ماەنامە علمى پژوھشى

مهندسی ساخت و تولید ایران www.smeir.org

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

مرضيه آزادفلاح<sup>1</sup>، آرمان صدقى<sup>2\*</sup>، هادى حسينى<sup>3</sup>

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 16818م- 34149، sedghi@eng.ikiu.ac.ir،

اطلاعات مقاله حكىدە چهارچوبهای آلی-فلزی به دلیل سطح ویژه بالا و مناسب بودن اندازه تخلخل به عنوان مواد الکترودی در ابرخازنها مورد استفاده قرار مقاله يژوهشى كامل دريافت: 24 خرداد 1398 گرفتند. بااینحال استفاده از چهارچوبهای آلی-فلزی بهعنوان مواد الکترودی بهتنهایی در ابرخازنها، هدایت الکتریکی ضعیف، پایداری پذيرش: 26 مرداد 1398 ناکافی و خواص مکانیکی نامرغوب را در پی داشته و منجر به کاهش کارایی شدند. در مقاله حاضر برای بهبود هدایت الکتریکی و استفاده ارائه در سایت: اردیبهشت 1399 از سطح ویژه چهارچوبهای آلی-فلزی، ترکیب گرافن با چهارچوبهای آلی-فلزی مس به روش سنتز هیدروترمال تهیه شد و برای كليدواژ گان: جلوگیری از آگلومراسیون، گرافن (در مقادیر 0/0، 2/5، 5 و 10/0 درصد) درحین سنتز افزوده شد. جهت بررسی ساختاری ابرخازن نانوکامپوزیتهای حاصل، از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی فوریه مادون قرمز (FTIR)، آنالیز تعیین سطح ویژه نانوكامپوزيت (BET)، ميكروسكوپ الكتروني عبوري (TEM) و ميكروسكوپ الكتروني روبشي گسيل ميداني (FESEM) استفاده شد. براي بررسي رفتار گر افن ابرخازنی، آزمونهای الکتروشیمیایی ولتامتری چرخهای و امپدانس الکتروشیمیایی و شارژ-دشارژ انجام شد. الکترودهای ساخته شده از چهارچوبهای آلی- فلزی گرافن و چهارچوب آلی-فلزی بر پایه مس در الکترولیت 6M KOH، به ترتیب دارای ظرفیت ویژه P/g f/g و 187 بود، در حالی که کامپوزیت آنها دارای ظرفیت F/g 550 بود. در نتیجه، بهرمندی از خواص همافزایی کامپوزیت و افزایش هدایت الکتریکی چهارچوبهای آلی-فلزی با گرافن، منجر به در دسترسپذیری 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 Azadfalah<sup>1</sup>, Arman Sedghi<sup>1\*</sup>, Hadi Hosseini<sup>2</sup>

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	Abstract	
Original Research Paper Received 14 June 2019 Accepted 17 August 2019 Available May 2020	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	
Keywords: Supercapacitor Nanocomposite Graphene Metal-organic framework	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.	

منابع انرژی زیست سازگار با توان بالا بهخوبی احساس میشود. ابرخازنهای الکتروشیمیایی دستگاههای ذخیرهکننده جدیدی هستند که به دلیل خصوصیاتی همچون تأمین پالسی توان، طول

با رشد سریع بازار در زمینهی دستگاههای الکترونیکی قابلحمل و خودروهای الکتریکی هیبریدی، نیاز روزافزون و ضروری به

#### Please cite this article using:

#### برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

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)



۲ مهندس المنتخب الم

#### 1– مقدمه

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 جرثقیل، لیفتراک و وسایل حملونقل الکتریکی) بسیار ایدهآل هستند. کاربرد اخیر آنها در دربهای اضطراری هواپیمای Airbus A380 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 بهطورمعمول 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 می شود [1، 4]. ظرفیت خازنی نوع دیگری از ابرخازنها (که از آنها با عنوان شبه خازنها یاد می شود) از طریق ذخیره یار توسط واکنشهای سطحی اکسایش -کاهش حاصل می شود [1].

#### 1-1- مواد الكترودى 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 فال 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 نطان و مقرونبهصرفه برای سنتز مواد پیشرفته کاربردی دارای 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 فعالشده (به علت سطح ویژهی

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 می دهند که برای کاربرد بهعنوان ابرخازن الکتروشیمیایی مناسب است. اکسیدهای فلزات واسطه مثل NiO، V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>، ماnO<sub>2</sub> و Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ، MnO<sub>2</sub> و RuO<sub>2</sub> 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 می دهند. با این وجود میکروساختار مواد اکسید فلزات ممکن است تخریب شود و فاز اصلی آن ممکن است به علت واکنشهای مداوم تغییر کند که درنتیجه 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 برگشت پذیری بالا مورد استفاده قرار می گیرند [8]. رفتار شارژ/دشارژ این پلیمرها مربوط به فرآیند واکنش فارادی است. اکثراً پلیمرهای مورد استفاده شامل پلیآنیلین، پلی پیرول، پلی تیوفن 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 گزارششده، کامپوزیتهای بر پایه گرافن بهعنوان یکی از کاندیداهای امیدبخش برای ابرخازنها مورد توجه قرار گرفتند [01، 11]. بهطور ویژه این الکترودها توسط گرافنهای با ساختار سهبعدی ساخته میشوند که کارایی عالی در سیستمهای نخیرهسازی انرژی به علت سطح ویژه بالا (بهصورت تئوری دخیرهسازی انرژی به علت سطح ویژه بالا (بهصورت تئوری فروب از (بهصورت ترری کرافنها میتواند به عنوان بستر (اسکلت) برای لایهنشانی نانو گرافنها میتواند به عنوان بستر (اسکلت) برای لایهنشانی نانو مواد فعال بی شماری به کار برده شود که میتواند اثر همافزایی برای دستیابی به کارایی بالای ابرخازنها ایجاد کند [10].

در سالهای اخیر، چهارچوبهای آلی-فلزی (MOFs<sup>1</sup>) 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 موردمطالعه قرار گرفته است. چهارچوبهای آلی-فلزی موادی متشکل از دو بخش اصلی گره و اتصال دهنده می باشند. گرهها عموماً خوشههایی از فلزات بوده و اتصال دهندهها هم معمولاً ليگاندهاي آلي را شامل مي شوند. ساختار این مواد می تواند به صورت یک، دو و یا سه بعدی باشد [13، 14]. تاكنون چهارچوبهای آلی-فلزی متنوعی بالغ بر 20000 نوع چهارچوبهای آلی-فلزی مختلف سنتز شدهاند [14]. برای سنتز چهارچوبهای آلی-فلزی فلزات انتقالی (همچون Zn, Co, Cu, Fe, Ni)، عناصر قلیایی خاکی (چون ,Sr Ba)، عناصري همچون In, Ga و اكتينيدها (U, Th) و مخلوطي از فلزات استفاده می شوند. در برخی از موارد، چهار چوب های آلی-فلزی انعطاف پذیر هستند. این بدان معنا است که این مواد می توانند 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 می تواند کاربرد داشته باشد. ساختار نهایی و خواص چهارچوبهای آلی-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 اتصال دهنده های آلی از طرف دیگر که واحدهای سازندهی ثانویه<sup>2</sup> (SBU) نامیده می شوند [15] مورد توجه هستند.

## 2-1- پیشینه تحقیق

چهارچوبهای آلی-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 آلی-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 آلی-فلزی میتوانند بهعنوان پیشماده و بستری برای آمادهسازی کربنهای متخلخل و اکسیدهای فلزی یا

چهارچوبهای آلی-فلزی مرتبط هستند، عبارتاند از 1-بکارگیری خود چهارچوبهای آلی-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 آلی-فلزی برای دستیابی به کربنهای میکرو متخلخل و افزایش ظرفیت از طریق افزایش رسانایی و 3- اکسیدهای فلزی مشتق شده از چهارچوبهای آلی-فلزی و ذخیرهسازی انرژی به صورت فارادیک با انتقال بار بین الکترولیت و الکترود.

د, تحقیقات گذشته از چهارچوبهای آلی-فلزی بەعنوان Co8-MOF-5 (Zn<sub>3.68</sub>Co<sub>0.32</sub>O(BDC)<sub>3</sub>(DEF)<sub>0.75</sub>) الكترود براى ابرخازنهاى لايه دوگانه الكتريكي استفاده شد [17، 18]. پس از آن چهارچوب آلی-فلزی دیگری بر پایه کبالت با رفتار شبهخازنی با ظرفیت ویژهی F/g 206 به دست آمد. توسط گروه مشابهی پژوهشهای بیشتری در این زمینه انجام شد [17، 18] و سه ليگاند آلي با طولهاي مولكولي متفاوت برای تنظیم اندازه حفرات چهارچوب آلی-فلزی بر پایه کبالت استفاده شدند. در یژوهش دیگری، گروه وی<sup>3</sup> درنهایت از یک ساختار لايهلايه چهارچوب آلى-فلزى بر پايهى نيكل بهعنوان الکترود ابرخازن با ظرفیت ویژهی بالای F/g Fl27 و 668 در نرخهای 0/5 و 10 آمپر بر گرم و پایداری چرخهای استفاده کردند. اخیراً چهارچوبهای آلی-فلزی دیگری (Uio-66) بر پایه Zr بیشترین ظرفیت ویژه (1144 F/g) را از خود نشان دادند [19]. برخی از چهارچوبهای آلی-فلزی و ویژگیهای ابرخازنی آنها در جدول 1 نشان داده شده است [14].

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

	0			
ظرفيت (F/g)	نرخ	الكتروليت	سطح ویژہ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	نمونهها
206/67	<b>0/6</b> 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	<b>0/5</b> A/g	6 M KOH	-	Ni-MOF-24
1144	$5 \; mV/s$	6 M KOH	1047	Zr-MOF <sub>1</sub>
811	$5 \ mV/s$	6 M KOH	933	Zr-MOF <sub>2</sub>
517	$5 \; mV/s$	6 M KOH	732	Zr-MOF <sub>3</sub>
207	$5 \ mV/s$	6 M KOH	596	Zr-MOF <sub>4</sub>

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Metal organic framework <sup>2</sup> Secondary building units

<sup>. .</sup> 

بااین حال استفاده از چهار چوب های آلی-فلزی به عنوان مواد الكترودى بەتنهايى در ابرخازنھا، ھدايت الكتريكى ضعيف، 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 الکترودی بهصورت کامپوزیتی مورد استفاده قرار می گیرند؛ 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 نيز كاهش مىدهد. براى بهبود نرخ انتقال الكترون بيشتر 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*اگ*رافن 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- فعالیتهای تجربی

### 1-2- ساخت نانوكامپوزيت

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 نانوکامپوزیت از کربوکسیلیک اسید سهتایی (BTC) شرکت سیگما-آلدریچ، نیترات مس سه آبه شرکت سیگما-آلدریچ، گرافن از شرکت XG science و اتانول مرک استفاده شد و برای ساخت الکترود جهت انجام آزمونهای الکتروشیمیایی از فوم نیکل (ضخامت 1/5 میلیمتر و تخلخل 95~ 98%) شرکت فوم نیکل (ضخامت 1/5 میلیمتر و تخلخل 95~ 98%) شرکت متیل 2- پیرونیدول (NMP) شرکت سیگما-آلدریچ، ان 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

0/545 گرم نیترات مس در 7/5 میلے،لیتر آب مقطر و 173/0 گرم کربوکسیلیک اسید سهتایی در 7/5 میلیلیتر اتانول حل شد، در ادامه هر دو محلول تهیه شده با یکدیگر ترکیب شده و به مدت 15 دقيقه تحت امواج التراسونيک قرار گرفتند. سپس مقدارهای 2/5، 0/5 و 10/0 درصد وزنی نیترات مس، گرافن به تركيب قبلي اضافه كرده و به مدت سي دقيقه توسط همزن مغناطیسی همزده شد. ترکیب تهیه شده در تفلون اتوکلاو ریخته (اتوکلاو از جنس فولاد زنگنزن) و در دمای C<sup>°</sup>120 به مدت 24 ساعت قرار داده شد تا رسوب حاصل شود. سپس رسوب حاصله سانتريفيوژ شد و چندين بار با آب ديونيزه و اتانول شستشو داده شد. در نهایت در خشک کن در دمای C<sup>°</sup>08 به مدت 24 ساعت قرار گرفت تا کامل خشک شود و نانوکامپوزیتهای چهارچوب آلی-فلزی بر پایه مس/گرافن تهیه شد. فلوچارت این مرحله در شکل 1 مشاهده می شود. جهت مقایسه، چهارچوب آلی-فلزی بر پایه مس نیز همانند مراحل بالا بدون افزودن گرافن تهیه شد.

#### 2-2- تهيه الكترود كار

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



Fig. 1 The flowchart of how a copper-based metal organic framework/graphene nanocomposite is prepared شكل 1 فلوچارت تهيه نانوكامپوزيت چهارچوب آلى فلزى بر پايه مس/ گرافن



**Fig. 2** X-ray diffraction patterns of graphene, CuM, CuMG2.5, CuMG5 and CuMG10 ،CuMG2.5 ،CuM الگوى پراش اشعه ايكس نمونههاى گرافن، CuMG2.5 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 CuM ساختار کریستالی خود را در کامپوزیت حفظ میکند و همچنین با افزودن گرافن هیچ تخریبی در ساختار کریستالی CuM ایجاد نمی شود.

### 3-2- آناليز ميكروسكوپي

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونههای CuM (الف-ب) و CuMG5 (ج-ه) در شکل 3 نشان داده شده است. همان طور که در شکل 3- الف مشخص است چهارچوبهای آلی- فلزی با هندسه هشت ضلعی منتظم و لبههای مشخص و تیز سنتز شده است و زمانی که گرافن به ساختار افزوده شده است، ذرات هشت ضلعی به ساختار لایهلایهای و گل مانند تغییر شکل یافتهاند (شکل 3-ه). این نتایج نشان دهنده تأثیر گرافن بر ساختار MuD و ایجاد تغییر مورفولوژیک و رسیدن به سطح ویژه موثرتر شده است. همچنین جالب است که گرافن بهعنوان عامل جوانه زا در شکل گیری CuM در ادامه فوم نیکل پرس شد و جهت انجام آزمون سه الکترودی استفاده شد. وزن ماده فعال الکترودهای تهیه شده 3 میلی گرم بر سانتی متر 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 <sup>1-</sup> 400cm تا 4000 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 شد. در انجام همه آزمونهای الکتروشیمیایی، از محلول پتاسیم شد. در انجام همه آزمونهای الکتروشیمیایی، از محلول پتاسیم میدروکسید (KOH) Ad بهعنوان الکترولیت، الکترود کمکی از جنس ورقه پلاتینی و الکترود تهیه شده بهعنوان الکترود کار استفاده شد [21, 12].

8- نتایج و بحث
2- آنالیز پراش اشعه ایکس
2-۱- آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) برای نمونه MD و در شکل 2 الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) برای نمونه MD و G
6 تمام نمونههای کامپوزیتی نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود در نمونه CuM، پیکهای پراش در 7/08
9 مملاحظه می شود در نمونه ML می بیکهای پراش در 200)، (202) و (222) بوده و به خوبی با ساختار معکبی 1-21. در نمونه HKUST-1 درمونه 20-06-00 (02. 22]. در نمونه G
6 دو پیک پراش در زوایای پراکندگی 20/3 و 43 درجه مربوط به ساختار گرافیتی است (24).

**جدول 2** شرح برخی از اختصارات به کاربرده شده در مقاله 2 Description of the abbreviations used in the article

able 2 Description of the abbreviations used in the article				
نام اختصارى	نام نمونه	رديف		
CuM	چهارچوب آلی-فلزی مس	1		
CuMG2.5	چهارچوب آلی-فلزی مس + 2/5% گرافن	2		
CuMG5	چھارچوب آلی-فلزی مس + 5% گرافن	3		
CuMG10	چھارچوب آلی-فلزی مس + 10% گرافن	4		
G	گرافن	5		

به فرم کاهنده تبدیل شده که بهطور قابل توجهی سطح ویژه، هدایت الکتریکی و فعالیت اکسید احیا مواد را افزایش می دهد [20و23]. 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 می شود که صفحات گرافن به خوبی در بین چهار چوب های آلی -فلزی مس توزیع شدهاند.

#### 3-3- آناليز طيفسنجي 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 <sup>1-1</sup> 1300-1700 در نمودار به منطقه اثرانگشت BTC اختصاص داده شده است.



 Fig. 3 FESEM analysis of CuM (a-b) and CuMG (c-d)

 (FESEM)
 شکل 3

 نمونههای CuM (الف -ب) و CUMG (ج-د)



**Fig. 4** FT-IR patterns of organic ligand (BTC), CuM and CuMG5 و شکل4 طیف مادون قرمز (FTIR) نمونههای لیگاند آلی (BTC)، CuMG5

پیوندها در <sup>1</sup>-1380 به پیوند کششی متقارن گروههای کربوکسیلیک مرتبط بوده و پیوندهای جذبی بین <sup>1</sup>-1300 و کربوکسیلیک مرتبط بوده و پیوندهای جذبی بین <sup>1</sup>-1300 و 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 <sup>1</sup>-1084 و 1380 به ارتعاشات O-C نسبت داده شد و در نانو کامپوزیت CuMG5 تمامی پیکها و پیوندهای شد و در نانو کامپوزیت BTC تمامی پیکها و پیوندهای مربوط به MuT و BTC و گرافن به خوبی قابل مشاهده است [20].

#### BET -4-3 آناليز

به منظور محاسبه سطح ویژه حفرات و همچنین اندازه شعاع حفرات از تکنیک BET استفاده شد. نحوه عملکرد سیستم 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 شردو دارای ایزوترم نوع I می باشند، اگرچه ایزوترمهای نوع I، II و هردو دارای ایزوترم نوع I می باشند، اگرچه ایزوترمهای نوع I، II و (هیسترسیس) باشد، همان طور که در شکل 5 مشاهده می شود 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 می شود، مقدار سطح ویژه برای نمونه چهارچوب آلی -فلزی مس (CuM) بیشتر از (1)

 $C = \frac{\int I \, dV}{s \, \Delta V}$ 

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)  ${\rm CuMG5}$ 

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

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

### 3-5- آناليزهاي الكتروشيميايي

ولتامتری چرخهای برای بررسی برگشت پذیری الکتروشیمیایی و محاسبه ظرفیت ویژه ابرخازن ها 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 (رابطه 1) [22].

آمد که برای نمونه CuM، F/g بود، در حالی که کامپوزیت آن با مقدار 5% گرافن (CuMG5) دارای ظرفیت F/g 550 در نرخ اسکن 10mV/s بود، که نشان دهنده عملکرد مؤثر گرافن در افزایش هدایت الکتریکی و بهرموری از سطح ویژه مناسب چهارچوبهای آلی- فلزی است. همچنین ملاحظه می شود که

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 هیسترزیس گونه (پیکهای آندی و کاتدی) این ولتاموگرامها

بیانگر رفتار شبه خازنی و هیبریدی الکترودهای تهیه شده است.

ظرفیت ویژه نمونههای G، CuMG5، CuMG2.5 و

CuMG10 به ترتيب CuMG10، 187، 268، 550 و 148 بدست

با افزایش مقدار گرافن به 10%، ظرفیت کاهش می یابد 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 A/g 1 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. همان طور که در این شکل مشاهده میشود، دشارژ نمونه کامپوزیتی تخلیه غیرخطی با یک انحنای کم دارد که نشان دهنده رفتار شبه خازنی بهتر الکترود نسبت به سایر نمونهها است [24].



Fig. 6 The CV curves of electrodes in scan rate 10 mV s<sup>-1</sup> 10mV/s شکل 6 ولتامتری چرخه ای الکترودها در سرعت روبش 0 d r d r





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

طیفسنجی امپدانس یکی از مهمترین روشهای تعیین مقادیر امپدانس وسایل ذخیره انرژی در فرکانسهای مختلف است. شکل 8 منحنی نایکوییست الکترودها را در دامنه فرکانس مرجع نقره/ تقره کلرید به نمایش میگذارد. همان طور که در شکل مشخص است کلیه منحنیها از نظر ظاهری مشابه هستند. نیم دایره موجود در سمت چپ و در فرکانسهای بالا به فرآیند نیم دایره موجود در سمت چپ و در فرکانسهای بالا به فرآیند این نیم دایره با خطی با شیب 45 تا 90 درجه ادامه می یابد که مرچه قطر نیمدایره کوچکتر باشد، فرآیند انتقال بار با سهولت این نیم دایره ای می پذیرد. مقدار <sub>R</sub> (مقاومت الکترولیت /الکترود) نمونههای G، MG1، 2013، 100 و 71/1 بدست آمد که ترتیب MG5، 1/18، 1/13، 10/1، 10/0 و 71/1 بدست آمد که مدایت 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 mHZ اکاتا kHZ 100

80 با شیب خط نزدیک تر به 90 میچنین نمونهی CuMG5 با شیب خط نزدیک تر به 90 درجه نسبت به CuMG5 و دیگر نمونه ها عملکرد خازنی بهتری را از خود به نمایش می گذارد که به علت حضور مؤثر گرافن در این ساختار است [20].

#### 4- نتيجەگىرى

سنتز نانو کامپوزیت چهار چوب آلی -فلزی مس اگرافن به روش هیدروترمال و به صورت همزمان به خوبی انجام شد و آنالیزهای BET ، FTIR ، XRD و میکروسکوپی به خوبی تایید کننده این امر هستند. همچنین طبق نتایج آزمونهای الکتروشیمی در نانو کامپوزیت CuMG5، در اثر همافزایی گرافن و چهار چوب آلی -فلزی مس، ظرفیت بالای F/g 550 در نرخ اسکن گرافن منجر به الکترولیت M KOH 6 بدست آمد. افزودن گرافن منجر به افزایش هدایت الکترودها، پخش شدگی بیشتر چهار چوب های آلی -فلزی، در دسترس پذیری بیشتر تخلخل ها و افزایش ظرفیت شده است و این نانو کامپوزیت 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-

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. Azadfalah, 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. dvanced 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. Azadfalah, & 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. Shahrokhian, R. Mohammadi, E. Asadian, Onestep fabrication of electrochemically reduced graphene oxide/nickel oxide composite for binderfree 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