزاران فاراد رسیده است. این نسل از خازن‌ها به‌طور معمول به‌عنوان ابرخازن‌ها شناخته شده و برای اولین بار با استفاده از مواد کربنی با سطح ویژه‌ی بالا ساخته شدند. ظرفیت خازنی در این سیستم‌ها به‌منظور توازن بار در ماده‌ی کربنی با مکانیزم ذخیره بار در لایه دوگانه‌ی الکتریکی (در سطح مشترک محلول الکترولیت و کربن) حاصل می‌شود [1، 4]. ظرفیت خازنی نوع دیگری از ابرخازن‌ها (که از آن‌ها با عنوان شبه خازن‌ها یاد می‌شود) از طریق ذخیره‌ی بار توسط واکنش‌های سطحی اکسایش-کاهش حاصل می‌شود [1].

1-1- مواد الکترودی ابرخازن‌ها

مواد الکترودی یکی از فاکتورهای کلیدی تعیین کارایی الکتروشیمیایی سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی است و انتخاب مواد الکترودی نقش مهمی را در تشخیص رفتار الکتریکی ابرخازن‌های الکتروشیمیایی بازی می‌کند. هدایت بالا و سطح بالای قابل دسترسی به الکترولیت از پیش‌نیازهای اصلی مواد فعال مورد استفاده در ابرخازن‌ها برای دستیابی به کارایی الکتروشیمیایی بالا است؛ بنابراین یک نیاز قوی برای توسعه آسان و مقرون‌به‌صرفه برای سنتز مواد پیشرفته کاربردی دارای خصوصیات چگون ثبات بالا، هدایت الکتریکی بالا، تخلخل دائمی با اندازه تخلخل قابل تنظیم و حجم تخلخل بالا وجود دارد. مواد الکترودی مختلف با ساختارهای معروف توسعه یافتند که شامل مواد کربنی، اکسیدهای فلزی، پلیمرهای هادی و کامپوزیت‌های بر پایه گرافن هست [5-7]. از جمله بیشترین مواد مورد مطالعه در ساختار الکترودها، کربن‌های فعال شده (به علت سطح ویژه‌ی

چهارچوب‌های آلای-فلزی مرتبط هستند، عبارت‌اند از 1- بکارگیری خود چهارچوب‌های آلای-فلزی که از طریق مکانیزم لایه دوگانه الکتریکی در سطوح داخلی آن‌ها و یا بهره‌مندی از واکنش اکسید-احیا مراکز فلزی ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی را انجام می‌دهند، 2- کربن‌های مشتق شده از چهارچوب‌های آلای- فلزی برای دستیابی به کربن‌های میکرو متخلخل و افزایش ظرفیت از طریق افزایش رسانایی و 3- اکسیدهای فلزی مشتق شده از چهارچوب‌های آلای-فلزی و ذخیره‌سازی انرژی به صورت فارادیک با انتقال بار بین الکترولیت و الکتروود.

در تحقیقات گذشته از چهارچوب‌های آلای-فلزی $\text{Co}_8\text{-MOF-5 (Zn}_{0.68}\text{Co}_{0.32}\text{O(BDC)}_3\text{(DEF)}_{0.75})$ به عنوان الکتروود برای ابرخازن‌های لایه دوگانه الکتریکی استفاده شد [17، 18]. پس از آن چهارچوب آلای-فلزی دیگری بر پایه کبالت با رفتار شبه‌خازنی با ظرفیت ویژه 206 F/g به دست آمد. توسط گروه مشابهی پژوهش‌های بیشتری در این زمینه انجام شد [17، 18] و سه لیگاند آلای با طول‌های مولکولی متفاوت برای تنظیم اندازه حفرات چهارچوب آلای-فلزی بر پایه کبالت استفاده شدند. در پژوهش دیگری، گروه وی³ در نهایت از یک ساختار لایه‌لایه چهارچوب آلای-فلزی بر پایه نیکل به عنوان الکتروود ابرخازن با ظرفیت ویژه بالای 1127 F/g و 668 در نرخ‌های $0/5$ و 10 آمپر بر گرم و پایداری چرخه‌ای استفاده کردند. اخیراً چهارچوب‌های آلای-فلزی دیگری (Uio-66) بر پایه Zr بیشترین ظرفیت ویژه (1144 F/g) را از خود نشان دادند [19]. برخی از چهارچوب‌های آلای-فلزی و ویژگی‌های ابرخازنی آن‌ها در جدول 1 نشان داده شده است [14].

در سال‌های اخیر، چهارچوب‌های آلای-فلزی (MOFs)¹ به دلیل سطح ویژه بالا و مناسب بودن اندازه تخلخل و ساختار قابل کنترل برای ابرخازن‌ها مورد استفاده قرار گرفته و به‌طور وسیعی ویژگی‌های ساختاری و سنتز آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است. چهارچوب‌های آلای-فلزی موادی متشکل از دو بخش اصلی گره و اتصال دهنده می‌باشند. گره‌ها عموماً خوشه‌هایی از فلزات بوده و اتصال دهنده‌ها هم معمولاً لیگاندهای آلای را شامل می‌شوند. ساختار این مواد می‌تواند به صورت یک، دو و یا سه‌بعدی باشد [13، 14]. تاکنون چهارچوب‌های آلای-فلزی متنوعی بالغ بر 20000 نوع چهارچوب‌های آلای-فلزی مختلف سنتز شده‌اند [14]. برای سنتز چهارچوب‌های آلای-فلزی فلزات انتقالی (همچون Zn, Co, Cu, Fe, Ni)، عناصر قلیایی خاکی (چون Sr, Ba)، عناصری همچون In, Ga و اکتینیدها (U, Th) و مخلوطی از فلزات استفاده می‌شوند. در برخی از موارد، چهارچوب‌های آلای-فلزی انعطاف‌پذیر هستند. این بدان معنا است که این مواد می‌توانند در دماهای مختلف اندازه حفره‌ی متفاوتی داشته باشند که عموماً قادرند با افزایش دما تا حد خاصی از خود افزایش حجم نشان بدهند، که این ویژگی در احیای این مواد می‌تواند کاربرد داشته باشد. ساختار نهایی و خواص چهارچوب‌های آلای-فلزی وابسته به دو فاکتور عمومی مواد اولیه و فرآیند سنتز هستند. در مورد مواد اولیه دو عامل یون فلزی و یا خوشه‌های فلزی از یک‌طرف و اتصال‌دهنده‌های آلای از طرف دیگر که واحدهای سازنده‌ی ثانویه² (SBU) نامیده می‌شوند [15] مورد توجه هستند.

2-1- پیشینه تحقیق

چهارچوب‌های آلای-فلزی و نانومواد حاصل از آن‌ها پتانسیل و امتیازات زیادی برای کاربرد در ابرخازن‌ها دارند زیرا که آن‌ها دارای سطح ویژه بالا و حفرات و نانوساختارهای قابل کنترلی هستند [14]؛ بنابراین بسیار مطلوب است که به‌طور مستقیم از چهارچوب‌های آلای-فلزی، نانو ذرات مختلف تهیه شود یا با رشد دادن روی بسترهای جدید همچون کربن پارچه‌ای، نانولوله کربنی، آئروژل‌ها، مواد فعال با سطح ویژه بالا برای کاربردهای الکتروشیمیایی تهیه شود [16]. در فرآیند دیگری چهارچوب‌های آلای-فلزی می‌توانند به‌عنوان پیش‌ماده و بستری برای آماده‌سازی کربن‌های متخلخل و اکسیدهای فلزی یا سولفیدها استفاده شوند. سه نوع از نانومواد که به

جدول 1 چهارچوب‌های آلای-فلزی در کاربردهای ابرخازنی [14].
Table 1 Metal-Organic frameworks for supercapacitor applications

ظرفیت (F/g)	نرخ	الکترولیت	سطح ویژه (m ² g ⁻¹)	نمونه‌ها
206/67	0/6 A/g	1 M LiOH	2900	Co-MOF
131/8	10 mV/s	-	9/09	Co-BDC
147/3	10 mV/s	-	20/29	Co-NDC
179/2	10 mV/s	-	138/35	Co-BPDC
1127	0/5 A/g	6 M KOH	-	Ni-MOF-24
1144	5 mV/s	6 M KOH	1047	Zr-MOF ₁
811	5 mV/s	6 M KOH	933	Zr-MOF ₂
517	5 mV/s	6 M KOH	732	Zr-MOF ₃
207	5 mV/s	6 M KOH	596	Zr-MOF ₄

³ Wei

¹ Metal organic framework

² Secondary building units

باین‌حال استفاده از چهارچوب‌های آلی-فلزی به‌عنوان مواد الکتروودی به‌تنهایی در ابرخازن‌ها، هدایت الکتریکی ضعیف، پایداری ناکافی و خواص مکانیکی نامرغوب را در پی داشته و اثرات ظرفیت بالا و کارایی مناسب را خنثی می‌کند [20]. به همین جهت برای رفع مشکلات چهارچوب‌های آلی-فلزی و رفع مشکلات مربوط به الکترودهای مورد استفاده در ابرخازن‌های لایه دوگانه الکتریکی و شبه خازن‌ها، مواد الکتروودی به‌صورت کامپوزیتی مورد استفاده قرار می‌گیرند؛ که برای ارتقا هدایت چهارچوب‌های آلی-فلزی، آن‌ها با مواد رسانا همانند کربن سیاه، گرافن و پلی آنیلین ترکیب می‌شوند که ترکیب آن‌ها با زنجیره‌های پلیمری مقاومت الکتریکی چهارچوب‌های آلی-فلزی را کاهش می‌دهد؛ ولی سطح ویژه چهارچوب‌های آلی-فلزی را نیز کاهش می‌دهد. برای بهبود نرخ انتقال الکترون بیشتر و استفاده از سطح ویژه چهارچوب‌های آلی-فلزی، ترکیب گرافن با چهارچوب‌های آلی-فلزی یک مسیر مؤثر است که از معایب این روش نیز آگلومره شدن ورقه‌های گرافن است. لذا در پژوهش حاضر برای ارتقای هدایت این مواد و جلوگیری از آگلومره شدن ورقه‌های گرافن، چهارچوب‌های آلی-فلزی به روش سنتز همزمان با گرافن ترکیب شده و رفتار الکتروشیمیایی کامپوزیت چهارچوب‌های آلی-فلزی/گرافن در مقایسه با چهارچوب آلی-فلزی مورد بررسی قرار گرفت که با بهره‌مندی از خواص هم‌افزایی کامپوزیت و افزایش هدایت الکتریکی چهارچوب‌های آلی-فلزی با گرافن، بهره‌مندی از ویژگی‌های مثبت هر یک از آن‌ها، به عملکرد و کارایی بهتر دست‌یافت.

2-2- تهیه الکتروود کار

برای تهیه الکتروود کار، ابتدا فوم نیکل با سطح مقطع 1 cm^2 برش داده شد. ماده فعال الکتروودی، کربن سیاه و PVDF (چسب) با نسبت (85:10:5) ترکیب شده و توسط حلال NMP به‌صورت یک جوهر درآمد و سپس جوهر تهیه شده به روش پاشش روی فوم نیکل ریخته شد و در خشک‌کن به مدت 10 ساعت تحت دمای 70°C خشک شد.

2- فعالیت‌های تجربی

2-1- ساخت نانو کامپوزیت

در این کار از مواد مصرفی با خلوص بالا استفاده شد و همه محلول‌ها با استفاده از آب مقطر دو بار تقطیر تهیه شد. برای ساخت نانو کامپوزیت از کربوکسیلیک اسید سه‌تایی (BTC) شرکت سیگما-آلدریج، نیترات مس سه آبه شرکت سیگما-آلدریج، گرافن از شرکت XG science و اتانول مرک استفاده شد و برای ساخت الکتروود جهت انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی از فوم نیکل (ضخامت $1/5$ میلی‌متر و تخلخل $95\% \sim 98\%$) شرکت MTI، پلی وینیلیدن فلورید (PVDF) شرکت سیگما-آلدریج، ان متیل 2- پیرونییدول (NMP) شرکت BASF و پتاسیم هیدروکسید شرکت مرک استفاده شد. سنتز نانو کامپوزیت چهارچوب آلی-فلزی/گرافن به روش هیدروترمال انجام شد. برای سنتز نانو کامپوزیت چهارچوب آلی-فلزی/گرافن، ابتدا

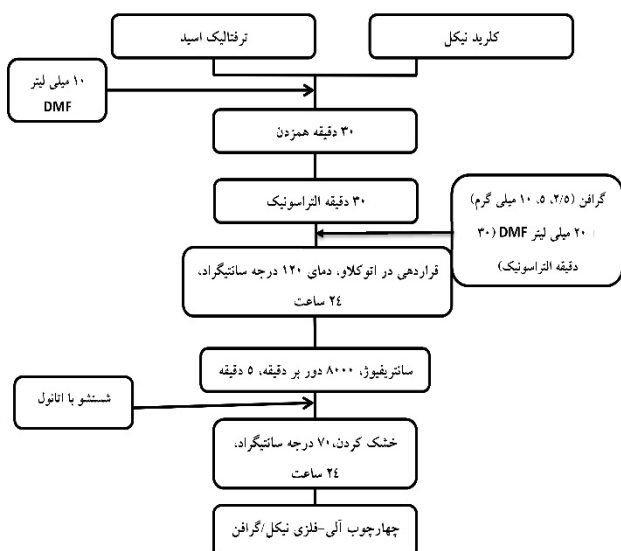


Fig. 1 The flowchart of how a copper-based metal organic framework/graphene nanocomposite is prepared

شکل 1 فلوجارت تهیه نانو کامپوزیت چهارچوب آلی فلزی بر پایه مس/گرافن

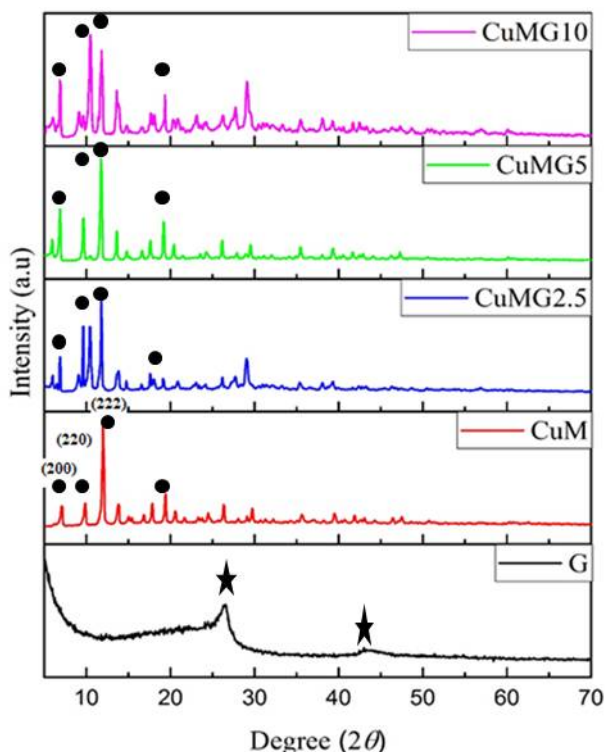


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of graphene, CuM, CuMG2.5, CuMG5 and CuMG10

شکل 2 الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های گرافن، CuM، CuMG2.5، CuMG5 و CuMG10

در نمونه‌های کامپوزیتی یک مقداری شیفت پیک نسبت به CuM وجود دارد که نشان دهنده بلندتر بودن طول پیوندها در نمونه‌های کامپوزیتی است. همچنین پیک‌های پراش در نمونه‌های کامپوزیتی با نمونه CuM مطابقت داشته و اثبات کننده این امر هست که ساختار کریستالی خود را در کامپوزیت حفظ می‌کند و همچنین با افزودن گرافن هیچ تخریبی در ساختار کریستالی CuM ایجاد نمی‌شود.

3-2- آنالیز میکروسکوپی

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه‌های CuM (الف-ب) و CuMG5 (ج-ه) در شکل 3 نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل 3- الف مشخص است چهارچوب‌های آلی-فلزی با هندسه هشت ضلعی منظم و لبه‌های مشخص و تیز سنتز شده است و زمانی که گرافن به ساختار افزوده شده است، ذرات هشت ضلعی به ساختار لایه‌لایه‌ای و گل‌مانند تغییر شکل یافته‌اند (شکل 3-ه). این نتایج نشان دهنده تأثیر گرافن بر ساختار CuM و ایجاد تغییر مورفولوژیک و رسیدن به سطح ویژه موثرتر شده است. همچنین جالب است که گرافن به‌عنوان عامل جوانه‌زا در شکل‌گیری CuM شرکت کرده و سپس در طول فرآیند واکنش هیدروترمال

در ادامه فوم نیکل پرس شد و جهت انجام آزمون سه الکترودی استفاده شد. وزن ماده فعال الکترودهای تهیه شده 3 میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع بود. برای ساده‌سازی اسامی نمونه‌ها، برخی اختصارات در جدول 2 شرح داده شده است.

در این کار آنالیز پراش اشعه ایکس برای شناخت فازها توسط دستگاه PHILIPS مدل PW1730 با لامپ Cu-Kα در بازه زاویه 5 تا 70 درجه انجام شد. آزمون FTIR با دستگاه اسپکتروفتومتر Thermo و در محدوده عدد موج 4000 تا 400cm^{-1} انجام شد. برای مشاهده مورفولوژی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی ساخت شرکت TE-SCAN مدل MIRA3 استفاده شد. آنالیزهای الکتروشیمیایی برای بررسی کارایی الکترودهای ساخته شده و عملکرد آن‌ها در یک سامانه سه الکترودی با دستگاه پتانسیواستات ORIGAFLEX500 انجام شد. در انجام همه آزمون‌های الکتروشیمیایی، از محلول پتاسیم هیدروکسید (KOH) 6M به‌عنوان الکترولیت، الکترود مرجع از Ag/AgCl(KCl(s)) با محلول KCl اشباع و الکترود کمکی از جنس ورقه پلاتینی و الکترود تهیه شده به‌عنوان الکترود کار استفاده شد [20, 21].

3- نتایج و بحث

3-1- آنالیز پراش اشعه ایکس

در شکل 2 الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) برای نمونه CuM و G و تمام نمونه‌های کامپوزیتی نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در نمونه CuM، پیک‌های پراش در $7/08$ ، $9/80$ و $12/02$ درجه به ترتیب مربوط به صفحات پراش (200)، (220) و (222) بوده و به‌خوبی با ساختار معکبی HKUST-1 تطابق دارد (شماره کارت 00-062-1183) [20, 22]. در نمونه G، دو پیک پراش در زوایای پراکندگی $26/3$ و 43 درجه مربوط به ساختار گرافیتی است [24].

جدول 2 شرح برخی از اختصارات به‌کاربرده شده در مقاله
Table 2 Description of the abbreviations used in the article

ردیف	نام نمونه	نام اختصاری
1	چهارچوب آلی-فلزی مس	CuM
2	چهارچوب آلی-فلزی مس + 2/5% گرافن	CuMG2.5
3	چهارچوب آلی-فلزی مس + 5% گرافن	CuMG5
4	چهارچوب آلی-فلزی مس + 10% گرافن	CuMG10
5	گرافن	G

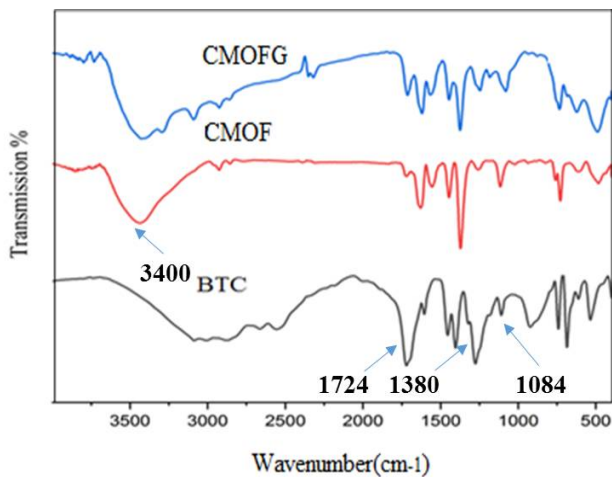


Fig. 4 FT-IR patterns of organic ligand (BTC), CuM and CuMG5
 شکل 4 طیف مادون قرمز (FTIR) نمونه‌های لیگاند آلی (BTC) و CuM و CuMG5

به فرم کاهنده تبدیل شده که به‌طور قابل توجهی سطح ویژه، هدایت الکتریکی و فعالیت اکسید-احیا مواد را افزایش می‌دهد [20 و 23]. شکل 3-و آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مربوط به نمونه کامپوزیت CuMG5 است که نشان دهنده متخلخل بودن ساختار کامپوزیت بوده و همچنین مشاهده می‌شود که صفحات گرافن به‌خوبی در بین چهارچوب‌های آلی-فلزی مس توزیع شده‌اند.

3-3- آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز

شکل 4 آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز فوریه (FTIR) را برای نمونه‌های BTC (لیگاند آلی)، CuM و CuMG5 نشان می‌دهد. وجود پیوند جذبی در ناحیه $1300-1700\text{ cm}^{-1}$ در نمودار به منطقه اثرانگشت BTC اختصاص داده شده است.

پیوندها در 1380 cm^{-1} به پیوند کششی متقارن گروه‌های کربوکسیلیک مرتبط بوده و پیوندهای جذبی بین 1300 cm^{-1} و 1700 در نمونه CuM مربوط به پیوندهای کششی نامتقارن گروه‌های کربوکسیلیک BTC است [25]. در نانوکامپوزیت CuMG5، تمامی پیوندهای جذبی CuM مشاهده شد و نشان دهنده حفظ موقعیت CuM در نانوکامپوزیت است. پیک‌های مشخص در 1380 و 1084 cm^{-1} به ارتعاشات C-O نسبت داده شد و در نانو کامپوزیت CuMG5 تمامی پیک‌ها و پیوندهای مربوط به CuM و BTC و گرافن به‌خوبی قابل مشاهده است [20].

3-4- آنالیز BET

به‌منظور محاسبه سطح ویژه حفرات و همچنین اندازه شعاع حفرات از تکنیک BET استفاده شد. نحوه عملکرد سیستم BET بر اساس سنجش حجم جذب و واجذب گاز نیتروژن (رفتار مولکول‌های گاز در پدیده جذب سطحی) بر سطح ماده در دمای ثابت است. شکل 5، ایزوترم جذب و واجذب را برای دو نمونه CuM و CuMG5 نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر دو دارای ایزوترم نوع I می‌باشند، اگرچه ایزوترم‌های نوع I، II و III برگشت‌پذیر هستند، اما نوع I می‌تواند دارای حلقه پسماند (هیسترسیس) باشد، همان‌طور که در شکل 5 مشاهده می‌شود نمونه‌ها دارای هیسترسیس نوع H3 هستند که به معنی حضور مزوحفرات در ساختار نمونه‌ها است. در جدول 3، میانگین اندازه شعاع حفرات و مساحت سطح ویژه مشاهده می‌شود، مقدار سطح ویژه برای نمونه چهارچوب آلی-فلزی مس (CuM) بیشتر از

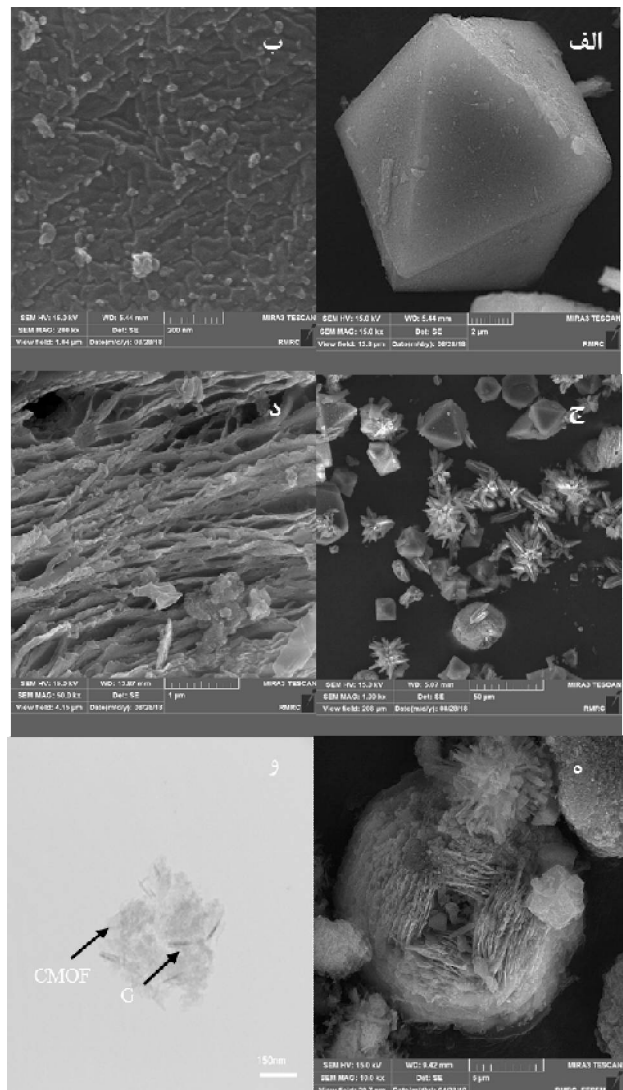


Fig. 3 FESEM analysis of CuM (a-b) and CuMG (c-d)
 شکل 3 آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه‌های CuM (الف-ب) و CuMG (ج-د)

$$C = \frac{\int I dV}{s \Delta V} \quad (1)$$

ولتامتری چرخه‌ای الکترودهای گرافن، CuM و نمونه‌های کامپوزیتی در شکل 6 آورده شده است. گستره پتانسیل 0/1- تا 0/6 ولت و سرعت روبش 10 mV/s انتخاب شد. شکل‌های هیستریزس گونه (بیک‌های آندی و کاتدی) این ولتاموگرام‌ها بیانگر رفتار شبه خازنی و هیبریدی الکترودهای تهیه شده است. ظرفیت ویژه نمونه‌های G، CuM، CuMG2.5، CuMG5 و CuMG10 به ترتیب 217، 187، 268، 550 و 148 F/g بدست آمد که برای نمونه CuM، 187 F/g بود، در حالی که کامپوزیت آن با مقدار 5% گرافن (CuMG5) دارای ظرفیت 550 F/g در نرخ اسکن 10mV/s بود، که نشان دهنده عملکرد مؤثر گرافن در افزایش هدایت الکتریکی و بهره‌وری از سطح ویژه مناسب چهارچوب‌های آلی-فلزی است. همچنین ملاحظه می‌شود که با افزایش مقدار گرافن به 10%، ظرفیت کاهش می‌یابد که احتمالاً به دلیل آگلومره شدن ذرات گرافن و مقدار بیش از حد گرافن است.

شکل 7 نمودار شارژ-دشارژ نمونه‌ها را در چگالی جریان 1 A/g نشان می‌دهد. تمام منحنی‌ها یک افت مربوط به IR دارند که نشان دهنده حضور مقاومت داخلی است. در مقایسه با CuM، نمونه‌های کامپوزیتی زمان تخلیه بیشتری از خود نشان داده است که نشان می‌دهند و نمونه CuMG5 دارای بیشترین زمان تخلیه و ظرفیت بالاتری است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، دشارژ نمونه کامپوزیتی تخلیه غیرخطی با یک انحنای کم دارد که نشان دهنده رفتار شبه خازنی بهتر الکترودها نسبت به سایر نمونه‌ها است [24].

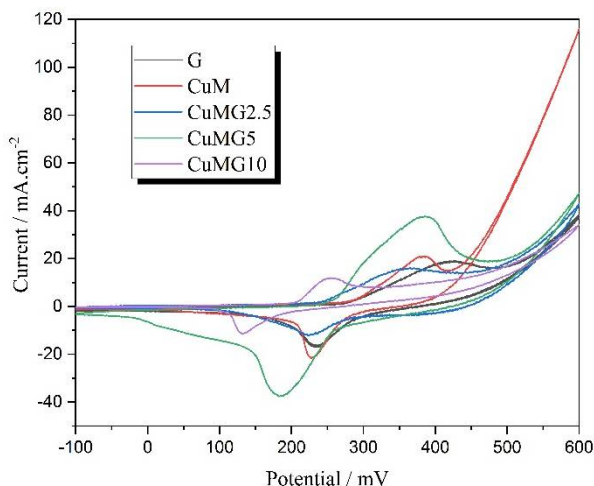


Fig. 6 The CV curves of electrodes in scan rate 10 mV s⁻¹

شکل 6 ولتامتری چرخه‌ای الکترودها در سرعت روبش 10mV/s

نمونه کامپوزیتی است که این امر به دلیل قرارگیری لایه‌های گرافن در ساختار چهارچوب آلی-فلزی مس است. همچنین میانگین قطر حفرات نمونه کامپوزیتی در محدوده مزومتخلخل بوده و برای کاربری در ابرخازن بسیار مناسب است [20].

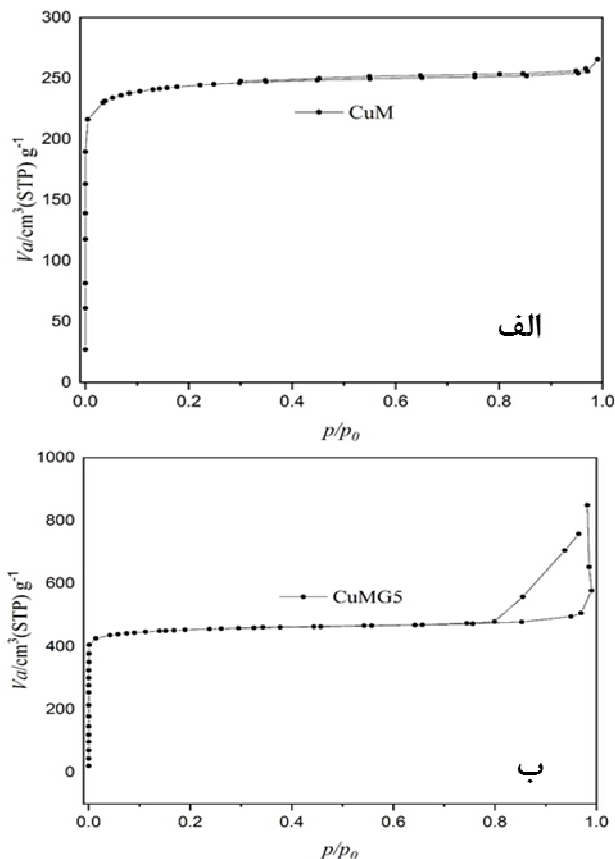


Fig. 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherm of a) CuM and b) CuMG5

شکل 5 ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن نمونه‌های الف) CuM و ب) CuMG5

جدول 3 سطح ویژه و اندازه حفرات نمونه‌ها

Table 3 The pore parameters and specific surface area of the samples

نام نمونه	سطح ویژه (m ² /g)	میانگین قطر حفرات (nm)
CuM	879/17	1/8675
CuMG5	1757/6	2/9895

3-5- آنالیزهای الکتروشیمیایی

ولتامتری چرخه‌ای برای بررسی برگشت‌پذیری الکتروشیمیایی و محاسبه ظرفیت ویژه ابرخازن‌ها بکاربرده شد. با استفاده از منحنی ولتامتری چرخه‌ای (جریان در برابر ولتاژ) می‌توان ظرفیت ابرخازن تهیه شده را محاسبه نمود که این عمل با محاسبه سطح نمودار و تقسیم بر میزان ولتاژ و نرخ اسکن محاسبه شد (ابطه 1) [22].

همچنین نمونهی CuMG5 با شیب خط نزدیک‌تر به 90 درجه نسبت به CuM و دیگر نمونه‌ها عملکرد خازنی بهتری را از خود به نمایش می‌گذارد که به علت حضور مؤثر گرافن در این ساختار است [20].

4- نتیجه‌گیری

سنتز نانوکامپوزیت چهارچوب آلی-فلزی مس/گرافن به روش هیدروترمال و به صورت همزمان به‌خوبی انجام شد و آنالیزهای XRD، FTIR، BET و میکروسکوپی به‌خوبی تایید کننده این امر هستند. همچنین طبق نتایج آزمون‌های الکتروشیمی در نانو کامپوزیت CuMG5، در اثر هم‌افزایی گرافن و چهارچوب آلی-فلزی مس، ظرفیت بالای 550 F/g در نرخ اسکن 10 mV/s در الکترولیت 6 M KOH بدست آمد. افزودن گرافن منجر به افزایش هدایت الکترودها، پخش‌شدگی بیشتر چهارچوب‌های آلی-فلزی، در دسترس‌پذیری بیشتر تخلخل‌ها و افزایش ظرفیت شده است و این نانوکامپوزیت را به یک ماده بسیار مناسب برای کاربردهای پیشرفته مانند الکترودهای ابرخازن تبدیل کرده است.

5- مراجع

- [1] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, New York: Plenum Publishers, 1999.
- [2] L. Wang, Y. Han, X. Feng, et al, Metal-organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors, *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 307, No. 2, pp. 361-381, 2016.
- [3] G. Wang, Y. Zhang, F. Zhou, et al, Simple and fast synthesis of polyaniline nanofibers/carbon paper composites as supercapacitor electrodes, *J. Energy Storage*, Vol. 7, pp. 99-103, 2016.
- [4] B.A. Xiaofei Li, *Composite Electrodes for Electrochemical Supercapacitors*, Master of Science Thesis, University of McMaster, Hamilton, 2012.
- [5] A.D. Kumarappa, *Advanced Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors*, PhD Thesis, University of McMaster, Hamilton, 2012.
- [6] M. K. Khawaja, *Synthesis and Fabrication of Graphene/Conducting Polymer/Metal*, PhD Thesis, University of South Florida, Florida, 2015.
- [7] Y. Han, Y. Ge, Y. Chao, C. Wang, & G. G. Wallace, Recent progress in 2D materials for flexible supercapacitors, *J. energy chemistry*, Vol. 27, No. 1, pp. 57-72, 2018.
- [8] L. Zhang Li, *Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes*, PhD Thesis, National University of Singapore, Singapore, 2010.
- [9] X. Xu and et.al, Facile fabrication of three-

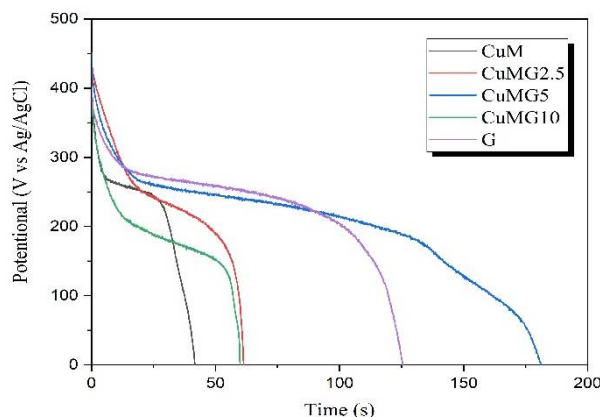


Fig. 7 Galvanostatic charge-discharge curves of electrodes at current densities of 1 A g⁻¹

شکل 7 منحنی شارژ-دشارژ الکترودها در دانسیته جریان 1 A/g

طیف‌سنجی امپدانس یکی از مهمترین روش‌های تعیین مقادیر امپدانس وسایل ذخیره انرژی در فرکانس‌های مختلف است. شکل 8 منحنی نایکوئیست الکترودها را در دامنه فرکانس 10 mHz تا 100 kHz در پتانسیل 0/5 ولت نسبت به الکتروده مرجع نقره/نقره کلرید به نمایش می‌گذارد. همان‌طور که در شکل مشخص است کلیه منحنی‌ها از نظر ظاهری مشابه هستند. نیم دایره موجود در سمت چپ و در فرکانس‌های بالا به فرآیند ذخیره بار در سطح تماس الکتروده/الکترولیت دلالت دارد [25]. این نیم دایره با خطی با شیب 45 تا 90 درجه ادامه می‌یابد که هر چه قطر نیم‌دایره کوچک‌تر باشد، فرآیند انتقال بار با سهولت بیشتری انجام می‌پذیرد. مقدار R_s (مقاومت الکترولیت/الکتروده) نمونه‌های G، CuM، CuMG2.5، CuMG5 و CuMG10 به ترتیب 1/13، 1/48، 1/04، 1/91 و 1/17 بدست آمد که برای CuMG5 کمترین R_s و کوچکترین قطر نیم‌دایره نشان از هدایت بالای این مواد دارد.

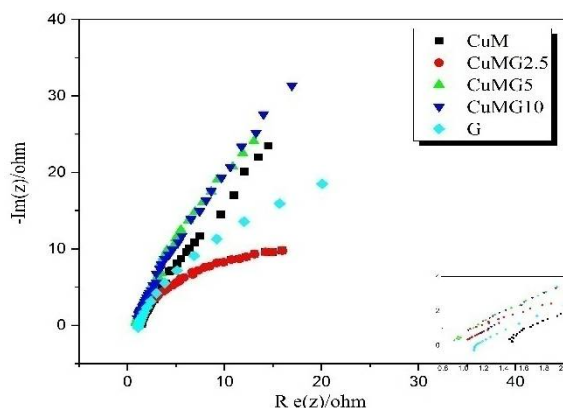


Fig. 8 Nyquist plot of the electrodes within the frequency range of 10 mHz to 100 kHz

شکل 8 منحنی نایکوئیست الکترودها در دامنه فرکانس 10 تا 100 kHz

- dimensions and morphology, *J. Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 171, pp. 53-57, 2013.
- [19] K. M. Choi, H. M. Jeong, J. H. Park, Y. B. Zhang, J. K. Kang & O. M. Yaghi, Supercapacitors of nanocrystalline metal-organic frameworks, *J. ACS Nano*, Vol. 8, No. 7, pp. 7451-7457, 2014.
- [20] Q. Wang, Y. Yang, F. Gao, J. Ni, Y. Zhang, Z. Lin, Graphene oxide directed one-step synthesis of flowerlike graphene@ HKUST-1 for enzyme-free detection of hydrogen peroxide in biological samples, *J. ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 8, No. 47, pp. 32477-32487, 2016.
- [21] M. Azadfalsh, M. Yeganeh Ghotbi, S.S. Mir-Hosseini, Production of Porous Carbon Nanoparticles by Using Zinc Layered Benzoate Nanohybrid Precursors and Investigation its Applications as Polymeric Fuel Cell Cathode Catalyst, *nanomaterial*, Vol. 7, No. 21, pp. 23-33, 2016. (in Persian فارسی)
- [22] P. Wen, et al. Design and synthesis of Ni-MOF/CNT composites and rGO/carbon nitride composites for an asymmetric supercapacitor with high energy and power density, *J. Materials Chemistry A*, Vol. 3, No. 26, pp. 13874-13883, 2015.
- [23] M. Jahan, L. Zhaolin, and P. L. Kian, A Graphene oxide and copper-centered metal organic framework composite as a tri-functional catalyst for HER, OER, and ORR, *J. Advanced Functional Materials*, Vol. 23, No. 43, pp. 5363-5372, 2013.
- [24] H.N. Miankushki, A. Sedghi, S. Baghshahi, Facile and scalable fabrication of graphene/polypyrrole/MnO_x/Cu(OH)₂ composite for high-performance supercapacitors, *J. Solid State Electrochem*, Vol. 22, No. 11, pp. 3317-3329, 2018.
- [25] M. Y. Ghotbi, B.Feli, M. Azadfalsh, & M. Javaheri, Ultra high performance N-doped carbon catalysts for the ORR derived from the reaction between organic-nitrate anions inside a layered nanoreactor, *J. RSC Advances*, Vol. 5, No. 112, pp. 92557-92584, 2015.
- dimensional graphene and metal-organic framework composites and their derivatives for flexible all-solid-state supercapacitors, *J. Chemistry of Materials*, Vol. 24, No. 14, pp. 6058-6065, 2017.
- [10] R.K. Sharma, A.C. Rastogi, and S.B. Desu, Manganese oxide embedded polypyrrole nanocomposites for electrochemical supercapacitor, *J. Electrochimica Acta.*, Vol. 53, No. 26, pp. 7690-7695, 2008.
- [11] F. B. Sambran, H. E. Khaljiri, Experimental investigation of flexural behavior of basalt fibers/epoxy-aluminum laminate composites containing nanoclay particles, *Iranian journal of manufacturing engineering*, Vol. 5, No. 1, pp. 45-54, 2018. (in Persian فارسی)
- [12] S. Shahrokhan, R. Mohammadi, E. Asadian, One-step fabrication of electrochemically reduced graphene oxide/nickel oxide composite for binder-free supercapacitors, *J. hydrogen energy*, Vol. 41, No. 39, pp. 17496-17505, 2016.
- [13] D. Li, D. Yan, X. Zhang, J. Li, T. Lu, L. Pan, Porous CuO/reduced graphene oxide composites synthesized from metal-organic frameworks as anodes for high-performance sodium-ion batteries, *J. Colloid and Interface Science*, Vol. 497, pp. 350-358, 2017.
- [14] Y. Zhao, Z. Song, X. Li, Q. Sun, N. Cheng, S. Lawes, X. Sun, Metal organic frameworks for energy storage and conversion, *J. Energy Storage Materials*, Vol. 2, pp. 35-62, 2016.
- [15] S. Kaskel, *The chemistry of metal-organic frameworks: synthesis, characterization, and applications*, John Wiley & Sons, 2016.
- [16] W. Xia and et.al, High-performance energy storage and conversion materials derived from a single metal-organic framework/graphene aerogel composite, *J. Nano Letters*, Vol. 17, No. 5, pp. 2788-2795, 2017.
- [17] R. Diaz and et.al, Co8-MOF-5 as electrode for supercapacitors, *J. Materials letters*, Vol. 68, pp. 126-128, 2012.
- [18] D.Y. Lee, and et.al, Supercapacitive property of metal-organic-frameworks with different pore