

## فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

افزایش کارایی الکتروشیمیایی الکتروکترود ابرخازن با استفاده از نانو کامپوزیت‌های چهارچوب آلنی- فلزی نیکل/گرافن

### مقاله پژوهشی

مرضیه آزادفلاح<sup>۱</sup>، آرمان صدقی<sup>۲\*</sup>، علی مهدیکhani<sup>۳</sup>، هادی حسینی<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه بین المللی امام خمینی، قزوین.

۲- دانشیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه بین المللی امام خمینی، قزوین.

۳- مربی، گروه پژوهشی مواد غیر فلزی پژوهشگاه نیرو، تهران.

۴- استادیار، گروه شیمی، دانشگاه ایلام، ایلام.

sedghi@eng.ikiu.ac.ir\*

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۲۰	چهارچوب‌های آلنی-فلزی به دلیل سطح ویژه بالا و مناسب بودن اندازه تخلخل به‌عنوان مواد الکتروکترودی در ابرخازن‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. باین حال استفاده از چهارچوب‌های آلنی-فلزی به‌عنوان مواد الکتروکترودی به‌تنهایی در ابرخازن‌ها، هدایت الکتريکی ضعیف، پایداری ناکافی و خواص مکانیکی نامرغوب را در پی داشته و منجر به کاهش کارایی شدند. در مقاله حاضر برای بهبود هدایت الکتريکی و استفاده از سطح ویژه چهارچوب‌های آلنی-فلزی، ترکیب گرافن با چهارچوب‌های آلنی-فلزی نیکل به روش سنتز هیدروترمال تهیه شد و برای جلوگیری از آگلومراسیون، گرافن (مقدار ۰، ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد) در حین سنتز افزوده شد. جهت بررسی ساختاری نانو کامپوزیت‌های حاصل، از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فوری 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. الکتروکترود ساخته شده از چهارچوب آلنی-فلزی بر پایه نیکل در الکترولیت ۶M KOH، به ترتیب دارای ظرفیت ویژه ۶۶۰ F/g بود، درحالی که کامپوزیت آن با گرافن دارای ظرفیت ۱۰۱۷ F/g بود. در نتیجه، بهره‌مندی از خواص هم‌افزایی کامپوزیت و افزایش هدایت الکتريکی چهارچوب‌های آلنی-فلزی با گرافن، منجر به در دسترس پذیری بیشتر تخلخل‌ها و افزایش ظرفیت کل ذخیره بار شد.
پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۳۱	
کلید واژگان:	
ابرخازن	
نانو کامپوزیت	
گرافن	
چهارچوب‌های آلنی-فلزی	

### Enhancing Electrochemical Performance of Super capacitors Electrode Using Nickel-Based Metal-Organic

Marziyeh Azadfalalah<sup>1</sup>, Arman Sedghi<sup>1\*</sup>, Ali Mehdikhani<sup>2</sup>, Hadi Hosseini<sup>3</sup>

1- Ph.D. student, Department of Material Engineering, Imam Khomeini International University, Ghazvin, Iran.

2- Associate Professor, Department of Material Engineering, Imam Khomeini International University, Ghazvin, Iran.

3- Department of nonmetallic, Niroo Research Institute, Tehran, Iran.

4 Assistant Professor, Department of Chemistry, Ilam University, Ilam, Iran.

\* sedghi@eng.ikiu.ac.ir

#### Article Information

Original Research Paper

Doi:

20.1001.1.24233226.1401.16.3.5.6

#### Keywords:

Supercapacitor

Nanocomposite

Metal-Organic Framework

Graphene

#### Abstract

Metal-organic frameworks (MOFs) have been used as electrode materials in supercapacitors (SCs) due to their high specific surface area and suitable porosity size. However, using single-component MOFs in SCs leads to poor electrical conductivity, insufficient stability, and poor mechanical properties, and thwarts the effect of high capacity and efficient performance. In this paper, to improve the electron transfer rate and take advantage of the specific surface of MOFs, nickel-based metal-organic framework/graphene nanocomposites were prepared by hydrothermal in-situ synthesis, and to prevent agglomeration, graphene (0, 2.5, 5, and 10wt%) was added during the synthesis process. To characterize the structure of the 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) were used. To study the supercapacitor behavior, electrochemical tests, such as cyclic voltammetry, electrochemical impedance, and repeatability behavior were used. The electrode prepared by the nickel-based MOFs in the 6M KOH electrolyte had a specific capacity of 660 F/g, while their composite with graphene had a specific capacity of 1017 F/g. As a result, benefiting from composite properties and increasing electrical conductivity of MOFs with graphene resulted in greater porosity availability and increased total storage capacity.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Marziyeh Azadfalalah, Arman Sedghi, Ali Mehdikhani, Hadi Hosseini, Enhancing Electrochemical Performance of Super capacitors Electrode Using Nickel-Based Metal-Organic, New Process in Material Engineering, 2022, 16(3), 55-70.

## ۱- مقدمه

تحقیق و توسعه در سراسر جهان بر افزایش کارایی و اطمینان از کاهش هزینه ابرخازن‌های الکتروشیمیایی متمرکز شده است. با این حال، مسائل دارای اهمیت در ابرخازن‌ها، توانایی حفظ قدرت، طول عمر بالا و همچنین افزایش چگالی انرژی و ظرفیت است [۱]. از آنجایی که چگالی انرژی متناسب با ظرفیت ابرخازن و توان دوم ولتاژ کارکرد آن است، افزایش ظرفیت و یا افزایش ولتاژ کارکرد سلول می‌تواند نقش مفیدی در راستای بهبود چگالی انرژی ابرخازن داشته باشد. افزایش ولتاژ کارکرد از طریق تغییر نوع الکترولیت (الکترولیت آلی و... به جای الکترولیت آبی) و استفاده از ساختار سلول نامتقارن امکان‌پذیر است و افزایش ظرفیت ابرخازن‌ها، از طریق مواد الکترودی که دارای هدایت الکتریکی بالا، سطح بالای قابل دسترسی به الکترولیت و اندازه تخلخل مناسب باشند فراهم می‌شود. در این راستا، برای افزایش ظرفیت ابرخازن‌ها و به کارگیری مواد الکترودی با هدایت بالا و سطح ویژه بالا و اندازه تخلخل مناسب، مواد الکترودی مختلف بررسی شدند که شامل مواد کربنی، اکسیدهای فلزی، پلیمرهای رسانا و کامپوزیت‌های بر پایه گرافن است [۲-۴]. مواد کربنی به دلیل رسانایی بالا، ساختار متخلخل کنترل شده، هزینه نسبتاً پایین و ناحیه سطحی بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند، ولی محدودیت در ظرفیت ذخیره انرژی، استفاده از آن‌ها را محدود می‌کند [۲]. اکسیدهای فلزی، ظرفیت بالاتر و چگالی انرژی بالاتری نسبت به مواد بر پایه کربنی از خود نشان می‌دهند. فاز اصلی مواد اکسیدی به علت واکنش‌های مداوم تغییر می‌کند که در نتیجه چرخه پذیری و پایداری ضعیف و میزان تخلخل کم آن‌هاست [۵]. در واقع ناکافی بودن تخلخل‌های مناسب، سرعت انتقال یون و الکترون را کاهش داده و در نتیجه چگالی توان را نیز محدود می‌کنند. پلیمرهای رسانا به دلیل هزینه کم، اثرات زیست محیطی پایین، رسانایی زیاد، پنجره پتانسیل وسیع، ظرفیت ذخیره بالا، تخلخل زیاد و برگشت پذیری بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند ولی مشکل عمده آن‌ها پایداری مکانیکی ضعیف

در طول چرخه به واسطه متورم شدن و انقباض است [۶-۷]؛ بنابراین نیازی قوی برای توسعه آسان و مقرون به صرفه برای سنتز مواد پیشرفته کاربردی که دارای خصوصیات چگون ثابت بالا، هدایت الکتریکی بالا، تخلخل دائمی با اندازه تخلخل قابل تنظیم و حجم تخلخل بالا برای کاربری در سیستم‌های ذخیره سازی انرژی باشند، وجود دارد [۸]. در سال‌های اخیر، چهارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) به دلیل سطح ویژه بالا و مناسب بودن اندازه تخلخل برای ابرخازن‌ها مورد استفاده قرار گرفته و به طور وسیعی ویژگی‌های ساختاری و سنتز آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است. چهارچوب‌های آلی-فلزی موادی متشکل از دو بخش اصلی گره و اتصال دهنده هستند [۹]. چهارچوب‌های آلی-فلزی از طریق مکانیزم لایه مضاعف الکتریکی در سطوح داخلی آن‌ها و یا بهره‌مندی از واکنش اکسید-احیای مراکز فلزی ذخیره سازی انرژی الکتریکی را انجام می‌دهند؛ بنابراین بسیار مطلوب است که به طور 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 [۱۰-۱۱]. با این حال استفاده از چهارچوب‌های آلی-فلزی به تنهایی به عنوان مواد الکترودی در ابرخازن‌ها، سبب هدایت الکتریکی ضعیف، پایداری ناکافی و خواص مکانیکی نامرغوب الکتروکود شده و اثرات ظرفیت بالا و کارایی مناسب آن‌ها را خنثی می‌کند [۱۲]. در راستای ارتقاء عملکرد ابرخازن‌هایی که بر پایه چهارچوب‌های آلی-فلزی طراحی و ساخته می‌شوند، تلاش‌های متعددی برای بهبود رسانایی این دسته از مواد صورت گرفته است که شامل تغییر در ساختار چهارچوب‌های آلی-فلزی یا تغییر یون‌های فلزی یا ترکیب دو فلز، یا تغییر لیگاندهای آلی است [۱۳-۱۵]. تغییر در ساختار یا ترکیب دو فلز علاوه بر روش‌های ساخت پیچیده، ساختارهای پیش‌بینی نشده‌ای را ایجاد می‌کند، بنابراین برای رفع مشکلات چهارچوب‌های آلی-فلزی و رفع مشکلات مربوط به الکترودهای مورد استفاده در ابرخازن‌های لایه

نشان‌دهنده یک چیدمان یک بعدی از کانال‌های هگزاگونالی موازی در ابعاد  $5/5 \times 10/3$  آنگستروم است. مولکول‌های حلال موجود در این ساختارها با استفاده از عملیات حرارتی تحت خلأ از بین می‌روند و چهارچوب‌های آلی-فلزی با مکان‌های فعال به دست می‌آیند که توانایی پذیرش مولکول‌های مهمان را دارند. در بین MOF-74ها، Ni-MOF-74 به دلیل سطح ویژه بیشتر، تخلخل بیشتر، رسانایی بیشتر، مورفولوژی کروی و ساختار مشبک زیر چند ده نانومتر روی سطوح کروی توجهات بیشتر را به خود جلب کرده است. مرسوم‌ترین روش ساخت Ni-MOF-74 روش هیدروترمال است و از پیش ماده نمک‌های فلزی همچون نترات نیکل و کلرید نیکل تهیه می‌شود. همچنین چهارچوب آلی-فلزی نیکل به علت سنتز آسان آن، ظرفیت ویژه نسبتاً بالا (ظرفیت تئوری آن  $3750 \text{ F/g}$ )، دواستدار محیط زیست بودن و قیمت پایین آن به عنوان یک ماده الکتروکاتالیزوری جایگزین برای ابرخازن‌های الکتروشیمیایی در الکترولیت‌های قلیایی در نظر گرفته می‌شود.

بنابراین با توجه به آنچه ذکر شد، افزایش ظرفیت، افزایش سطح ویژه در دسترس الکترولیت، دستیابی به هدایت بالای ابرخازن با استفاده از چهارچوب‌های آلی-فلزی و روش ساخت ساده به عنوان اهداف اصلی در این مقاله مدنظر قرار گرفتند. لذا در پژوهش حاضر برای ارتقای هدایت این مواد و جلوگیری از آگلومره شدن ورقه‌های گرافن، چهارچوب‌های آلی-فلزی نیکل به روش سنتز هم‌زمان با گرافن ترکیب شده و رفتار الکتروشیمیایی کامپوزیت چهارچوب‌های آلی-فلزی نیکل/گرافن در مقایسه با چهارچوب آلی-فلزی نیکل مورد بررسی قرار گرفت که با بهره‌مندی از خواص هم‌افزایی کامپوزیت و افزایش هدایت الکتریکی چهارچوب‌های آلی-فلزی نیکل با گرافن، بهره‌مندی از ویژگی‌های مثبت هر یک از آن‌ها، به عملکرد و کارایی بهتر دست یافت.

مضاعف الکتریکی و شبه خازن‌ها، مواد الکتروکاتالیزوری به صورت کامپوزیتی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۶]. در این راستا برای ارتقا هدایت چهارچوب‌های آلی-فلزی، آن‌ها را با مواد رسانا همانند کربن سیاه، گرافن و پلی‌آنیلین ترکیب می‌کنند که این امر گرچه مقاومت الکتریکی چهارچوب‌های آلی-فلزی را کاهش می‌دهد؛ ولی سطح ویژه آن‌ها را نیز کاهش می‌دهد. برای بهبود نرخ انتقال الکترون بیشتر و استفاده از سطح ویژه چهارچوب‌های آلی-فلزی، اختلاط گرافن با چهارچوب‌های آلی-فلزی نیز یک راهکار است ولی معایبی از قبیل آگلومره شدن ورقه‌های گرافن را داراست [۱۷-۱۸]. در تحقیقات گذشته از چهارچوب‌های آلی-فلزی  $\text{Co}_8\text{-MOF-5}$  به عنوان الکتروکاتالیزور برای ابرخازن‌های لایه دوگانه الکتریکی استفاده شد [۱۹-۲۰]. پس از آن چهارچوب آلی-فلزی دیگری بر پایه کبالت با رفتار شبه‌خازنی با ظرفیت ویژه  $206 \text{ F/g}$  به دست آمد. توسط گروه مشابهی پژوهش‌های بیشتری در این زمینه انجام شد [۲۱]. سه لیگاند آلی با طول‌های مولکولی متفاوت برای تنظیم اندازه حفرات چهارچوب آلی-فلزی بر پایه کبالت استفاده شدند. در پژوهش دیگری، گروه وی<sup>۱</sup> در نهایت از یک ساختار لایه‌لایه چهارچوب آلی-فلزی بر پایه نیکل به عنوان الکتروکاتالیزور با ظرفیت ویژه بالای  $1127 \text{ F/g}$  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 ( $1144 \text{ F/g}$ ) را از خود نشان دادند [۲۱-۲۲]. در دهه‌های اخیر، یک گروه از ترکیبات ساختاری MOF با یون‌های فلزی باز ( $\text{-2,5-DOBDC}$ )  $\text{M/dihydroxyterephthalic acid}$  به عنوان M-MOF-74 شناخته شد که M می‌تواند عناصر فلزی شامل Ni، Co، Zn، Mg، Mn و آهن باشد. ساختار MOF-74 بر اساس اتصال گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل است. یک ساختار هگزاگونالی سه‌بعدی از اتصال زنجیره‌های  $\text{O}_3\text{M}$  به لیگاند  $\text{-2,5-}$  دی‌هیدروکسی ترفتالات تشکیل شده است و

## ۲- مواد و روش انجام تحقیق

### ۲-۱- ساخت نانو کامپوزیت

در این تحقیق از مواد مصرفی با خلوص بالا استفاده شد که مشخصات آن‌ها در جدول (۱) قابل مشاهده است و همه محلول‌ها با استفاده از آب مقطر دو بار تقطیر تهیه شد. برای ساخت چهارچوب آلی- فلزی بر پایه نیکل (Ni-MOF-74)/گرافن از روش سنتز هم‌زمان استفاده شد. ابتدا ۱/۵ میلی مول (۰/۱۷۳ گرم) کلرید نیکل ۶ آبه (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) و ۱/۹ میلی مول (۰/۳۳۲ گرم) ترفتالیک اسید (1,4-benzendicarboxylic acid) در ۱۰ میلی‌لیتر دی متیل فرم آمید (DMF) ریخته شد (محلول شماره ۱)، [۲۳] سپس گرافن با مقادیر ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد وزنی کلرید نیکل در ۲۰ میلی‌لیتر دی متیل فرم آمید (DMF) برای پخش

شدن به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج التراسونیک قرار گرفت (محلول شماره ۲). در ادامه محلول شماره ۱ به محلول شماره ۲ اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج التراسونیک قرار گرفت. ترکیب نهایی درون لوله تفلونی اتوکلاو از جنس استیل زنگ نزن ریخته و در آون در دمای C ۱۲۰ به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا رسوب حاصل شود. سپس رسوب حاصله با سرعت ۸۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شد و چند بار با اتانول شستشو داده شد؛ و در نهایت در دمای C ۷۰ به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت تا خشک شود. فلوجارت این مرحله در شکل (۱) مشاهده می‌شود. جهت مقایسه، چهارچوب آلی-فلزی بر پایه نیکل نیز همانند مراحل بالا بدون افزودن گرافن تهیه شد.

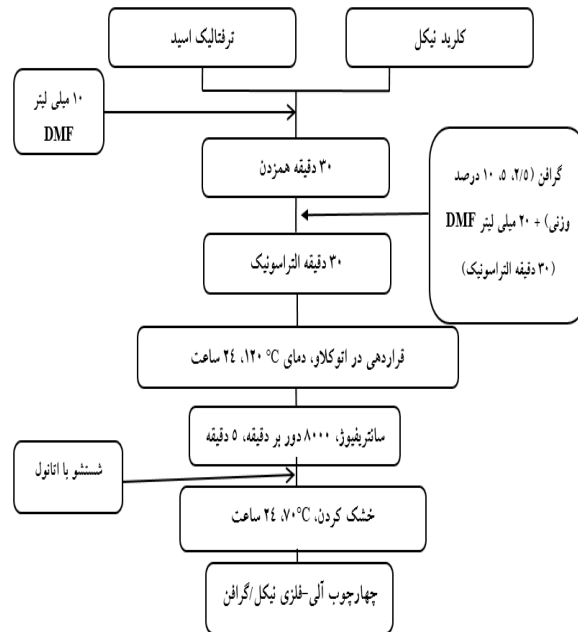
جدول (۱): لیست مواد مصرفی و درصد خلوص

ردیف	نام ماده	شرکت سازنده	کد ماده	درصد خلوص
۱	ترفتالیک اسید	مرک	۱۰۰-۲۱-۰	٪۹۸
۲	کلرید نیکل ۶ آبه	مرک	۷۷۹۱-۲۰-۰	٪۹۹
۳	دی متیل فرم آمید	مرک	۶۸-۱۲-۲	گرید آزمایشگاهی
۴	اتانول	مرک	۶۴-۱۷-۵	٪۹۹
۵	گرافن	XG science	C-۷۵۰	Grade C
۶	فوم نیکل	LATECH	۳۵-۴۰-PPI	--
۷	پتاسیم هیدروکسید	مرک	۱۰۵۰۳۳	٪۸۵
۸	پلی وینیل دن فلورید (PVDF)	تجاری (صنعتی)	--	-
۹	ان-متیل-۲-پیرولیدون (NMP)	دای‌جون	۸۷۲-۵۰-۴	۹۹/۸٪
۱۰	کربن سیاه	آلفا	۱۰۱۷۷۹۲۳	٪۹۹

### ۲-۲- تهیه الکتروود کار

برای ساخت الکتروود جهت انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی از فوم نیکل (ضخامت ۱/۵ میلی‌متر و تخلخل ۹۵٪~۹۸٪)، پلی وینیلیدن فلورید (PVDF)، ان متیل ۲- پیرولیدون (NMP)، پتاسیم هیدروکسید استفاده شد. ابتدا فوم نیکل با سطح مقطع ۱ cm<sup>2</sup> برش داده شد. ماده فعال الکتروودی، کربن سیاه و PVDF (چسب) با نسبت (۵:۱۰:۸۵) ترکیب شده و توسط حلال NMP به صورت یک جوهر درآمده و

سپس جوهر تهیه شده به روش پاشش روی فوم نیکل ریخته شد و در آون به مدت ۱۰ ساعت تحت دمای C ۷۰ خشک شد. در ادامه فوم نیکل پرس شد و جهت انجام آزمون سه الکتروودی استفاده شد [۲۴-۲۵]؛ وزن ماده فعال الکتروودهای تهیه شده حدود ۲ میلی‌گرم بود. برای ساده‌سازی اسامی نمونه‌ها، برخی اختصارات در جدول (۲) شرح داده شده است.



شکل (۱): فلوچارت تهیه نانو کامپوزیت چهارچوب آلی- فلزی بر پایه نیکل / گرافن.

روش BET در دمای ۷۷K (نقطه‌ی جوش نیتروژن) اندازه‌گیری شدند. ایزوترم‌های جذب و اجذب نیتروژن با استفاده از دستگاه BELSORP MINI II محصول شرکت BEL ژاپن به دست آمدند. 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) ۶M به‌عنوان الکترولیت، الکتروکاتالیزور مرجع (Ag/AgCl(KCl(s)) با محلول KCl اشباع و الکتروکاتالیزور کمکی از جنس ورقه پلاتینی و الکتروکاتالیزور تهیه شده به‌عنوان الکتروکاتالیزور کار استفاده شد [۱۷] و [۲۶].

### ۳- نتایج و بحث

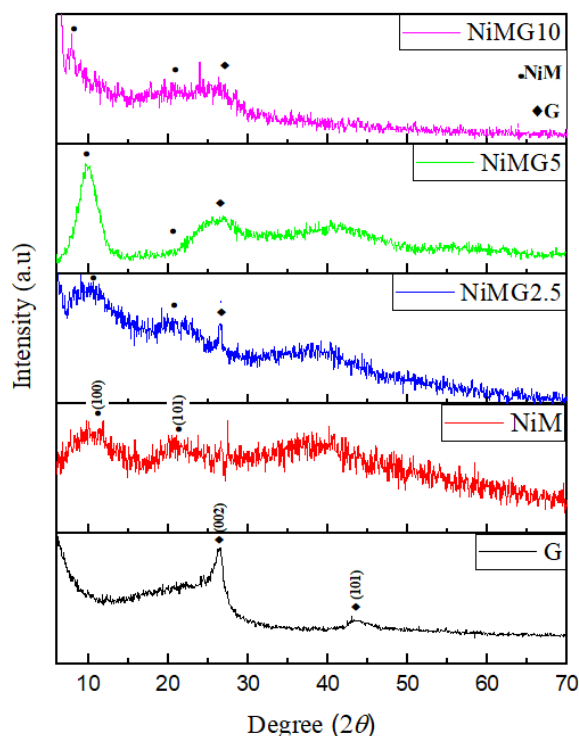
#### ۳-۱- آنالیز پراش اشعه ایکس

شکل (۲) الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) پودر گرافن (G)، NiMG5، NiMG2.5، NiMG10 و NiMG10 را نشان می‌دهد برای نمونه NiMG، پیک‌های پهن موجود در زوایای ۹/۷، ۱۶/۳ درجه به ترتیب مربوط به بازتاب صفحات (۱۰۰) و (۱۰۱) بوده و دو پیک ضعیف در ۳۵ و ۴۳ درجه،

جدول (۲): شرح برخی از اختصارات به کار برده شده در مقاله

ردیف	نام نمونه	نام اختصاری
۱	چهارچوب آلی-فلزی نیکل	NiM
۲	چهارچوب آلی-فلزی نیکل + ۲/۵٪ گرافن	NiM G2.5
۳	چهارچوب آلی-فلزی نیکل + ۵٪ گرافن	NiMG5
۴	چهارچوب آلی-فلزی نیکل + ۱۰٪ گرافن	NiMG10
۵	گرافن	G

در این کار آنالیز پراش اشعه ایکس برای شناخت فازها توسط دستگاه PHILIPS مدل PW1730 با لامپ Cu-Kα در بازه زاویه ۵ تا ۷۰ درجه انجام شد. آزمون FTIR با دستگاه اسپکتروفتومتر Thermo و در محدوده عدد موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> انجام شد. برای مشاهده مورفولوژی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی ساخت شرکت TE-SCAN مدل MIRA3 استفاده شد. برای مطالعه و بررسی جزئیات نانومتری و همچنین ریزساختار و شکل سطحی نمونه‌های چهارچوب‌های آلی-فلزی از میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM) مدل TEC9G20 شرکت FEI آمریکا استفاده شد. همچنین برای بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌های کامپوزیتی از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Carl Zeiss AG - Zeiss EM900 شرکت Zeiss آلمان استفاده شد. سطح ویژه‌ی نمونه‌های متخلخل با استفاده از

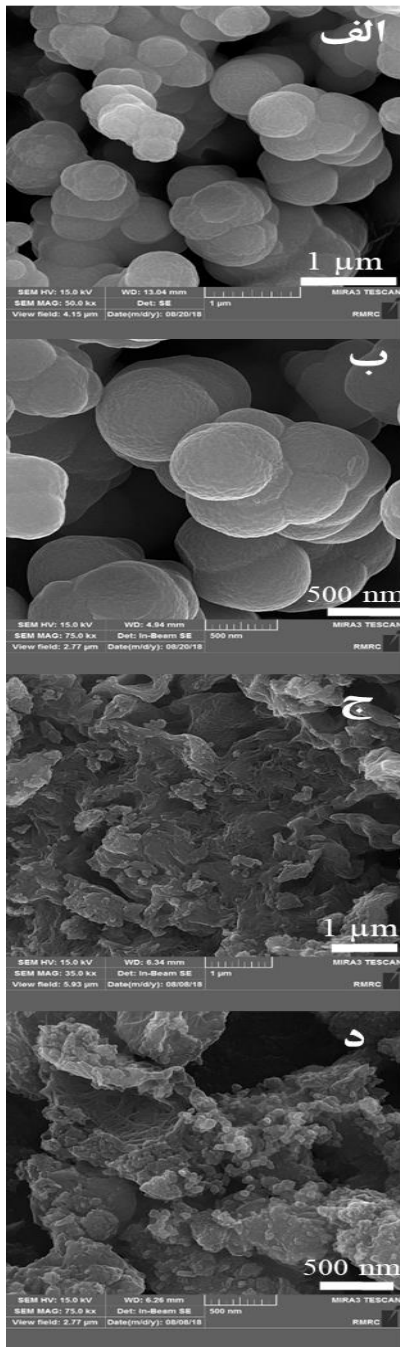


شکل (۲): الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌های NiM، G، NiMG10 و NiMG5، NiMG2.5

### ۲-۳- آنالیز میکروسکوپی

شکل (۳) تصویر میکروسکوپی نمونه‌های NiM (الف و ب) و NiMG5 (ج و د) را در بزرگنمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۳، الف و ب) مشخص است چهارچوب‌های آلی- فلزی نیکل دارای هندسه کروی و میانگین قطر حدود ۵۰۰ نانومتر بوده و با ساختار بلوری چهارچوب آلی- فلزی MOF-5 تطابق کامل دارد. طبق مقالات و مطالعات دیگران چهارچوب‌های آلی- فلزی دارای خلل و فرج بسیاری بوده و چهارچوب‌های آلی- فلزی نیکل روی سطوح کروی نیز ساختاری مشبک با ابعاد زیر چند ده نانومتر دارند [۲۳ و ۳۰] زمانی که گرافن به ساختار افزوده شده، ذرات کروی NiM ساختار خود را حفظ کرده و روی ساختار گرافن به صورت همگن و تصادفی توزیع شده‌اند (شکل ۳، ج و د). این نتایج نشان‌دهنده این امر است که افزودن گرافن، منجر به پخش شدن NiM‌ها روی بستر گرافن و رسیدن به سطح ویژه مؤثرتر شده است و تخلخل‌ها با میانگین قطر بالاتر، سطح ویژه بالاتر ایجاد کرده که با آنالیز BET کاملاً مطابقت

نشان‌دهنده این است که الگوی پراش NiM سنتز شده با چهارچوب آلی- فلزی بر پایه نیکل با ساختار Ni-MOF-74 و کارت CCDC شماره ۶۳۸۸۶۶ مطابقت دارد [۲۷]؛ همچنین صفحه (۱۰۰) مشخصه مواد بر پایه نیکل است [۱۷]. برای نمونه‌های کامپوزیتی NiMG2.5، NiMG5 و NiMG10 نیز همان‌طور که ملاحظه می‌شود، تمامی پیک‌های پراش موجود در آن‌ها با الگوی پراش NiM و گرافن مطابقت داشته و در اثر افزودن گرافن به روش هم‌زمان، ساختار بلوری NiM روی گرافن رشد کرده است. در طیف‌های مربوط به نانو کامپوزیت‌ها در زاویه نزدیک ۲۶/۵ درجه، پیکی پهن نسبت به طیف نمونه NiM اضافه شده است که مربوط به صفحات گرافنی است. علاوه بر این در نمونه‌های کامپوزیتی NiMG2.5، NiMG5 و NiMG10 یک مقداری شیفت پیک نسبت به NiM وجود دارد که این امر نیز تأییدکننده حضور گرافن در نمونه‌های کامپوزیتی است و به دلیل نقص‌های ساختاری ایجاد شده توسط گرافن است. در نمونه‌های کامپوزیتی عدم وجود پیک‌های مربوط به NiO (۴۴/۵ و ۵۱/۸ درجه) تأییدکننده عدم تشکیل اکسید نیکل در طول واکنش هیدروترمال است [28,29]. اندازه بلورک‌ها برای نمونه‌های NiM، NiMG2.5، NiMG5 و NiMG10 به ترتیب ۱۵، ۱۵، ۹ و ۱۴ نانومتر به دست آمد که با افزایش میزان گرافن، مشاهده می‌شود که پیک‌ها پهن‌تر شده و میزان بلوری بودن ساختار کاهش یافته است. در واقع هرچه اندازه بلورک کوچک‌تر باشد، پیک پهن‌تر شده و شدت آن کاهش می‌یابد. قابل ذکر است، برای تمامی نمونه‌ها وجود پیک‌های پهن و با شدت کم، نشان‌دهنده ساختار رشد ناقص و ایجاد ساختار بلوری مابین بی‌شکل و بلور است که این نتایج با نتایج پژوهش‌های دیگران همچون ون و همکاران مقایسه شد [۸ و ۱۳] و آن‌ها نیز به پیک‌های مشابهی دست یافته بودند.

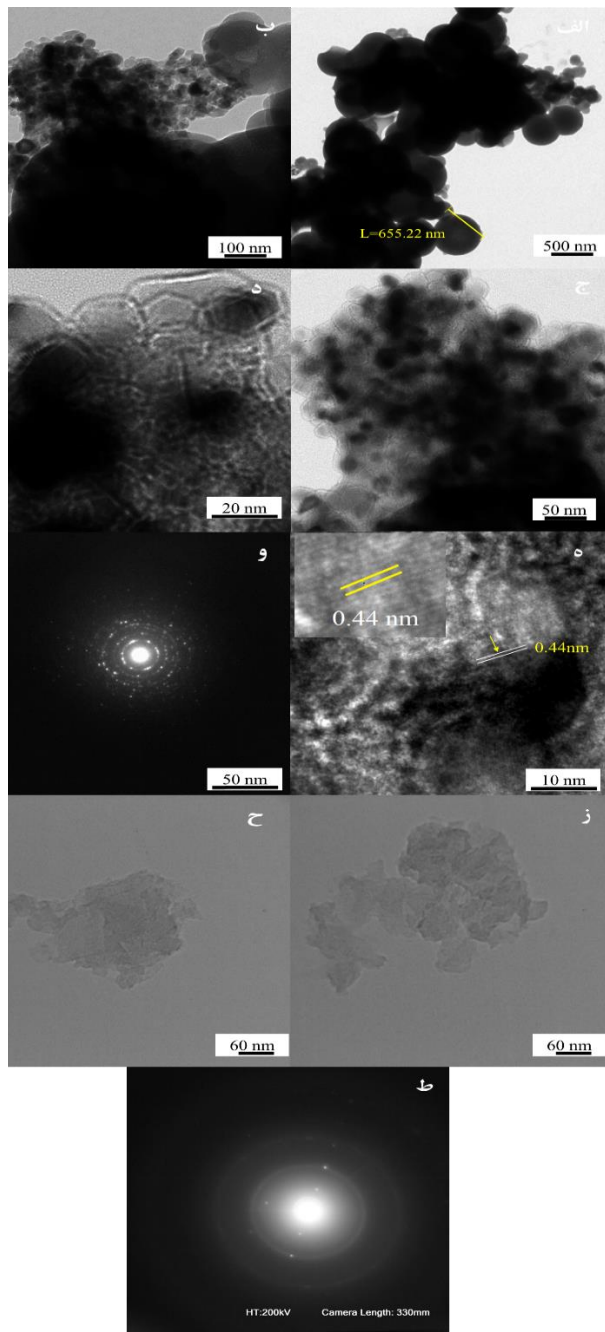


شکل (۳): تصاویر آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) (الف و ب) نمونه NiM و (ج و د) نمونه NiMG5 در بزرگنمایی‌های مختلف

شکل (۴-ه) نشان‌دهنده ساختارهای رگه‌ای نمونه NiM است که میزان فاصله بین صفحات اتمی از طریق HRTEM عدد  $0.44$  نانومتر به دست آمد که با عدد به دست آمده از آنالیز XRD و رابطه براگ ( $0.41$  نانومتر) که مربوط به صفحه (۱۰۱) هست، بسیار نزدیک هستند.

داشته و منجر به افزایش هدایت الکتریکی و انتقال بار بهتر مواد فعال می‌شود [۳۱-۳۲]. علاوه بر این، همان‌طور که در تصاویر قابل مشاهده است با اینکه فرآیند سنتز به صورت هم‌زمان و در یک ظرف انجام گردیده است اما ساختار NiM، تغییری نکرده و همچنین با توجه به نشانگر ابعاد موجود در تصاویر، کاهش سایز ذرات به هنگام سنتز هم‌زمان در مقایسه با سنتز مجزای آن‌ها کاملاً مشهود است. شکل (۴، الف-ط) آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (HRTEM) در بزرگنمایی‌های مختلف و آنالیز پراش الکترونی SAED مربوط به نمونه‌های NiM و NiMG5 را نشان می‌دهد. در تصاویر TEM ذرات کروی با ابعاد  $100$  تا  $700$  نانومتری به خوبی قابل مشاهده است که با تصاویر FESEM مطابقت کامل دارد (شکل ۴، الف-د)). علاوه بر این، ساختار چهارچوب آلی-فلزی سنتز شده دارای خلل و فرج بسیاری است و روی سطوح چندوجهی نیز ساختارهایی مشبک و لایه‌لایه با ابعاد زیر  $10$  نانومتر وجود دارد [۳۳]؛ که با آنالیز BET کاملاً مطابقت دارد. در شکل (۴، ز-ح)، تصاویر مربوط به نمونه کامپوزیت NiMG5 نشان‌دهنده متخلخل بودن ساختار کامپوزیت بوده و نشان می‌دهد که NiM و G به‌طور موفق با یکدیگر ترکیب شده و نانو ذرات NiM با رنگ تیره روی ورقه‌های گرافن با رنگ روشن تر ادغام شده‌اند که البته در تصویر TEM مربوط به نانو کامپوزیت به دلیل درشت بودن ساختارها و درهم‌پیچیدگی صفحات گرافن و ساختارهای NiM، حضور ذرات کروی به خوبی قابل مشاهده نیست اما تصویر FESEM به خوبی نحوه قرارگیری ذرات NiM را روی صفحات گرافن نمایش می‌دهد [۳۴-۳۵].

محدوده  $1585 \text{ cm}^{-1}$  در نمونه‌های کامپوزیتی (NiMG2.5)، NiMG5 و NiMG10) مربوط به پیوند ارتعاشی C-C بوده و تأییدکننده حضور گرافن در ساختار است و همچنین با افزایش مقدار گرافن، شدت این پیک‌ها افزایش یافته است.



شکل (۴): تصاویر آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (HRTEM) نمونه‌ی NiM در بزرگنمایی‌های مختلف (الف-ه)، آنالیز پراش الکترونی SAED (و) و نمونه‌ی NiMG5 در بزرگنمایی‌های مختلف (ز-ح)، آنالیز پراش الکترونی SAED (ط)

همچنین در شکل (۴-و) آنالیز پراش الکترونی SAED مربوط به نمونه NiM وجود نقاطی که تشکیل دایره داده‌اند کاملاً مشهود است، ولی این دایره‌ها به هم پیوسته نیستند که نشان‌دهنده ریخت‌شناسی چند بلوری با دانه‌های درشت است و علت چند بلوری بودن ساختارها می‌تواند به دلیل ساختار خود MOFها باشد که خود دارای خوشه فلزی و لیگاند آلی هستند. همچنین برای بررسی خواص بلوری نمونه NiMG5 از آنالیز پراش الکترونی SAED استفاده شد که در شکل (۴-ط) قابل مشاهده است و وجود حلقه‌های متحدالمرکز نشان‌دهنده ساختار چند بلوری با دانه‌های زیاد است که به علت تشکیل کامپوزیت و در واقع تداخل صفحات گرافن و چهارچوب‌های آلی-فلزی است.

### ۳-۳- آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز

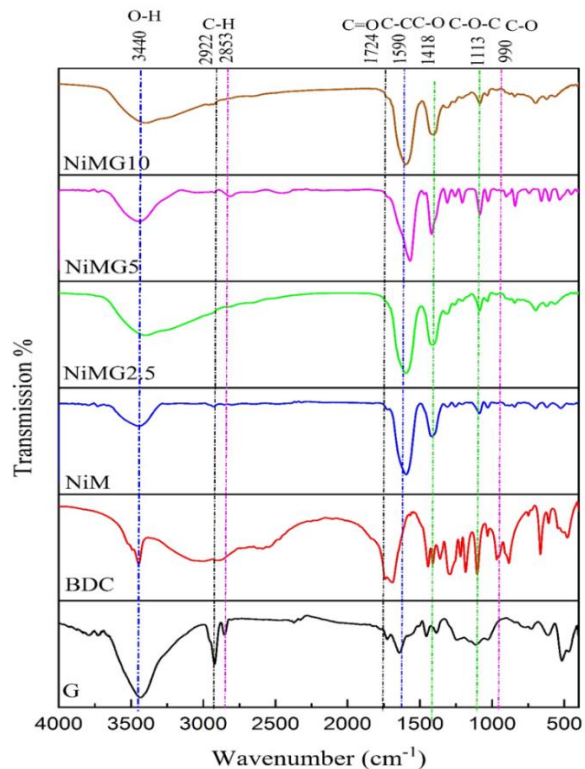
شکل (۵) آنالیز FTIR را برای نمونه‌های G، BDC (لیگاند آلی)، NiM، NiMG2.5، NiMG5 و NiMG10 نشان می‌دهد. در تمامی نمونه‌ها حضور پیک شدید در محدوده  $3400-3500 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H یا به عبارت دیگر به رطوبت موجود در نمونه تعلق دارد. در طیف FTIR مربوط به لیگاند آلی BDC، پیوندهای قوی در اطراف  $1418 \text{ cm}^{-1}$  و  $1596 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به حالت کششی نامتقارن و متقارن (-COO-) است [۱۴، ۲۷].

در نمونه NiM نیز این پیک‌ها حضور داشته و نشان می‌دهد که COO- حاضر در H<sub>2</sub>BDC با حالت نیکل هم‌پوشانی داشته است. این نتایج با نتایج حاصل از آنالیز XRD کاملاً مطابقت دارد و اثبات‌کننده این است که نمونه ساخته شده یک چهارچوب آلی-فلزی بر پایه نیکل است. در نمونه NiM پیوندها در  $1724 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1113 \text{ cm}^{-1}$  و  $990 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به پیوند کششی متقارن C-O-C، C-O و C-O مرتبط هستند. ظهور باندهایی در  $2922 \text{ cm}^{-1}$  و  $2853 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی C-H گروه‌های متیل DMF نسبت داده شد. در نانو کامپوزیت‌های NiMG2.5، NiMG5 و NiMG10، تمامی پیک‌ها و پیوندهای مربوط به NiM و گرافن به خوبی قابل مشاهده است [۳۰] و نشان‌دهنده تشکیل صحیح نانو کامپوزیت‌هاست. در واقع، وجود پیوند جذبی در



نمونه‌ها در فشار پایین اتفاق افتاده و بیانگر حضور حفرات با قطر پایین در نمونه‌ها است [۳۶-۳۷]. سطح زیر منحنی نمودار جذب و واجذب برای نمونه کامپوزیتی NiMG5 عدد  $18/93 \text{ m}^2/\text{g}$  به دست آمد که نسبت به NiM  $1/29 \text{ m}^2/\text{g}$  بیشتر بوده و نشان‌دهنده این است که در نمونه NiMG5، افزودن گرافن به NiM منجر به افزایش میزان حفرات شده و انتظار می‌رود به هنگام کاربری به‌عنوان مواد فعال الکتروودی در ابرخازن‌ها، سطح تماس بین مواد الکترواکتیو و یون‌های الکترولیت را افزایش داده و منجر به افزایش ظرفیت شود.

شکل (۷)، توزیع حفرات را برحسب قطر حفرات نشان می‌دهد که نمودارهای BJH برای ایزوترم واجذب است. نمودارهای BJH برای نمونه‌های G، NiM و NiMG5 به ترتیب نمایانگر حضور حفرات با قطر  $7/14$ ،  $10/36$  و  $21/60$  نانومتر است. پیک اندازه حفرات در نمودار توزیع، نشان‌دهنده تمرکز حفرات در این ناحیه است. ارتفاع پیک بالاتر در نمونه NiMG5 به معنی تعداد حفرات بیشتر نسبت به سایر نمونه‌های مذکور است. همچنین با مقایسه پیک اندازه قطر حفرات مشاهده می‌شود که در تمامی نمونه‌ها، تجمع نانوذرات یا همان مزوحفرات است. جدول ۳، به‌طور کلی میانگین اندازه شعاع حفرات، حجم حفرات، مساحت سطح و پیک اندازه حفرات را نشان می‌دهد که مطابق با ایزوترم‌های جذب و واجذب و همچنین محاسبات BJH است.



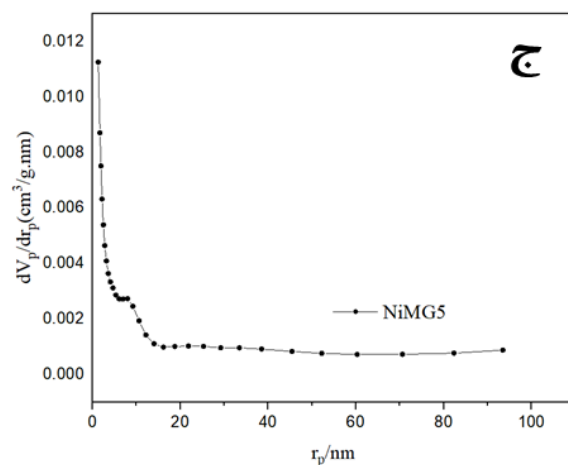
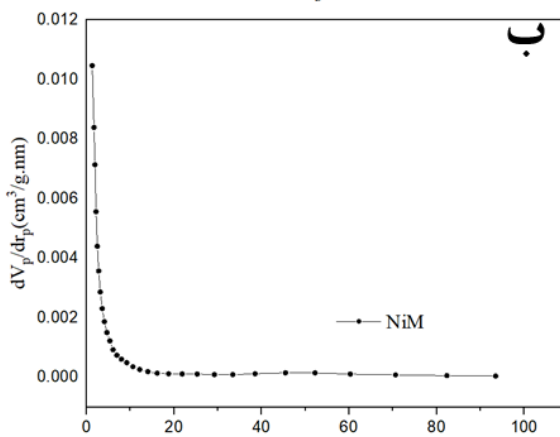
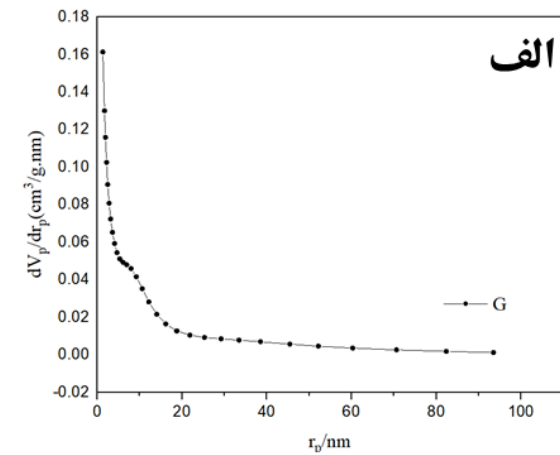
شکل (۵): طیف مادون قرمز (FTIR) نمونه‌های G، NiM، BTC، NiMG5، NiMG2.5 و NiMG10

### ۴-۳- آنالیز BET

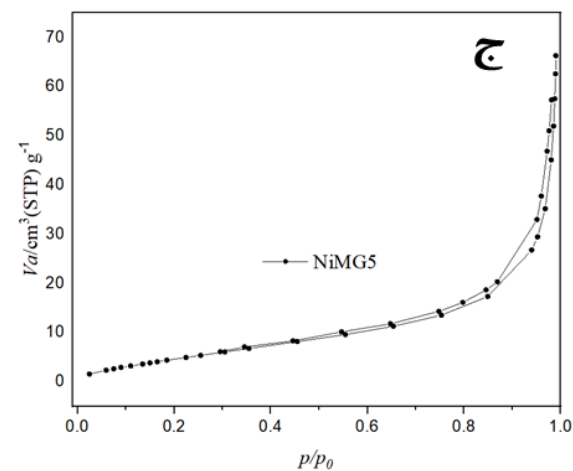
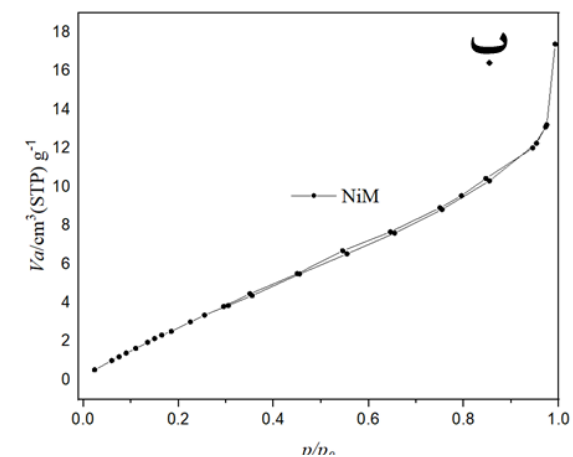
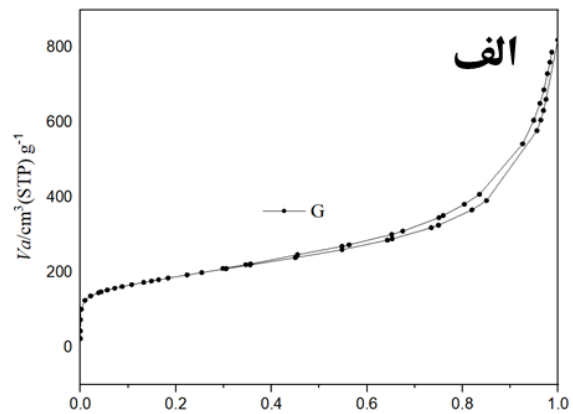
برای مقایسه مساحت سطح ذرات سنتز شده، سطح ویژه آن‌ها اندازه‌گیری شد. شکل ۶ ایزوترم جذب و واجذب و نمودار توزیع قطر حفرات را برای نمونه‌های الف) پودر گرافن (G)، ب) NiM و ج) NiMG5 نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، همه نمونه‌ها، دارای ایزوترم نوع IV با حلقه پسماند (هیستریسیس) نوع H3 هستند که به معنی میکرو و متخلخل بودن ساختار نمونه‌ها است. همان‌طور که گفته شد، در این نمونه‌ها نیز تراکم موینگی در تمامی

جدول (۳): اطلاعات مربوط به آنالیز BET نمونه‌های الف) G، ب) NiM و ج) NiMG5

ردیف	نام نمونه	میانگین قطر حفرات (nm)	میانگین حجم حفرات ( $\text{Cm}^3/\text{g}$ )	مساحت سطح لانگمیر ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	BET مساحت سطح ویژه ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	بیشینه اندازه حفره (nm)
۱	G	۷/۱۴۲۵	۱/۰۸۷۵	۵۷۶/۳۷	۶۵۸/۳۷	۱/۲۹
۲	NiM	۱۰/۳۶۶	۰/۰۳۱۱	۱۱/۰۴۱	۱۰/۰۳	۱/۲۹
۳	NiMG5	۲۱/۶۰۴	۰/۱۰۸۹	۱۷/۲	۱۸/۹۳	۱/۲۹



شکل (۷): نمودار توزیع قطر حفرات BJH نمونه‌های الف (G، ب) و ج (NiM و NiMG5) در ۷/۳ کلوین

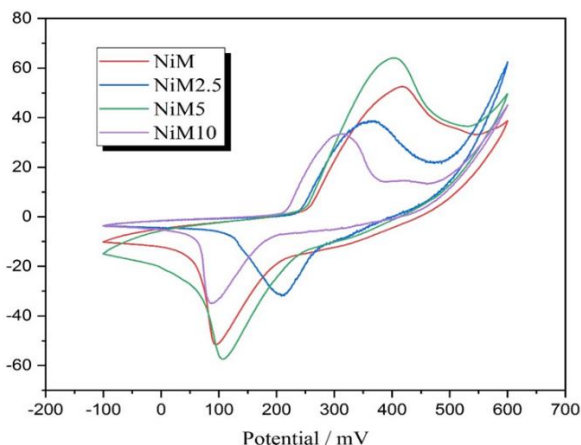


شکل (۶): ایزوترم جذب و واجذب نمونه‌های الف (G، ب) NiM و ج (NiMG5) در ۷/۳ کلوین

### ۳-۵- آنالیزهای الکتروشیمیایی

ولتامتری چرخه‌ای برای بررسی برگشت پذیری الکتروشیمیایی و محاسبه ظرفیت ویژه ابرخازن‌ها به کار برده شد. با استفاده از منحنی ولتامتری چرخه‌ای (جریان در برابر ولتاژ) می‌توان ظرفیت ابرخازن تهیه‌شده را محاسبه نمود که این عمل با

پیک‌های اکسایش و کاهش از  $V$  ۰/۳۲ برای NiM به  $V$  ۰/۲۳۷ برای NiMG2.5،  $V$  ۰/۲۹۷ برای NiMG5 و  $V$  ۰/۲۳۷ برای NiMG10 کاهش یافته است که این مورد تأییدکننده رسانایی بالاتر نانو کامپوزیت‌های سنتز شده در مقایسه با NiM است. در واقع با افزودن گرافن به NiM، میزان تخلخل و سطح مؤثر مواد فعال افزایش یافته است که آنالیز BET نیز تأییدکننده این پدیده است و این پدیده با در دسترس قرار دادن مواد فعال بیشتر، باعث جابجایی پتانسیل انجام واکنش‌های اکسایش و کاهش در نانو کامپوزیت‌ها شده است. ظرفیت ویژه نمونه‌های NiM، NiMG2.5، NiMG5 و NiMG10 به ترتیب ۶۶۰، ۴۵۰، ۱۰۱۷ و ۴۶۰، به دست آمد که برای نمونه NiMG5، بیشترین مقدار بود که نشان‌دهنده عملکرد مؤثر گرافن در افزایش هدایت الکتریکی و بهره‌وری از سطح ویژه مناسب چهارچوب‌های آلی-فلزی است. برای مقادیر کم‌تر و بیش‌تر گرافن، ظرفیت کاهش می‌یابد که به ترتیب به علت ناکافی بودن گرافن برای توزیع همگن ذرات کروی چهارچوب‌های آلی-فلزی نیکل روی گرافن و احتمال آگلومره شدن ذرات گرافن به دلیل مقدار بیش از حد گرافن است.



شکل (۸): منحنی ولتامتری چرخه‌ای الکتروشیمیایی الکترودهای NiM، NiMG2.5، NiMG5، NiMG10 در سرعت روبش  $10 \text{ mV/S}$

محاسبه سطح نمودار و تقسیم بر میزان ولتاژ و نرخ اسکن محاسبه شد (رابطه ۱) [۲۲].

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

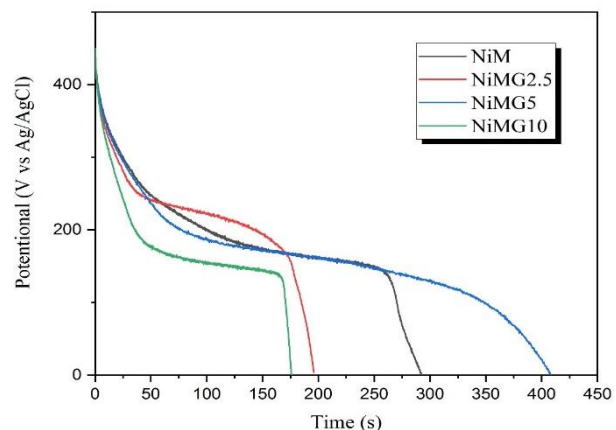
### الف) آزمون ولتامتری چرخه‌ای

ولتامتری چرخه‌ای الکترودهای فوم نیکل NiM و نمونه‌های کامپوزیتی آن با گرافن در شکل ۸ آورده شده است. گستره پتانسیل ۰/۱- تا ۰/۶ ولت و سرعت روبش  $10 \text{ mV/s}$  و الکترولیت با توجه به زیرلایه،  $6 \text{M KOH}$  انتخاب شد. برای تمامی الکترودها پیک‌های آندی موجود در ولتاژهای پایین‌تر و پیک‌های کاتدی موجود در ولتاژهای بالاتر در تمامی نمودارهای CV قابل مشاهده است که تأییدکننده رفتار شبه‌خازنی و هیبریدی الکترودهای تهیه شده است. در الکتروکاتود NiM، چهارچوب آلی-فلزی نیکل با ساختار کروی و سه بعدی خود، مکان‌های الکتروفعال فراوانی ایجاد کرده و وجود زوج پیک اکسایش-کاهش در نمودار آن، مربوط به نفوذ یون OH- در طول واکنش‌های الکتروشیمیایی است. به این ترتیب یکی از مکانیزم‌های احتمالی، تشکیل هیدروکسیدهای فلزی در محلول بازی و انجام واکنش اکسایش-کاهش است.

سطح زیر پیک‌های اکسیداسیون و احیا برای کامپوزیت‌های دو جزئی به‌طور قابل توجهی بیش‌تر از NiM است. در واقع گرافن منجر به انتقال سریع شارژ و کوتاه شدن مسیر نفوذ یون شده و علاوه بر افزایش هدایت الکتریکی و سطح در دسترس، سطح زیر منحنی ولتامتری چرخه‌ای را نیز افزایش می‌دهد که این پدیده به علت افزایش ظرفیت بار لایه مضاعف برای نانو کامپوزیت سنتز شده می‌شود و بهره بردن نانو کامپوزیت از هر دو مکانیزم لایه مضاعف و شبه‌خازنی که منجر به افزایش ظرفیت و پایداری می‌شود. همان‌طور که در شکل ۸ قابل مشاهده هست، در نمونه NiMG5 پیک‌های اکسایش به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر و پیک‌های کاهش به سمت پتانسیل‌های منفی‌تر جابجا شده است که این نکته تأییدکننده این موضوع است که فرآیند اکسایش-کاهش راحت‌تر انجام شده است. از طرف دیگر مقدار جدایی

### ب) آزمون کرونیچنوسومتری (تغذیه-تخلیه در جریان ثابت)

شکل (۹) پروفایل تخلیه در محدوده ولتاژ ۰ V تا ۰/۵ و چگالی جریان ۱ A/g را برای نمونه‌های NiM، NiMG2.5، NiMG5 و NiMG10 با جمع کننده جریان فوم نیکل در الکترولیت KOH M 6 نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود منحنی تخلیه دارای رفتار غیرخطی برای تمامی نمونه‌هاست و به‌طور کلی با توجه به شکل منحنی‌ها می‌توان گفت، ذخیره بار از طریق مکانیزم فارادایی و هیبریدی انجام شده و در واقع تأییدکننده نتایج آزمون ولتامتری چرخه‌ای است. با توجه به شکل (۹) بیش‌ترین زمان تخلیه مربوط به نمونه NiMG5 است که نشان‌دهنده تأثیر مثبت افزودن گرافن و اثر هم‌افزایی گرافن و چهارچوب آلی-فلزی نیکل است. در واقع گرافن علاوه بر افزایش هدایت منجر به افزایش پایداری مواد الکتروکاتود به زیرلایه نیز می‌شود. همچنین کم‌ترین افت اهمی قابل‌مشاهده در بین تمامی نمونه‌ها مربوط به نمونه NiMG5 است که نشان از هدایت بالای الکتروکاتود و مقاومت داخلی پایین سیستم است.



شکل (۹): منحنی تخلیه الکتروکاتودهای NiM، NiMG2.5، NiMG5 و NiMG10 در چگالی جریان ۱ A/g

### ج) آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

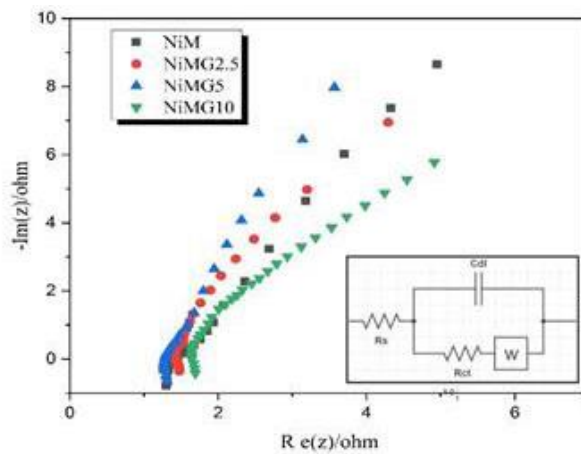
شکل (۱۰) منحنی نایکوئیست الکتروکاتودهای NiM، NiMG2.5، NiMG5 و NiMG10 با جمع کننده جریان نیکل فوم در الکترولیت KOH M 6 و در دامنه فرکانس ۱۰ mHZ تا ۱۰۰ kHz در پتانسیل ۰/۵V نسبت به الکتروکاتود

مرجع نقره/ نقره کلرید به نمایش می‌گذارد. به‌طور کلی منحنی امپدانس از سه قسمت فرکانس پایین، فرکانس متوسط و فرکانس بالا تشکیل شده است. در منطقه فرکانس بالا، محل تقاطع منحنی با محور واقعی مربوط به مقاومت ترکیبی است که شامل مقاومت یونی الکترولیت، مقاومت ذاتی مواد الکتروکاتود و مقاومت جمع کننده‌ی جریان است (RS). در منطقه فرکانس متوسط یک نیم‌دایره وجود دارد که قطر نیم‌دایره با مقاومت انتقال بار (Rct) متناسب است، علاوه بر این نشان‌دهنده‌ی واکنش شبه‌خازنی است. هر چه قطر نیم‌دایره بیشتر باشد مقاومت انتقال بار و رفتار شبه‌خازنی بیشتر است. در فرکانس پایین، منحنی یک خط راست با زاویه ۴۵ درجه دارد که نشان‌دهنده‌ی نفوذ واربرگ است. هر چه شیب خط راست بیشتر باشد رفتار ابرخازن به ایده‌آل نزدیک‌تر است.

مقدار RS (مقاومت الکترولیت/الکتروکاتود) برای نمونه‌های NiM، NiMG2.5، NiMG5 و NiMG10 به ترتیب ۱/۳۵، ۱/۴۳، ۱/۲۲ و ۱/۶۶ به دست آمد که برای NiMG5 کم‌ترین RS و کوچک‌ترین قطر نیم‌دایره نشان از هدایت بالای این مواد و انتقال الکترون بهتر دارد و در واقع حضور گرافن باعث کاهش مسیر نفوذ یون و بهبود هدایت الکتروکاتود شده که این بهبود باعث تسهیل نفوذ یون الکترولیت در سطح ماده‌ی فعال و کاهش مقاومت ماده شده است. در واقع گرافن خود به‌عنوان جمع کننده جریان عمل کرده است و مقاومت فصل مشترک الکتروکاتود و زیرلایه را کاهش داده است [۳۸]. با توجه به شکل (۱۰) در بین تمامی الکتروکاتودها، نمونه‌ی NiMG5 با شیب خط نزدیک‌تر به ۹۰ درجه نسبت به NiM و دیگر نمونه‌ها عملکرد خازنی بهتری را از خود به نمایش می‌گذارد که به علت حضور مؤثر گرافن در این ساختار است [۱۶ و ۳۹]. مدار معادل مورد استفاده در محاسبه‌ی مقاومت‌های انتقال بار و داخلی در داخل شکل (۱۰) مشاهده می‌شود. از آنجایی که آنالیز امپدانس الکتروشیمیایی مقاومت سری معادل الکتروکاتود را اندازه‌گیری می‌کند، بنابراین به مدار معادلی برای مدل‌سازی و اندازه‌گیری این پارامتر نیاز دارد. در جدول (۳) اطلاعات

ظرفیت ویژه حجمی برای تمامی الکتروودها آورده شده است.

به‌دست‌آمده از نمودار امپدانس نمونه‌ها شامل مقاومت داخلی ( $R_s$ ) و انتقال بار ( $R_{ct}$ ) و ظرفیت ویژه جرمی،



شکل (۱۰): منحنی نایکوئیست طیف‌سنجی امپدانس الکتروودهای NiM، NiMG2.5، NiMG5 و NiMG10 در دامنه فرکانس ۱۰ mHZ تا ۱۰۰۰ kHz

جدول (۳): نتایج ظرفیت جرمی و حجمی، مقاومت داخلی و سری هم‌ارز الکتروودهای NiM، NiMG2.5، NiMG5 و NiMG10

نام نمونه	مقاومت $R_s$ (ohm)	مقاومت $R_{ct}$ (ohm)	مقاومت سری هم‌ارز ESR (ohm)	جرم الکتروود (mg)	ظرفیت ویژه جرمی (F/g)	ظرفیت ویژه حجمی (mF/cm <sup>2</sup> )
NiM	۱/۴۵	۰/۳۰	۱/۷۵	۲/۸	۶۶۰	۱۸۴۰
NiMG2.5	۱/۴۹	۰/۱۲	۱/۶۱	۲/۵	۴۵۰	۱۱۶۵
NiMG5	۱/۳۲	۰/۳۵	۱/۶۷	۲	۱۰۱۷	۲۱۳۶
NiMG10	۱/۶۴	۰/۲۷	۱/۹۱	۲	۴۶۰	۹۹۶

$k_1$  و  $k_2$  به ترتیب از شیب منحنی و عرض از مبدأ منحنی  $\frac{i}{v^{0.5}}$  نسبت به  $v^{0.5}$  به دست می‌آیند. سپس با ضرب کردن مقادیر به‌دست‌آمده در سرعت روبش مورد نظر، سهم رفتار نفوذ یون ( $k_1 v$ ) و رفتار جذب سطحی یون ( $k_2 v^{0.5}$ ) در آن سرعت روبش به دست می‌آید.

برای این کار جریان پیک کاتدی برای سه نمونه NiM، G و NiMG5 در سرعت روبش ۱۰ میلی ولت بر ثانیه از روی منحنی ولتامتری چرخه‌ای محاسبه شده و در رابطه (۲) قرار داده شد و نمودار مربوط به آن را رسم کرده و سهم رفتار نفوذ یون و رفتار جذب سطحی محاسبه شد (شکل ۱۱). نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۴) گزارش شده است و همان‌طور که ملاحظه می‌شود برای تمامی نمونه‌ها، درصد سهم نفوذ یونی بالای ۸۶٪ به دست آمد که نشان‌دهنده این است که مکانیزم ذخیره بار تمامی نمونه‌ها بر اساس نفوذ یون است.

برای تشخیص چگونگی مکانیزم ذخیره‌سازی و جدا کردن سهم رفتار نفوذ یون از رفتار جذب سطحی یون از نمودارهای ولتامتری چرخه‌ای و رابطه (۲) استفاده شد:

$$i_p = k_1 v + k_2 v^{0.5} \quad (2)$$

که در این رابطه  $i_p$  چگالی جریان پیک آندی یا کاتدی،  $v$  سرعت اسکن،  $k_1$  و  $k_2$  به ترتیب ضرایب مربوط به جریان‌های خازنی و شبه‌باتری را ارائه می‌دهند. در مورد فرآیند ذخیره بار خازنی تغییرات  $i_p$  مستقیماً با  $v$  رابطه دارد درحالی‌که برای فرآیند ذخیره بار شبه‌باتری تغییرات  $i_p$  با  $v^{0.5}$  به‌صورت خطی تغییر می‌کند. معادله (۳) را می‌توان به‌صورت زیر بازنویسی نمود:

$$\frac{i_p}{v^{0.5}} = k_1 v^{0.5} + k_2 \quad (3)$$

جدول (۴): نتایج حاصل از بررسی رفتار نفوذ یون و رفتار جذب سطحی برای الکترودهای NiMG5 و NiM، G در سرعت روبش ۱۰ mV/S

نام نمونه	$\nu$	$\nu^{0.5}$	$k_1$	$k_2$	$k_1 \nu$	$k_2 \nu^{0.5}$	سهم جذب سطحی	سهم نفوذ یونی
G	۱۰	۳/۱۶۲	۰/۴۱۳۶	۸/۱۵۷۱	۴/۱۳	۲۵/۷۹	٪۱۳	٪۸۶
NiM	۱۰	۳/۱۶۲	۰/۵۱۸۱	۱۴/۶۲۱	۵/۱۸	۴۶/۲۳	۹/۱٪	٪۸۹
NiMG5	۱۰	۳/۱۶۲	۰/۲۸۷۷	۱۷/۲۴۳	۲/۸۷	۴۴/۵۲	٪۶	٪۹۴

۱۰۱۷ در نرخ اسکن ۱۰ mV/s در الکترولیت ۶ M KOH به دست آمد. افزودن گرافن منجر به افزایش هدایت الکترودها، پخش‌شدگی بیشتر چهارچوب‌های آلی-فلزی، در دسترس‌پذیری بیشتر تخلخل‌ها و افزایش ظرفیت شده است و این نانو کامپوزیت را به یک ماده بسیار مناسب برای کاربردهای پیشرفته مانند الکترودهای ابرخازن تبدیل کرده است.

### ۵- مراجع

[1] M. Gong, Y. Li, H. Zhang, B. Zhang, W. Zhou, J. Feng, H. Wang, Y. Liang, Z. Fan & J. D. H. Liu, "Environmental Science Ultrafast high-capacity NiZn battery with NiAlCo- layered double hydroxide", Energy Environ Sci, vol. 7, pp. 2025-2032, 2014.

[2] A. G. Pandolfo & A. F. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors", J Power Sources, vol. 157, pp. 11-27, 2016.

[3] A. D. Kumarappa, "Advanced electrode materials for electrochemical supercapacitors", McMaster University, 2012.

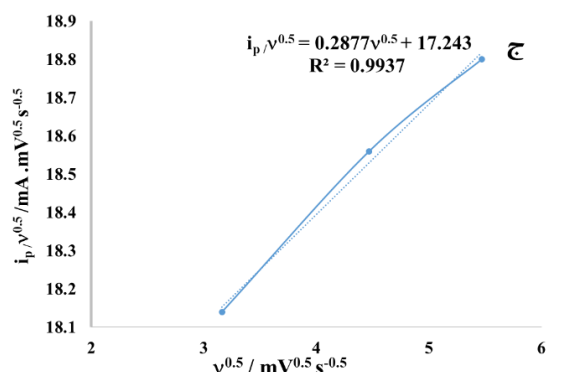
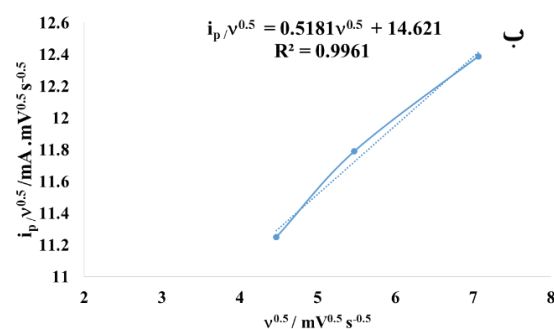
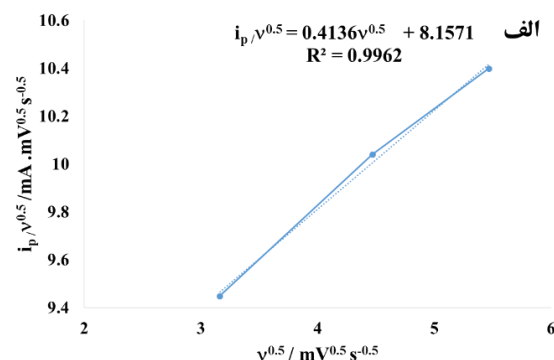
[۴] ح. دانشمند، م. ذاکری، ع. محمدبیگی و ع. نظری، "تأثیر گرافن بر خواص مکانیکی نانو کامپوزیت مس/گرافن"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۱۴۱، صفحه ۸-۹، ۱۳۹۴.

[5] K. R. Prasad, K. Koga & N. Miura, "Electrochemical deposition of nanostructured indium oxide: high-performance electrode material for redox supercapacitors", Chem Mater, vol. 16, pp. 1845-1847, 2004.

[6] A. Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin & J. F. Fauvarque, "Polythiophene-based supercapacitors", J Power Sources, vol. 80, pp. 14-148, 1999.

[7] A. Clemente, S. Panero, E. Spila & B. Scrosati, "Solid-state, polymer-based, redox capacitors", Solid State Ionics, vol. 85, pp. 273-277, 1996.

[8] M. Azadfalsh, A. Sedghi & H. Hosseini, "Synthesis of Nano-Flower Metal - Organic



شکل (۱۱): منحنی  $i_p/v^{1/2}$  در مقابل  $v^{1/2}$  برای الکترودهای (الف) G، (ب) NiM و (ج) NiMG5

### ۴- نتیجه گیری

سنتز نانو کامپوزیت چهارچوب آلی-فلزی نیکل/گرافن به روش هیدروترمال و به صورت هم‌زمان به خوبی انجام شد و آنالیزهای XRD، FTIR، BET و میکروسکوپی به خوبی تأییدکننده این امر هستند. همچنین طبق نتایج آزمون‌های الکتروشیمی در نانو کامپوزیت NiMG5، در اثر هم‌افزایی گرافن و چهارچوب آلی-فلزی نیکل ظرفیت بالای F/g

- [18] M. Azadfalalah, A. Sedghi, H. Hosseini & H. Kashani, "Cobalt based Metal Organic Framework/Graphene nanocomposite as high performance battery-type electrode materials for asymmetric Supercapacitors", *J Energy Storage*, vol. 33, pp. 101925, 2021.
- [19] R. Díaz, M. G. Orcajo, J. A. Botas, G. Calleja & J. Palma, "Co8-MOF-5 as electrode for supercapacitors", *Mater Lett*, vol. 68, pp. 126-128, 2012.
- [20] D. Y. Lee, D. V. Shinde, E. K. Kim, W. Lee, I. W. Oh, N. K. Shrestha & et al. "Supercapacitive property of metal-organic-frameworks with different pore dimensions and morphology", *Microporous Mesoporous Mater*, vol. 171, pp. 53-57, 2013.
- [21] Q. Li, H. Guo, R. Xue, M. Wang, M. Xu, W. Yang & et al. "Self-assembled Mo doped Ni-MOF nanosheets based electrode material for high performance battery-supercapacitor hybrid device", *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, pp. 20820-31, 2020.
- [22] K. M. Choi, H. M. Jeong, J. H. Park, Y. B. Zhang, J. K. Kang & O. M. Yaghi, "Supercapacitors of nanocrystalline metal-organic frameworks" *ACS Nano*, vol. 8, pp. 7451-7, 2014.
- [23] P. Wen, P. Gong, J. Sun, J. Wang & S. Yang, "Design and synthesis of Ni-MOF/CNT composites and rGO/carbon nitride composites for an asymmetric supercapacitor with high energy and power density", *J Mater Chem, A*, 3, pp. 13874-83, 2015. <https://doi.org/10.1039/c5ta02461g>.
- [24] T. An, Y. Wang, J. Tang, Y. Wang, L. Zhang & G. Zheng. "Journal of Colloid and Interface Science A flexible ligand-based wavy layered metal – organic framework for lithium-ion storage", *J Colloid Interface Sci*, vol. 445, pp. 320-325, 2015.
- [25] Q. Chen, S. Lei, P. Deng, X. Ou, L. Chen, W. Wang & et al. "Direct growth of nickel terephthalate on Ni foam with large mass-loading for high-performance supercapacitors" *J Mater Chem, A*, 5, pp. 19323–32, 2017.
- [26] M. Y. Ghotbi, B. Feli, M. Azadfalalah & M. Javaheri, "Ultra high performance N-doped carbon catalysts for the ORR derived from the reaction between organic-nitrate anions inside a layered nanoreactor", *RSC Adv*, vol. 5, pp. 92577-84, 2015.
- [27] J. Yang, C. Zheng, P. Xiong, Y. Li & M. Wei, "Zn-doped Ni-MOF material with a high Framework / Graphene Composites As a High-Performance", *Electrode Material for Supercapacitors*, vol. 48, pp. 2011-2, 2019.
- [9] T. Wei, M. Zhang, P. Wu, Y. J. Tang, S. L. Li, F. C. Shen & et al. "POM-based metal-organic framework/reduced graphene oxide nanocomposites with hybrid behavior of battery-supercapacitor for superior lithium storage," *Nano Energy*, vol. 34, pp. 205-214, 2017.
- [10] Y. Zhao, Z. Song, X. Li, Q. Sun, N. Cheng, S. Lawes & et al. "Metal organic frameworks for energy storage and conversion", *Energy Storage Mater*, vol. 2, pp. 35-62, 2016.
- [11] W. Xia, C. Qu, Z. Liang, B. Zhao, S. Dai, B. Qiu & et al. "High-Performance Energy Storage and Conversion Materials Derived from a Single Metal-Organic Framework/Graphene Aerogel Composite", *Nano Lett*, vol. 17, pp. 2788-2795, 2017.
- [12] H. Pang, X. Li, Q. Zhao, H. Xue, W. Y. Lai, Z. Hu & et al. "One-pot synthesis of heterogeneous Co3O4-nanocube/Co(OH)2-nanosheet hybrids for high-performance flexible asymmetric all-solid-state supercapacitors", *Nano Energy*, vol. 35, pp. 138-145, 2017.
- [13] P. Wen, P. Gong, J. Sun, J. Wang & S. Yang, "Design and synthesis of Ni-MOF/CNT composites and rGO/carbon nitride composites for an asymmetric supercapacitor with high energy and power density", *J Mater Chem, A*, 3, pp. 13874-83, 2015. <https://doi.org/10.1039/c5ta02461g>.
- [14] Y. Jiao, J. Pei, C. Yan, D. Chen, Y. Hu & G. Chen, "Layered nickel metal-organic framework for high performance alkaline battery-supercapacitor hybrid devices", *J Mater Chem, A*, 4, PP. 13344-51, 2016.
- [15] L. Wan, E. Shamsaei, C. D. Easton, D. Yu, Y. Liang, X. Chen & et al. "ZIF-8 derived nitrogen-doped porous carbon/carbon nanotube composite for high-performance supercapacitor", *Carbon N Y*, vol. 121, pp. 330-336, 2017.
- [16] X. Cao, C. Tan, M. Sindoro & H. Zhang, "Hybrid micro-/nano-structures derived from metal-organic frameworks: preparation and applications in energy storage and conversion", *Chem Soc Rev*, vol. 46, pp. 2660-77, 2017.
- [17] L. Wang, Y. Han, X. Feng, J. Zhou, P. Qi & B. Wang, "Metal-organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors", *Coord Chem Rev*, vol. 307, 361-81, 2016.

Ni-based metal-organic framework (Ni-MOFs@GO) with ultrahigh capacitance as electrochemical pseudocapacitor materials", ACS Appl Mater Interfaces, vol. 8, pp. 28904-16, 2016.

[35] M. S. Rahmanifar, H. Hesari, A. Noori, M. Y. Masoomi, A. Morsali & M. F. Mousavi, "A dual Ni/Co-MOF-reduced graphene oxide nanocomposite as a high performance supercapacitor electrode material", Electrochim Acta, vol. 275, pp. 76-86, 2018.

[36] H. Nourmohammadi Miankushki, A. Sedghi & B. Saeid, "Comparison of copper compounds on copper foil as current collector for fabrication of graphene/polypyrrole electrode", J Energy Storage, vol. 19, pp. 201-12, 2018.

[37] H. B. Zhao, Z. B. Fu, H. B. Chen, M. L. Zhong & C. Y. Wang, "Excellent electromagnetic absorption capability of Ni/carbon based conductive and magnetic foams synthesized via a green one pot route", ACS Appl Mater Interfaces, vol. 8, pp. 1468-77, 2016.

[38] Y. Liu, Y. Wang, Y. Chen, C. Wang & L. Guo, "NiCo-MOF nanosheets wrapping polypyrrole nanotubes for high-performance supercapacitors", Appl Surf Sci, vol. 507, pp. 145089, 2020.

[39] M. Mirzaee & C. Dehghanian, "Synthesis of Nickel-Nickel oxide foam by electrochemical method and its application in supercapacitor", J Adv Process Mater Eng, vol. 13, pp. 17-25, 2019.

supercapacitive performance" J Mater Chem, A. 2, pp. 19005-10, 2014.

[28] J. Kim, S. Park, S. Chung & S. Kim, "Preparation and Capacitance of Ni Metal Organic Framework / Reduced Graphene Oxide Composites for Supercapacitors as Nanoarchitectonics" J Nanosci Nanotechnol, vol. 20, pp.2750-4, 2020.

[29] J. Yang, .C. Zheng, P. Xiong, Y. Li & M. Wei, "Zn-doped Ni-MOF material with a high supercapacitive performance", J Mater Chem, A. 2, pp. 19005-10, 2014.

[30] L. Liu, Y. Yan, Z. Cai, S. Lin & X. Hu. "Growth-Oriented Fe-Based MOFs Synergized with Graphene Aerogels for High-Performance Supercapacitors", Adv Mater Interfaces, vol. 5, pp. 1701548, 2018.

[31] G. Majano & J. Pérez-Ramírez, "Scalable room-temperature conversion of copper(II) hydroxide into HKUST-1 (Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub>)", Adv Mater, vol. 25, pp. 1052-7, 2013.

[32] S. K. Callear, A. J. Ramirez-cuesta, W. I. F. David, F. Millange & R. I. Walton, "High-resolution inelastic neutron scattering and neutron powder diffraction study of the adsorption of dihydrogen by the Cu (II) metal – organic framework material HKUST-1", Chem Phys, vol. 427, pp. 9-17. 2013.

[۳۳] ه. حصاری، "سنتز تعدادی از شبکه‌های نانو ساختار فلزی – آلی نیکل و کبالت و بررسی خاصیت ابرخازنی آنها"، پایان‌نامه دکتری دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۹۷.

[34] Y. Zhou, Z. Mao, W. Wang, Z. Yang & X. Liu, "In-situ fabrication of graphene oxide hybrid

## ۶- پی‌نوشت

[1] Wei