



سنتز و مشخصه‌یابی پلیمر آلی متخلخل بر پایه دی‌آمین و تری‌آلدهید جهت ذخیره‌سازی انرژی الکتروشیمیایی

مبینا احمدی^۱، احمد اسدینژاد^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

* اسدینژاد@iut.ac.ir، ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱ صندوق پستی

چکیده

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی

دریافت: ۲۴ بهمن ۱۴۰۱

داوری اولیه: ۱۴ خرداد ۱۴۰۲

پذیرش: ۱ تیر ۱۴۰۲

کلیدواژگان:

پلیمرهای آلی متخلخل

چارچوب آلی کووالانسی

ابر خازن

ذخیره‌سازی انرژی

چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs) دسته‌ای از پلیمرهای آلی بلوری بوده که به دلیل تخلخل و سطح ویژه بالا و همچنین ساختار ویژه روزنانشی دارای توانمندی بالقوه بالایی در ذخیره‌سازی انرژی الکتروشیمیایی هستند. این مواد به‌وسیله بسپارش و تبلور هم‌زمان دو مونومر واکنش‌دهنده با ساختار جهت‌دار تهیه می‌شوند. هدف از این پژوهش، سنتز یک COF با کارایی مناسب بر اساس واکنش تراکمی بین مونومرهای دی‌آمین و تری‌آلدهید در فاز مایع است. چارچوب آلی سنتز شده، از دیدگاه ساختار و خواص به کمک روش‌های تجزیه عنصری، طیف‌سنجی مادون‌قرمز فوری (FTIR)، آنالیز BET، پراش اشعه ایکس (XRD)، آنالیز گرم‌وزن‌سنجی (TGA) و در نهایت آزمون الکتروشیمیایی مشخصه‌یابی گردید. طیف‌سنجی FTIR، وقوع واکنش تراکمی و تشکیل پیوند کووالانسی ایمنی در اثر بسپارش مونومرها را تأیید کرد. الگوهای پراش XRD نشان دادند که ماده سنتز شده دارای ساختار بلوری منظم بوده و شبکه بارز یک چارچوب آلی کووالانسی را دارد. آنالیز BET نشان داد که COF سنتز شده، متخلخل بوده و میانگین قطر حفرات در حدود ۲۸ nm است. به‌علاوه، حجم کل حفرات در هر گرم ماده سنتز شده در حدود ۰/۱۹ cm³ و سطح ویژه آن بالغ بر ۴۶۵ m²/g است. پایداری گرمایی ماده سنتز شده توسط TGA تا ۳۱۶ °C مشاهده شد. آزمون‌های الکتروشیمیایی نشان دادند که الکتروود ساخته‌شده از COF سنتز شده دارای عملکرد چرخه‌ای خوبی بوده و ظرفیت خازنی ویژه بالایی، معادل ۳۰۲ F/g در چگالی جریان ۱ A/g، دارا است.

Synthesis and characterization of porous organic polymers based on diamine and trialdehyde for electrochemical energy storage

Mobina Ahmadi, Ahmad Asadinezhad*

Department of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

* P.O.B. 8415683111 Isfahan, Iran, asadinezhad@iut.ac.ir

Article Information

Original Research Paper
Received: 13 February 2023
First Decision: 4 June 2023
Accepted: 22 June 2023

Keywords:

Porous Organic Polymers
Covalent Organic Frameworks
Supercapacitor
Energy Storage

Abstract

Covalent organic frameworks (COFs) are a category of organic polymers with crystalline structure having vast potential for electrochemical energy storage due to great porosity and specific area, as well as strong resonance. The simultaneous polymerization and crystallization of two reactive monomers featuring directional bonding designs provides COFs. The purpose of the current research was to produce high-performance COFs based on condensation reaction between diamine and trialdehyde monomers in liquid state. The synthesized COFs were characterized in terms of structure and properties through Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, BET analysis, X-ray diffraction (XRD), Thermogravimetric analysis (TGA), and electrochemical performance. FTIR confirmed the successful chemical reaction between precursor monomers leading to covalent bond formation. XRD confirmed the formation of crystalline structure having typical lattice of a COF. BET analysis showed that the synthesized COF is porous, whose average pore diameter is around 28 nm, pore volume per gram is 0.19 cm³, and specific area is 465 m²/g. Thermal stability of the synthesized COF was found through TGA to be 316 °C. cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge, and electrochemical impedance spectroscopy tests revealed that the electrodes made from the synthesized COFs possess satisfactory cycle performance and high-level specific capacitance (302 F/g) at current density of 1 A/g.

Please cite this article using:

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

M. Ahmadi, A. Asadinezhad, Synthesis and characterization of porous organic polymers based on diamine and trialdehyde for electrochemical energy storage, Iranian Journal of Manufacturing Engineering, Vol. 9, No. 10, pp. 55- 61, 2022 (in Persian). <https://www.doi.org/10.22034/IJME.2023.381155.1737>

۱- مقدمه

خازن‌های الکتروشیمیایی یا ابر خازن‌ها به دلیل توانایی بالا در ذخیره‌سازی انرژی و عملکرد چرخه‌ای مطلوب، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. با این حال، الکترودهای مبتنی بر کربن فعال معمولی دارای چگالی انرژی نسبتاً کمی هستند [۲،۱]. به منظور حل این مشکل، تلاش‌های زیادی در زمینه طراحی مواد کربن‌دار جدید با سطح ویژه بالا و توزیع باریکی از اندازه منافذ انجام شده است. سنتر چارچوب‌های متخلخل مزدوج، ساخت شبکه‌های نیمه‌رسانای آلی با اندازه و خواص منافذ قابل تنظیم را امکان‌پذیر کرده است که این فرصت‌های خوبی را برای تولید الکترودهای آلی سبز برای کاربردهای ذخیره انرژی فراهم می‌کند [۳]. با این حال، چارچوب‌های متخلخل مزدوج سنتر شده از طریق روش‌های شیمیایی مرطوب، از هدایت الکتریکی ناکافی برخوردار هستند. علاوه بر این، روش‌های شیمیایی مرطوب که از کاتالیزورهای فلزی نجیب برای تولید پلیمرهای متخلخل استفاده می‌کنند، برای کاربرد در مقیاس وسیع چالش‌برانگیز هستند [۴].

پلیمرهای آلی متخلخل دسته‌ای از مواد نرم هستند که به دلیل داشتن خواص ویژه مشترک میان مواد متخلخل و پلیمرهای متعارف مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. این پلیمرها را می‌توان با روش‌های مختلف برای کاربردهای صنعتی، با سطح ویژه زیاد و اندازه منفذ مشخص، سنتر کرد [۵]. در این میان، چارچوب‌های آلی کووالانسی (COF) دسته‌ای منحصربه‌فردی از پلیمرهای بلوری متخلخل هستند که صرفاً با پیوندهای کووالانسی برگشت‌ناپذیر عناصر سبک (مانند کربن، بور، اکسیژن، سیلیکون، نیتروژن و غیره) با واحدهای ساختاری آلی تشکیل شده‌اند [۵]. پلیمرهای آلی متخلخل ویژگی‌های منحصر به فردی را نشان می‌دهند؛ به این سبب، قابلیت استفاده در کاربردهای مختلف صنعتی را دارند. این پلیمرها دارای ساختاری دوبعدی یا سه‌بعدی با اندازه حفره‌های حدود ۷ تا ۲۷ آنگستروم هستند.

اخیراً توجه بی‌سابقه‌ای به COF به دلیل دارا بودن خاصیت فیزیکی، الکترونیکی و شیمیایی منحصربه‌فرد شده است [۶-۸]. وجود سطوح فوق‌العاده خاص در ساختمان COF که سایت‌های فعال نیز دارند مسیر انتقال یونی را آشکار کرده و انتقال یونی بین لایه‌ها را افزایش می‌دهد. همین عوامل منجر به بهبود عملکرد خواص الکتروشیمی آن می‌گردد [۹، ۱۰]. در این پژوهش یک COF پایدار و کاربردی بر اساس واکنش شیمیایی تراکمی مابین دی‌آمین و تری‌آلدهید سنتر کرده و ساختار و

خواص آن در زمینه ذخیره‌سازی انرژی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد، تجهیزات و روش‌ها

۲-۱- سنتر

COF مورد نظر به وسیله واکنش تراکمی بین مونومر فنیلین دی‌آمین (PPD) و تریس (فرمیل‌فنیل) آمین (TFPA) در حضور حلال مایع تهیه شد. ابتدا مونومر PPD (۱۹/۷ mg، ۰/۱۸ mol) در حلال اتانول (۱ mL) و مونومر TFPA (۴۰ mg، ۰/۰۰۱۸ mol) در مخلوط حلال‌های مزیتیلین و دی‌اکسان (۱ mL)، با نسبت (۱:۱) حل شد؛ سپس دو محلول با یکدیگر در حضور کاتالیزور استیک اسید به مدت ۱۰ دقیقه تحت امواج التراسونیک قرار گرفتند. در ادامه، فرایند گاز زدایی سه مرتبه بر روی نمونه انجام گرفت. سپس ظرف نمونه کاملاً بسته شد و به مدت سه روز در آن تحت دمای ۱۲۰°C نگاهداری شد. در نهایت، رسوب ایجاد شده به وسیله استون، اتانول، متانول و تتراهیدروفوران چندین بار شسته و سپس پودر سنتر شده در دمای ۱۰۰°C تحت خلأ خشک شد. بازده واکنش با استفاده از محاسبه نسبت جرم محصول سنتر شده (تجربی) به جرم محصول بر مبنای واکنش استوکیومتری تولید (نظری) در حدود ۵۳٪ تخمین زده شد.

شکل ۱ ساختار COF سنتر شده به همراه مونومرهای اصلی واکنش‌دهنده را نشان می‌دهد که در آن TFPA-PPD-COF همان COF سنتر شده است.

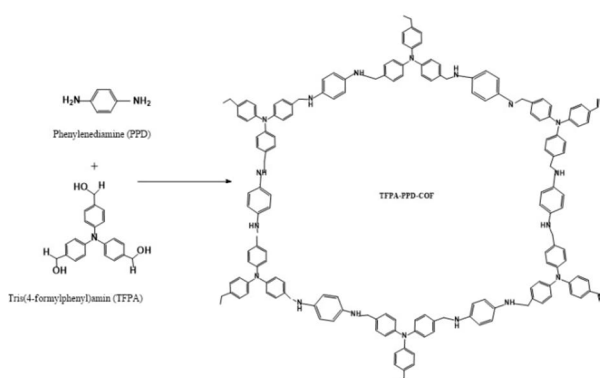


Fig. 1 Chemical Structure of reactants (monomers) and product (COF)
شکل ۱ ساختار شیمیایی واکنش‌دهنده‌ها (مونومرها) و محصول (پلیمر آلی متخلخل)

۲-۲- مشخصه‌یابی

جهت تأیید انجام واکنش و تشکیل COF، از نمونه سنتر شده و مونومر تری‌آلدهیدی طیف مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

۳- نتایج و بحث

شکل ۲ طیف‌های مادون‌قرمز نمونه COF در کنار مونومر TFPA را نشان می‌دهد. با دقت در این دو طیف می‌توان دریافت که ناپدید شدن نوارهای جذبی مربوط به گروه کربونیل و هیدروژن آلدهیدی موجود در ساختار TFPA و همچنین وجود نوار قوی کششی C=N در عدد موجی 1620 cm^{-1} نشان‌دهنده واکنش تراکمی موفق بین PPD و TFPA و در پی تشکیل پیوند ایمینی است. نتایج FTIR به‌دست آمده با مقالات موجود در این زمینه همخوانی دارد [۱۱]؛ البته چنانچه در شکل ۲ می‌توان مشاهده کرد، نوار جذبی مربوط به گروه کربونیل به‌طور کامل حذف نشده است و با شدت بسیار ضعیفی حضور دارد که می‌تواند مربوط به گروه‌های آلدهیدی واکنش نداده در انتهای مولکول COF باشد [۱۴-۱۲].

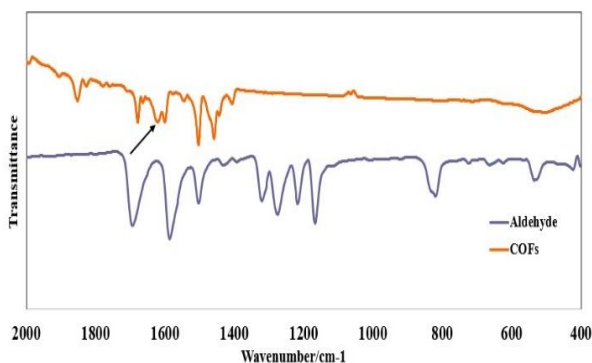


Fig. 2 FTIR Spectra of trialdehyde monomer and synthesized COF

شکل ۲ طیف‌های مادون‌قرمز مونومر تری‌آلدهید و چارچوب آلی کووالانسی سنتر شده

تجزیه عنصری نیز تشکیل COF را تأیید می‌کند. چنانچه از اعداد نشان داده‌شده در جدول ۱ استنباط می‌شود، نتایج حاصل از ارزیابی تجربی (آنالیز عنصری CHNSO) با داده‌های به دست آمده از محاسبه نظری (بر اساس فرمول مولکولی مربوطه در شکل ۱) به یکدیگر نزدیک هستند.

جدول ۱ آنالیز عنصری COF سنتر شده به دو روش نظری و تجربی

Table 1 Elemental analysis of synthesized COF through theoretical and empirical methods

درصد اتمی عنصر	روش تجربی	روش نظری
%C	۶۲/۹	۶۱/۰
%N	۴/۱	۷/۲
%H	۳۳/۰	۳۱/۸

گرفته شد. جهت این بررسی ابتدا نمونه به‌صورت پودر شده با برمید پتاسیم مخلوط و سپس به کمک یک پرس به شکل قرص نازک درآمد. طیف مادون‌قرمز از نمونه‌ها در محدوده عدد موجی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ گرفته شد. به‌منظور بررسی بیشتر نمونه سنتر شده، تجزیه عنصری شیمیایی آن به‌وسیله دستگاه GmbH-Vario EL111 انجام شد. ساختار بلوری و لایه‌ای آن نیز به کمک پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه Philips XPERT MPD با طول موج $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ در محدوده زاویه پراش (2θ) بین $0/5^\circ$ تا 80° با سرعت روبش $0/05^\circ/\text{min}$ تحت ولتاژ 40 kV انجام گرفت. تخلخل COF سنتر شده به‌صورت کمی، به کمک آنالیز BET انجام شد. برای ترسیم نمودارهای جذب و واجذب نیتروژن در دمای 77 K از دستگاه Belsorp استفاده شد. به‌منظور بررسی پایداری گرمایی COF، از روش گرماوزن‌سنجی (TGA) استفاده شد که ترموگرام آن به‌صورت درصد کاهش وزن برحسب افزایش دما (در بازه دمایی 25°C تا 1000°C) با سرعت گرمایش $10^\circ \text{C}/\text{min}$ به دست آمد. این آزمون به کمک دستگاه SDTQ-600 تحت اتمسفر خنثی انجام شد.

اندازه‌گیری ویژگی‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات BioLogic مدل SP-300 و نرم‌افزار EC-Lab انجام شد. برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی از سامانه نوع سه الکترودی بر مبنای آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای، شارژ-دشارژ گالوانوستاتیک و امیدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. به این منظور ابتدا فوم نیکل با ابعاد $0/5 \times 0/5$ سانتی‌متر برش داده شده و در محلول 30% درصد هیدروکلریک اسید، آب و اتانول با نسبت حجمی (۱:۱) به مدت 10 دقیقه در یک حمام التراسونیک قرار گرفت؛ سپس فوم نیکل در یک آون در دمای 60°C به مدت یک روز قرار داده شد تا نمونه کاملاً خشک شود. سپس ترکیب پلی وینیلیدن دی‌فلوئورید و COF به همراه کربن فعال با نسبت وزنی (۵:۸۰:۱۵) در متیل ۲-پیرولیدون آماده شد. این ترکیب بر روی فوم نیکل قرار داده شد و نمونه به مدت 24 ساعت در دمای 60°C قرار گرفت. در نهایت پس از خشک شدن، از آن به‌عنوان الکتروکد کار استفاده شد. در این سامانه سه الکترودی، از الکتروکد Ag/AgCl به‌عنوان الکتروکد مرجع و از صفحه پلاتین با ابعاد 1×1 سانتی‌متر به‌عنوان الکتروکد کمکی استفاده شد. در تمام مراحل از محلول یک مولار پتاسیم هیدروکسید (KOH) به‌عنوان الکترولیت استفاده گردید.

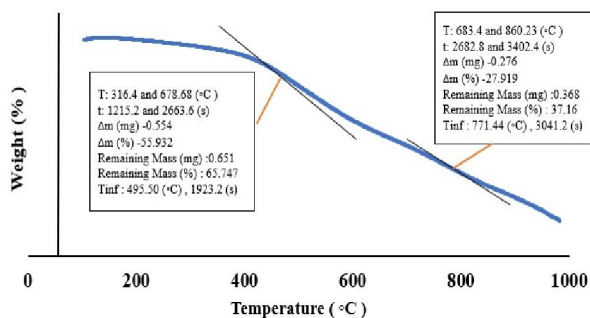


Fig. 4 TGA thermograms of synthesized COF

شکل ۴ ترموگرام آنالیز حرارتی نمونه سنتز شده

تخلخل COF سنتز شده توسط آزمون BET مورد بررسی قرار گرفت و نمودار مربوطه به صورت حجم گاز جذب شده (V_a) در مقابل فشار نسبی در شکل ۵ آمده است. به نظر می‌رسد داده‌های به دست آمده به صورت ترکیبی از ایزوترم‌های نوع دوم و چهارم است. میانگین قطر حفره‌ها، حجم کل منافذ در واحد گرم و سطح ویژه این ماده به ترتیب 28 nm ، $0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$ و $365 \text{ m}^2/\text{g}$ است. سطح ویژه بالا و حجم زیاد منافذ نمونه منجر به افزایش ظرفیت جذب یون در آن می‌شود. این عامل باعث می‌شود که COF سنتز شده یک انتخاب مناسب برای کاربرد در ذخیره‌سازی انرژی باشد. علاوه بر این، با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت که این ماده یک پلیمر دوبعدی بلوری با مساحت سطح بالا و تخلخل زیاد بوده که می‌تواند برای انتقال یون‌ها در یک الکترولیت در طول فرایند شارژ-دشارژ مناسب باشد.

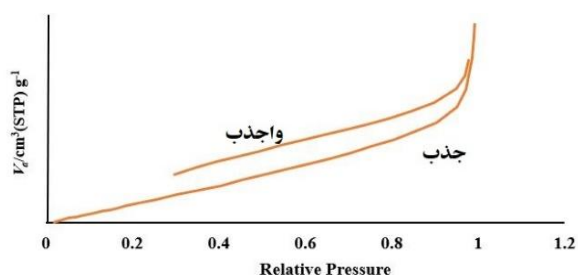


Fig. 5 BET analysis isotherms (adsorption/desorption)

شکل ۵ ایزوترم‌های حاصل از آنالیز تخلخل سنجی BET (جذب/واحدب)

ویژگی‌های الکتروشیمیایی COF سنتز شده که با یک سامانه سه الکترودی در الکترولیت KOH مورد بررسی قرار گرفتند، در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. بخش الف، منحنی ولتامتری چرخه‌ای (ولتاموگرام) را که به صورت چگالی جریان (J) در سطح الکترود کار در مقابل پتانسیل اعمال شده (E) در سرعت‌های مختلف روبشی است، نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود

ساختار لایه‌ای (منظم بلوری) COF به کمک بررسی XRD تأیید می‌شود. همان‌گونه که از الگوی XRD نشان داده شده در شکل ۳ یافت می‌شود، COF سنتز شده دارای چیدمان لایه‌ای است؛ به عبارت دیگر، در جهت عمود بر صفحه مولکول، بلورینگی مشاهده می‌شود. در این الگو، وجود پیک قوی در زاویه پراش $2\theta = 2/94^\circ = 20$ نشان‌گر حضور صفحات اتمی با شاخص میلر (100) هستند که این در توافق با گزارش‌های قبلی در ارتباط با ساختار COF است [۱۶، ۱۵]. این مشاهده تأییدی بر تشکیل شبکه شش‌وجهی بلوری است. ساختار بلوری از حفره‌های (منافذ) شش‌ضلعی به وجود آمده است که به طور منظم پشت سر هم قرار گرفته‌اند و امکان دسترسی آسان‌تر به گروه‌های عاملی موجود در مولکول COF را فراهم می‌کند [۱۷].

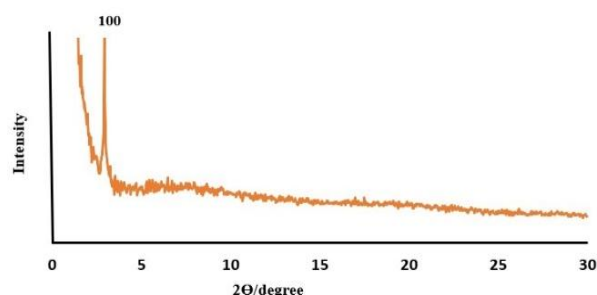


Fig. 3 XRD pattern of synthesized COF

شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس سنتز شده

پایداری گرمایی COF سنتز شده بر اساس ترموگرام TGA تأیید می‌شود. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، این ماده دارای دو مرحله کاهش وزن محسوس است. تخریب گرمایی مرحله اول در بازه دمایی $316-678^\circ \text{C}$ و دومی در بازه دمایی $683-860^\circ \text{C}$ رخ می‌دهد. اولین کاهش وزن مربوط به شروع تخریب COF است. در مرحله دوم کاهش وزن، اتصال‌های امیدیه شکسته شده و ساختار COF به واحدهای سازنده آن تبدیل می‌شود؛ بنابراین، تخریب اصلی نمونه COF در بازه دمایی $300-800^\circ \text{C}$ رخ می‌دهد. مطالعات قبلی نشان می‌دهند که COF دارای قسمت‌های بی‌نظم (آمورف) است که در دمای بالا به گونه‌های فرار تبدیل می‌شوند. با افزایش دما، ساختار COF به شدت دچار تخریب می‌شود و واحدهای آروماتیک سازنده آن کربونیزه می‌شوند [۱۹، ۱۸]. بیشترین پایداری گرمایی COF سنتز شده در حدود 316°C دیده می‌شود. کاهش وزن نهایی نمونه حدود 62% بوده که تقریباً 38% نمونه تا دمای حدود 1000°C پایدار مانده است.

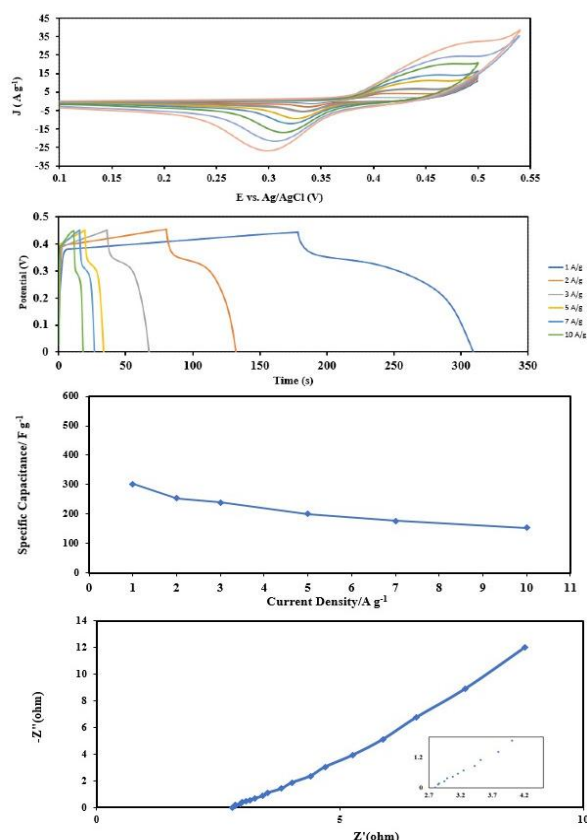


Fig. 6 Electrochemical performance diagrams of synthesized COF
 شکل ۶ نمودارهای مربوط به عملکرد الکتروشیمیایی نمونه COF سنتز شده

به‌منظور درک بهتر رفتار ابر خازنی الکتروود تهیه شده و نیز پی بردن به میزان مقاومت محلول و مقاومت انتقال بار از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۰/۱ تا ۱۰۰ هرتز استفاده شد (بخش د شکل ۶). منحنی امپدانس موهومی (Z'') در مقابل امپدانس حقیقی (Z') به صورت بخشی از یک دایره به دست آمده که شعاع آن در فرکانس‌های بالا نشان دهنده مقاومت انتقال بار در طی فرایند فارادی و شیب خط ظاهر شده در ناحیه پایین فرکانس، نشان دهنده مقاومت محلول (میزان نفوذ یون‌های الکتروولیت به سطح الکتروود کار) است [۲۱]. نمودار همچنین دلالت بر شعاع کم در فرکانس بالا دارد که این نشان‌دهنده انتقال سریع بار در طی فرایند فارادی، سطح بالای قابل دسترس و در نتیجه هدایت بالای الکتروود کار است. شعاع نیم‌دایره در این ناحیه حدود $2/69 \Omega$ محاسبه شد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پلیمری متخلخل و بلوری بر پایه COF حاصل از واکنش تراکمی بین یک دی‌آمین و یک تری‌آلدئید جهت بررسی رفتار ابر خازنی و ذخیره‌سازی انرژی الکتروشیمیایی، سنتز و مشخصه‌یابی شد. نتایج حاصل نشان می‌دهند که COF

که چگالی جریان با افزایش سرعت روبش افزایش می‌یابد و شکل منحنی به خوبی حفظ شده که این حاکی از سرعت‌پذیری مناسب است؛ همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش سرعت روبش بین ۲ تا 100 mV/s ، مساحت سطح زیر منحنی افزایش می‌یابد که این موضوع دلالت بر رفتار خازنی نمونه COF سنتز شده دارد [۲۰]. وجود اتصالات دوگانه به صورت مزدوج در ساختار این ماده به خاصیت الکتروشیمیایی کمک شایانی می‌کند.

در بخش ب شکل ۶، منحنی‌های شارژ-دشارژ در مقادیر مختلف چگالی جریان بین $1-10 \text{ A/g}$ نشان داده شده است. وقوع افت پتانسیل در طول فرایند دشارژ (به دلیل وجود مقاومت داخلی سامانه) در چگالی جریان 1 A/g ، حاکی از رسانایی الکتريکی مطلوب الکتروود کار است؛ به عبارت دیگر این موضوع، نشان‌دهنده رسانایی الکتريکی خوب COF و تماس سطحی مطلوب بین نمونه فعال و بستر انتخاب‌شده است که به پتانسیل پایین در طول فرآیند شارژ-دشارژ کمک می‌کند. شکل منحنی‌ها، مشخص‌کننده رفتار شبه‌خازنی بوده و از نوع خازن‌های لایه‌ای دوگانه (که دارای منحنی مثلثی شکل هستند) نیست.

در بخش ج شکل ۶ نمودار ظرفیت ویژه بر حسب چگالی جریان به‌منظور بررسی سرعت پذیری الکتروود مشاهده می‌شود. از عوامل کاهش اتلاف ظرفیت، می‌توان به مقاومت پایین و هدایت الکتريکی بالا اشاره کرد که این امر سبب بهبود سرعت پذیری الکتروود مذکور می‌شود. نتایج حاصل از افزایش ۱۰ برابری چگالی جریان از $0/5$ تا 10 A/g بیان‌گر افت اهمی کم در چگالی جریان بالا، هدایت الکتريکی بالا و مقاومت داخلی کم الکتروود مذکور است که این امر می‌تواند با کاهش اتلاف بار ذخیره شده بر روی الکتروود، به بهتر شدن قابلیت سرعت پذیری الکتروود و افزایش بازده آن کمک کند. ظرفیت محاسبه شده برای الکتروود کار (حاوی COF) در چگالی جریان 1 A/g حدود 302 F/g است. در مورد چارچوب‌های آلی کووالانسی، به‌طور کلی حضور رزونانس قوی‌تر و برهم‌کنش بیشتر با الکتروولیت، به افزایش ظرفیت خازنی آن منجر می‌شود. همان‌گونه که در شکل ۶ مشخص است، حفظ ۴۹٪ ظرفیت اولیه در چگالی جریان ۱۰ برابر، بیان‌گر کارایی بالای الکتروود در تخلیه سریع بار نسبت به نمونه‌های مشابه است. کارایی خوب این الکتروود در حفظ ظرفیت اولیه خود را می‌توان به سطح تماس بالا، نفوذ سریع و آسان یون‌ها به درون COF و وجود مسیرهای متعدد به دلیل تخلخل زیاد نسبت داد.

- [9] B. T. Koo, Covalent Organic Frameworks: Structure, Filling, Nucleation, *First Edition*, New York: Cornell University, 2015.
- [10] Y. Wu, D. Yan, Z. Zhang, M. M. Matsushita, K. Awaga, Electron Highways into Nanochannels of Covalent Organic Frameworks for High Electrical Conductivity and Energy Storage, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 11, No. 8, pp.7661-7665, 2019. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b21696>
- [11] S. Chandra, T. Kundu, S. Kandambeth, R. Babarao, Y. Marathe, S. M. Kunjir, R. Banerjee, Phosphoric Acid Loaded Azo ($-N=N-$) Based Covalent Organic Framework for Proton Conduction, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 136, No. 18, pp. 6570-6573, 2014. <https://doi.org/10.1021/ja502212v>
- [12] Y. Han, L. M. Zhang, Y. C. Zhao, T. Wang, B. H. Han, Microporous Organic Polymers with Ketal Linkages: Synthesis, Characterization, and Gas Sorption Properties, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 5, No. 10, pp. 4166-4172, 2013. <https://doi.org/10.1021/am400251h>
- [13] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, J. A. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*. First Edition, Stanford: Cengage Learning, 2014. ISBN9781305177826, 1305177827
- [14] H. Lyu, H. Li, N. Hanikel, K. Wang, O. M. Yaghi, Covalent Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture from Air, *Journal of American Chemical Society*, Vol. 144, No. 28, pp. 12989-12995, 2022. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c05382>
- [15] K. Dey, M. Pal, K. C. Rout, S. Kunjattu, R. Mukherjee, U. K. Kharul, R. Banerjee, Selective Molecular Separation by Interfacially Crystallized Covalent Organic Framework Thin Films, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 139, No. 37, pp. 13083-13091, 2017. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06640>
- [16] Y. Li, M. Zhang, X. Guo, R. Wen, X. Li, X. Li, S. Li, L. Ma, Growth of high-quality covalent organic framework nanosheets at the interface of two miscible organic solvents, *Nanoscale Horizons*, Vol. 3, No. 2, pp. 205-212, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7NH00172J>
- [17] Y. Peng, W. K. Wong, Z. Hu, Y. Cheng, D. Yuan, S. A. Khan, D. Zhao, Room Temperature Batch and Continuous Flow Synthesis of Water-Stable Covalent Organic Frameworks (COFs), *Chemistry of Materials*, Vol. 28, No. 14, pp. 5095-5101, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01954>
- [18] A. M. Evans, M. R. Ryder, W. Ji, M. J. Strauss, A. R. Corcos, E. Vitaku, N. C. Flanders, R. P. Bisbey, W. R. Dichtel, Trends in the thermal stability of two-dimensional covalent organic frameworks, *Faraday Discussions*, Vol. 225, pp. 226-240, 2021. <https://doi.org/10.1039/D0FD00054J>
- [19] A. M. Evans, M. R. Ryder, N. C. Flanders, E. Vitaku, L. X. Chen, W. R. Dichtel, Buckling of Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks under Thermal Stress, *Industrial & Engineering Chemistry*
- سنتر شده دارای ساختار لایه‌ای منظم و متخلخل بوده و از نظر گرمایی پایدار است. همچنین، وجود پیوندهای مزدوج متوالی در ساختار COF و رزونانس ناشی از آن منجر به بهبود خواص الکتریکی می‌شود. ظرفیت خازنی ویژه برای نمونه سنتر شده در چگالی جریان ۱ A/g معادل ۳۰۲ F/g است. چنین چارچوب‌هایی را می‌توان به آسانی برای سازگاری با محیط‌های مختلف الکتروشیمیایی طراحی کرد تا رسانایی الکترونیکی و یونی را افزایش دهند. با این وجود، سنتر پیچیده و هزینه بالا در این نوع ترکیب‌ها، همچنان چالش‌هایی برای استفاده در مقیاس صنعتی برای آن‌ها محسوب می‌شود.

۵- مراجع

- [1] A. Yu, V. Chabot, J. Zhang, Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications. *First Edition*, New York: CRC Press, 2017. <https://doi.org/10.1201/b14671>
- [2] M. Azadfalsh, 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)
- [3] M. S. Lohse, T. Bein, Covalent Organic Frameworks: Structures, Synthesis, and Applications, *Advanced Functional Materials*, Vol. 28, No. 33, pp. 1705553-1705624, 2018. <https://doi.org/10.1002/adfm.201705553>
- [4] X. Zou, H. Ren, G. Zhu, Topology-directed design of porous organic frameworks and their advanced applications, *Chemical Communications*, Vol. 49, No. 38, pp. 3925-3936, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3CC00039G>
- [5] J. Sakamoto, J. van Heijst, O. Lukin, D. Schluter, Two-Dimensional Polymers: Just a Dream of Synthetic Chemists, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 48, No. 6, pp. 1030-1069, 2009. <https://doi.org/10.1002/anie.200801863>
- [6] H. R. Abuzeid, A. F. El-Mahdy, S. W. Kuo, Covalent organic frameworks: Design principles, synthetic strategies, and diverse applications, *Giant*, Vol. 6, pp.100054-100081, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.giant.2021.100054>
- [7] K. Geng, T. He, R. Liu, S. Dalapati, K. T. Tan, Z. Li, S. Tao, Y. Gong, Q. Jiang, D. Jiang, Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Functions, *Chemical Reviews*, Vol. 120, No. 16, pp.8814-8933, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00550>
- [8] Y. Song, Q. Sun, B. Aguila, S. Ma, Opportunities of Covalent Organic Frameworks for Advanced Applications, *Advanced Science*, Vol. 6, No. 2, pp.1801410, 2019. <https://doi.org/10.1002/advs.201801410>

- [21] B. A. Mei, L. Pilon, Interpretation of Nyquist Plot for Characterization of Electrode and Electrolyte Material Properties for Electrical Double Layer Capacitors, *ECS Meeting Abstracts*, Vol. MA2017-01, No. 31, pp. 1468, 2017. <https://doi.org/10.1149/MA2017-01/31/1468>
- Research*, Vol. 58, No. 23, pp. 9883-9887, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01288>
- [20] Y. Yue, P. Cai, K. Xu, H. Li, H. Chen, H. C. Zhou, N. Huang, Stable Bimetallic Polyphthalocyanine Covalent Organic Frameworks as Superior Electrocatalysts, *Journal of American Chemical Society*, Vol. 143, No. 43, pp. 18052–18060, 2021. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c06238>