

نانوکامپوزیت اکسید آهن-اکسید گرافن کاهش یافته مشتق از چارچوب فلز-آلی (Fe)-NH₂-MIL-101 برای کاربرد در الکتروود منفی ابرباتری‌ها

ابوالحسن نوری⁺، محسن قاسمی

بخش شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

اطلاعات مقاله

چکیده



واژه‌های کلیدی:

هیبرید ابرخازن - باتری،
چارچوب فلز-آلی،
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -NH₂-MIL-101 (Fe)
اکسید گرافن کاهش یافته،
نانوکامپوزیت.

Keywords:

Supercapacitor-battery hybrid,
Metal-Organic Framework,
NH₂-MIL-101(Fe), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,
Reduced graphene oxide,
Nanocomposite.

دریافت: ۱۴۰۴/۰۵/۰۵

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۷/۱۴

نوع مقاله: علمی - پژوهشی

به دلیل نگرانی‌های فزاینده زیست‌محیطی و رشد سریع دستگاه‌های الکترونیکی قابل حمل، توسعه‌ی باتری‌ها و ابرخازن‌های کارآمد مورد توجه گسترده قرار گرفته است. یکی از چالش‌های اصلی در توسعه‌ی ابرخازن‌های بهره‌ور، طراحی و بهینه‌سازی مواد قطب منفی با ظرفیت بالاتر است. در این پژوهش، یک چارچوب فلز-آلی (MOF) بر پایه ۲-آمینو بنزن و ۴ دی کربوکسیلیک اسید به‌عنوان لیگاند آلی و خوشه‌های فلزی Fe-O به‌عنوان گره، با نام NH₂-MIL-101 (Fe) به روش گرمایی در دمای پایین (۱۳۰ درجه سلسیوس) سنتز شد. سپس این MOF با اکسید گرافن (GO) در حضور اوره و به روش گرمایی در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس ترکیب شد تا نانوکامپوزیتی متشکل از اکسید آهن تثبیت شده درون یک چارچوب کربنی ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$) و اکسید گرافن کاهش یافته (rGO)، به اختصار $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ حاصل شود. نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ ظرفیت ویژه‌ی تا ۴۸۲ فاراد بر گرم در جریان ویژه ۱ آمپر بر گرم در گستره پتانسیل ۰ تا ۱/۱- ولت نسبت به الکتروود مرجع نقره/کلرید نقره در الکتروولیت ۳٪ مولار KOH را از خود نشان داد. این مقدار به‌طور قابل توجهی بیشتر از ظرفیت ویژه‌ی هر یک از اجزا شامل MOF (۹۸ فاراد بر گرم) و rGO (۲۵۱ فاراد بر گرم) است. علاوه بر این، الکتروود $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ ۵۵٪ از ظرفیت اولیه خود را در جریان ۵۰ آمپر بر گرم حفظ کرد که نشانگر عملکرد مطلوب آن در سرعت‌های بالا است. عملکرد برجسته‌ی نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ را می‌توان به ترکیب دو مکانیسم ذخیره‌سازی انرژی شامل ذخیره‌سازی بار در لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی توسط rGO و ظرفیت خازنی شبه‌فاراادی ناشی از Fe_2O_3 نسبت داد؛ همچنین اثرات هم‌افزایی میان این دو جزء نقش کلیدی در بهبود عملکرد نهایی ایفا می‌کند. این تحقیق گامی مؤثر در جهت توسعه‌ی مواد قطب منفی کارآمد برای ابرباتری‌ها و ابرخازن‌ها محسوب می‌شود و بستر مناسبی برای پیشبرد نسل جدیدی از ابزارهای ذخیره‌سازی انرژی فراهم می‌آورد.

*عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: noori@modares.ac.ir

رجاع: ابوالحسن نوری، محسن قاسمی، نانوکامپوزیت اکسید آهن-اکسید گرافن کاهش یافته مشتق از چارچوب فلز-آلی (Fe)-NH₂-MIL-101 برای کاربرد در الکتروود منفی ابرباتری‌ها، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۴(۴): ۳۱ تا ۴۷ (۱۴۰۴).

مقدمه

مقدار رو به کاهش سوخت‌های فسیلی، همراه با هزینه‌های بالا و خطرات زیست‌محیطی مرتبط با آن‌ها، ضرورت توسعه‌ی منابع انرژی پایدار و سبز را ایجاد می‌کند. منابع انرژی تجدیدپذیر پاک نظیر انرژی خورشیدی و بادی به صورت طبیعی متناوب هستند، چرا که خورشید همواره نمی‌تابد و باد نیز مطابق میل ما نمی‌وزد. در این میان، فناوری‌های ذخیره‌سازی انرژی، به‌ویژه باتری‌ها و ابرخازن‌ها، راهکارهای عملی برای چالش‌های مرتبط با استفاده از این منابع انرژی تجدیدپذیر ارائه می‌دهند. [۴،۱] باتری‌ها از انرژی بالا ولی توان پایینی برخوردار هستند و در مقابل ابرخازن‌ها از انرژی کم ولی توان بالا و عمر چرخه‌ای طولانی‌تری بهره می‌برند. آنچه در میان باتری‌های کلاسیک و ابرخازن‌ها، به‌عنوان دو کرانه طیف سامانه‌های ذخیره‌سازی انرژی قرار دارد، به حوزه‌ای پر بار و میان‌رشته‌ای در پژوهش‌های نوین تبدیل شده است. [۵] نیاز روزافزون به دستگاه‌های هیبریدی ابرخازن-باتری (که به اختصار «ابریتری» نامیده می‌شوند)، به طور عمده ناشی از رشد سریع وسایل نقلیه الکتریکی، سیستم‌های ترمز در خودروها، اینترنت اشیا (IoT)، دستگاه‌های توان پالسی، تجهیزات هوانوردی و مانند آن‌هاست که به ترکیبی از چگالی انرژی بالاتر و توان خروجی بیشتر نیاز دارند؛ ترکیبی که ابرخازن‌ها و باتری‌های معمولی به‌تنهایی قادر به تأمین آن نیستند. [۶،۷]

بر اساس معادله ۱، انرژی (E، وات ساعت) ابرباتری‌ها و ابرخازن‌ها را می‌توان با بیشینه‌سازی ظرفیت (C، فاراد) یا پنجره پتانسیل (V، ولت) افزایش داد:

$$E = \frac{1}{2} \frac{C_{\text{cell}} V^2}{3600} \quad (1)$$

شایان ذکر است که الکترولیت‌های آلی (با گستره پتانسیل ۲/۵-۲/۸ ولت) و مایعات یونی (۳/۵-۴/۰ ولت) به دلیل بازه‌ی پتانسیل گسترده‌تر مورد توجه صنعت هستند، که تا حدودی میزان انرژی کم ابرخازن‌ها را جبران می‌کنند. [۸] با این حال، هزینه بالاتر، رسانایی الکتریکی پایین‌تر، نیاز به فرآیندهای تصفیه و مونتاژ پیچیده، و از همه مهم‌تر، نگرانی‌های ایمنی، از چالش‌های مهم ابزارهای ذخیره انرژی غیرآبی محسوب می‌شوند. [۸] یکی از راهکارهای جذاب برای افزایش انرژی ابرخازن‌ها، حرکت از ساختار متقارن به ساختار نامتقارن (یا هیبریدی) است تا بتوان بازه‌های پتانسیل مکمل دو الکترود را ترکیب کرد و در یک الکترولیت آبی به پنجره گسترده‌تری دست یافت. [۹] افزون بر رویکردهای ذکر شده، الکترولیت‌های آبی حاوی افزودنی‌هایی با بازه پتانسیل گسترده نیز مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. به عنوان مثال، الکترولیت‌های نوظهور "آب در نمک" به طور مؤثری پنجره پایداری

الکتروشیمیایی ابرخازن‌ها را گسترش می‌دهند. [۱۰] با این حال، این الکترولیت‌ها با محدودیت‌هایی نیز مواجه‌اند، از جمله رسانایی یونی پایین‌تر، گرانی بالاتر (که بر تحرک یون‌ها و سینتیک انتقال بار تأثیر می‌گذارد)، و هزینه‌ی بالاتر نسبت به نمونه‌های رقیق‌تر. [۱۱] ابرباتری‌ها بیشتر با استفاده از الکترود منفی نوع ابرخازنی و الکترود مثبت نوع باتری طراحی و ساخته می‌شوند. [۱۲] تاکنون پژوهشگران طیف گسترده‌ای از مواد الکترودی قطب مثبت را توسعه داده‌اند که شامل گونه‌های مبتنی بر فلزات واسطه، [۱۳] پلیمرهای رسانا، [۱۶-۱۴] چارچوب‌های فلز-آلی (MOF)، [۲۱-۱۷] و هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای (LDH) [۲۲،۲۳] می‌شوند. با این حال، مواد الکترودی قطب منفی به صورت فراگیر به مواد خازنی که بر پایه تشکیل لایه دوگانه الکتریکی (EDLC) عمل می‌کنند و اغلب به ترکیبات کربنی با ظرفیت پایین (بیشتر موارد، کمتر از ۲۰۰ فاراد بر گرم) اختصاص دارند، محدود می‌شوند. به این دلیل، توسعه مواد الکترودی قطب منفی کربنی با عملکرد بالا [۲۶-۲۴] و همچنین موادی فراتر از ترکیبات کربنی [۲۷،۲۸] زمینه‌های تحقیقاتی‌ای هستند که از جاذبه بسیاری برخوردارند.

ظرفیت ویژه‌ی یک ابرخازن از معادله‌ی زیر حساب می‌شود: [۹]

$$C_{\text{tot}} = \frac{m_+ m_-}{m_+ + m_-} \times \frac{C_+ C_-}{m_+ C_+ + m_- C_-} \quad (2)$$

که در آن C_{tot} ظرفیت کل ابزار، $m_{+/-}$ جرم ماده الکترودی در هر یک از قطب‌های مثبت و منفی، و $C_{+/-}$ ظرفیت هر یک از الکترودهای مثبت و منفی است. در ساختار نامتقارن، معمولاً $C_+ \neq C_-$ و در اغلب موارد، ظرفیت شبه‌خازنی الکترود مثبت به مراتب بزرگ‌تر از الکترود منفی است. ($C_- \ll C_+$) در چنین حالتی، ظرفیت کل سیستم از طریق رابطه‌ی زیر به دست می‌آید: [۹]

$$C_{\text{tot}} = \frac{m_-}{m_+ + m_-} \times C_- \quad (3)$$

بر اساس معادله ۳، ظرفیت ویژه‌ی یک ابرخازن نامتقارن (یا هیبریدی) اغلب به وسیله‌ی ظرفیت الکترود منفی تعیین می‌شود، که در بیشتر موارد بسیار پایین است. بنابراین، عدم تعادل ظرفیت ویژه بین مواد فعال الکترودهای مثبت و منفی، به طور جدی موجب محدودیت در بهبود انرژی ابرخازن‌ها می‌شود. یکی از راهکارهای ساده برای افزایش ظرفیت ذخیره بار الکترود منفی، استفاده از «تعادل جرمی» است، تا بدین ترتیب جایگاه‌های بیشتری برای پذیرش الکترون‌های وارد شونده از الکترود مثبت در حین فرایند شارژ فراهم شود. [۹] با این حال، افزایش جرم ماده فعال می‌تواند منجر به افزایش ضخامت یا کاهش تخلخل لایه فعال شود که در نهایت انتقال یون را کند کرده

(۱) Internet of Things

(۲) Water-in-salt

(۳) Electrical Double Layer Capacitance

با این حال، نکته‌ای که باید به آن توجه داشت این است که در بسیاری از گزارش‌های منتشر شده در مجلات، ظرفیت ویژه به صورت نادرست از پروفایل‌های شارژ-دشارژ محاسبه شده است؛ از این رو انتشار چنین داده‌هایی کمکی به پیشبرد واقعی جامعه علمی نمی‌کند.

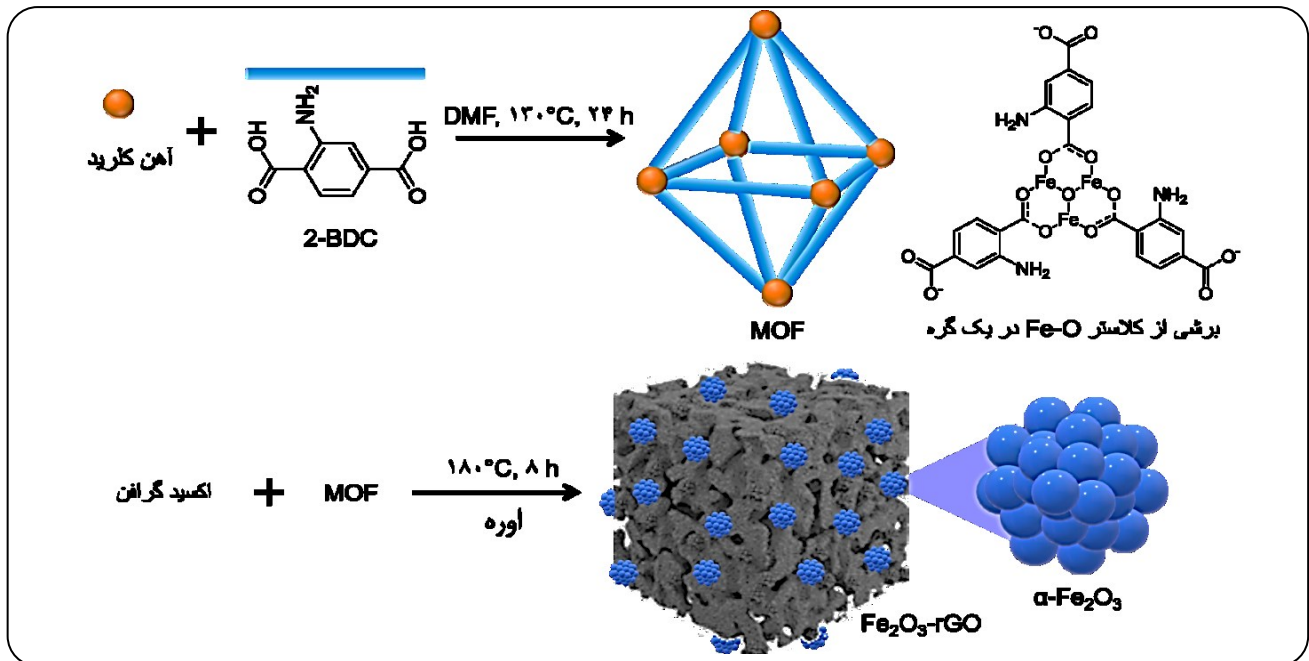
خانواده MIL یکی از دسته‌های اصلی در میان MOF هاست که به دلیل پایداری، تخلخل بالا، تنوع و نوع گره‌های فلزی، و ویژگی‌های ساختاری و عملکردی ممتاز، پلی میان پژوهش‌های بنیادی و کاربردهای عملی ایجاد کرده است. [۳۸-۳۵] در این کار پژوهشی، $\text{NH}_2\text{-MIL-101 (Fe)}$ (به اختصار، MOF)، متشکل از ۲-آمینو بنزن ۱ و ۴ دی کربوکسیلیک اسید به عنوان پیوند دهنده‌ی آلی و خوشه Fe-O به عنوان گره‌ی فلزی، به روش گرمایی در دمای پایین ۱۳۰ درجه سلسیوس سنتز شد (شکل ۱). سپس MOF با اکسید گرافن (GO) در حضور اوره به روش گرمایی کامپوزیت شد. طی این فرایند، MOF به عنوان ماده آغازین قربانی شونده عمل کرده و منجر به نانوکامپوزیتی می‌شود که در آن ذرات اکسید آهن در درون اسکلت اکسید گرافن کاهش یافته حاوی نیتروژن (که منشا آن اوره است) توزیع شده است. نوآوری اصلی این کار در آن است که برای نخستین بار از $\text{NH}_2\text{-MIL-101 (Fe)}$ به عنوان ماده‌ی آغازین برای سنتز Fe_2O_3 استفاده شده است؛ حضور گروه‌های آمین در ساختار، جایگاه‌های فعال بیشتری برای ذخیره انرژی فراهم کرده و زمینه‌ساز بهبود چشمگیر عملکرد الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت نهایی شده است. نانوکامپوزیت حاصل دارای ظرفیت ویژه‌ی بالا در محدوده‌ی پتانسیل وسیع منفی است که در آن عنصر آهن از طریق واکنش شبه خازنی به ذخیره انرژی می‌پردازد و اسکلت کربنی علاوه بر ذخیره بار بر اساس مکانیسم EDLC منجر به تسهیل انتقال یون‌ها و الکترون‌ها می‌گردد. بدین گونه کامپوزیت تهیه شده توانست عملکرد قابل ملاحظه‌ای به عنوان ماده‌ی فعال الکترودی قطب منفی از خود به نمایش بگذارد.

بخش تجربی

مواد و واکنش‌ها

مواد شیمیایی به کار رفته در این کار شامل آهن کلرید (FeCl_3) شش آبه، پتاسیم هیدروکسید ۹۹٪، هیدروکلریک اسید ۳۷٪، اتانول ۹۹٪، پتاسیم کلرید ۹۹٪، هیدروژن پراکسید ۳۰٪، فسفرینتا اکسید ۹۷٪، پتاسیم پرسولفات ۹۹٪، N, N -دی متیل فرمامید (DMF)، پتاسیم پرمنگنات ۹۹٪، محلول پلی‌تترافلوئورواتیلن (PTFE، ۶۰ درصد وزنی)، ۲-آمینو بنزن ۱ و ۴ دی کربوکسیلیک اسید ۹۹٪ (2-BDC)، و سولفوریک اسید ۹۵٪ از شرکت سیگما-آلدریج (آمریکا) تهیه شدند. اوره ۹۹/۵٪ از شرکت اکروس (آمریکا) خریداری شد. از آب دو بار تقطیر برای تهیه تمامی محلول‌ها، اعم از محلول‌های مورد نیاز برای سنتز و آزمایش‌های الکتروشیمیایی، استفاده شد.

و توان سیستم را کاهش می‌دهد. برای رفع این مشکل، توسعه‌ی مواد فعال جدید برای الکتروود منفی، اعم از ترکیبات کربنی و غیر کربنی، که به طور هم‌زمان ظرفیت ویژه بالا، توان عملکردی بالا، و قابلیت سرعت شارژ-دشارژ مناسب را داشته باشند، که بتوانند بهتر با ظرفیت بالای الکتروودهای مثبت متداول هماهنگ شوند، برای دستیابی به دستگاه‌های با ظرفیت بالا، به شدت مورد نیاز است. MOF ها دسته‌ای نوین از مواد بلوری متخلخل هستند که با تنوع گسترده در ترکیب و ساختار، خواص فیزیکوشیمیایی قابل تنظیمی را ارائه می‌دهند. MOF ها از ویژگی‌های منحصربه‌فردی همچون طبیعت هیبریدی آلی-معدنی، قابلیت تنظیم در سطح اتمی و مولکولی، تخلخل زیاد، و کارایی بالا برخوردارند که می‌توان آن‌ها را با انتخاب منطقی اجزای سازنده بهینه‌سازی کرد، اهمیت توسعه این دسته از مواد و گسترده‌ی کاربردهای آن در حوزه‌های مختلف منجر به اختصاص جایزه نوبل شیمی ۲۰۲۵ به پژوهشگران فعال در این عرصه شد. MOF ها را می‌توان به صورت دو یا سه‌بعدی، از طریق پیوندهای کوئوردیناسی قوی میان یون‌ها یا خوشه‌های فلزی و لیگاند‌های چنددندانه، رشد داد. این ویژگی‌ها، MOF ها را به مواد امیدبخشی برای کاربردهای انرژی موجود و نوظهور تبدیل کرده‌اند. [۲۹،۳۰] مواد مرتبط با MOF را می‌توان بر اساس ماهیت شیمیایی آن‌ها به دو دسته تقسیم کرد: [۳۱،۳۲] (الف) مواد مبتنی بر MOF، که شامل MOF های خالص یا کامپوزیت‌هایی حاوی اجزای MOF هستند، و (ب) مواد مشتق شده از MOF، که از گونه‌های آلی-معدنی مختلفی تشکیل شده‌اند که با استفاده از MOF ها به عنوان ماده اولیه یا قالب سنتز می‌شوند. با توجه به رسانایی الکتریکی ناکافی و مشکلات پایداری در اکثر MOF های خالص، نیاز مستمر به طراحی و توسعه‌ی مواد جدید مشتق شده از MOF وجود دارد. این مواد باید ویژگی‌های ساختاری و ترکیبی کلیدی را از MOF اولیه به ارث ببرند، چرا که این ویژگی‌ها مسئول عملکرد برجسته در ذخیره‌سازی انرژی هستند، و در عین حال باید رسانایی الکتریکی بالا و طول عمر چرخه‌ای مناسبی را نیز فراهم سازند. در گزارش‌های اخیر نشان داده شده است که پلی‌اکسومولیبیدات ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) پس از ترکیب با MIL-101(Fe) و انجام فرایند پیرولیز، به ترکیب دو فلزی $\text{MoO}_2@\text{FeMoO}_4$ تبدیل می‌شود. این ماده به دلیل برخورداری از سایت‌های فعال Fe-Mo و ساختار متخلخل خود، موفق به دستیابی به ظرفیت ویژه‌ای برابر با $339/6$ فاراد بر گرم در $0/5$ آمپر بر گرم در 1 مولار NaOH و در گستره پتانسیل $1/1-0/4$ ولت شده است. [۳۳] در رویکردی دیگر، کامپوزیت هسته-پوسته $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{MnO}_2$ از طریق پیرولیز آنالوگ آبی پروس آهن سنتز شد که ظرفیت ویژه 449 فاراد بر گرم در 1 آمپر بر گرم در گستره پتانسیل $1/1-0/4$ ولت را ارائه داد. [۳۴] این مطالعات به خوبی نشان می‌دهند که MOF ها با فراهم‌سازی ساختارهای متخلخل و قابلیت ترکیب با کربن یا فلزات دیگر، مسیر مؤثری برای ارتقای ظرفیت ویژه و بهبود پایداری چرخه‌ای ابرخازن‌ها فراهم می‌کنند.



شکل ۱ - (بالا) سنتز گرمایی MOF و برشی از کلاستر Fe-O که گره فلزی ساختار MOF است. (پایین) سنتز گرمایی نانوکامپوزیت Fe₂O₃-rGO از MOF و GO به عنوان اجزای سازنده آن. قابل توجه اینکه MOF به عنوان یک ماده آغازین فدا شونده عمل می کند و نانوکامپوزیت متشکل از اسکلت ابروزل rGO است که نانوذرات α-Fe₂O₃ در آن توزیع شده اند.

دو غشا و حاوی ۳/۰ M KCl به عنوان الکترود مرجع، و الکترود فوم نیکل با سطح مقطع ۱ در ۱ سانتی متر مربع پوشیده شده با مواد فعال سنتز شده به عنوان الکترود کار در محلول ۳/۰ M KOH انجام گرفت.

روش کار

سنتز اکسید گرافن

در این تحقیق، اکسید گرافن (GO) مورد استفاده به روش اصلاح شده هامر با استفاده از پودر گرافیت و اکسیدهای قوی تهیه شد. [۳۹] به این منظور، ابتدا ۱۲ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ را در حمام روغن با دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار داده و در حین هم زدن پیوسته، ۳/۰ گرم پودر گرافیت به آن اضافه شد. سپس ۲/۵ گرم فسفرپنتاکسید و ۲/۵ گرم پتاسیم پرسولفات به محلول حاصل اضافه شده و محلول با همان دما به مدت ۴/۵ ساعت هم زده شد. پس از آن، مخلوط حاصل از حمام روغن خارج شده و تا رسیدن به دمای اتاق خنک شد. سپس، ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر به مخلوط اضافه شده و به مدت یک شب در دمای اتاق نگهداری شد. در نهایت، مخلوط با استفاده از قیف بوختر و پمپ خلا صاف شده و گرافیت پیش اکسید شده^۱ حاصل با آب مقطر شستشو داده شد تا اسید باقی مانده حذف گردد. سپس، مخلوط به مدت یک شب در دمای اتاق خشک شد. برای اکسایش گرافیت پیش اکسید شده، محصول جمع آوری شده از روی کاغذ صافی

دستگاهوری

برای شناسایی مواد فعال الکترودی سنتز شده، از پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. الگوهای XRD توسط پراش سنج پرتو ایکس (X^{pert}) فیلیپس ثبت شدند. این پراش سنج تابش Cu K_α با طول موج ۱/۵۴۰۶ آنگستروم در ولتاژ آند لوله مس ۴۰ کیلوولت و جریان ۴۰ میلی آمپر تولید می کند. اندازه گام پراش در این آزمایش ۰/۰۲ درجه بر ثانیه است. برای تحلیل طیف های حاصل از پراش اشعه ایکس، از نرم افزار Highscore plus استفاده شد. طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) با استفاده از طیف سنج مدل NICOLET FT-IR 100 انجام شد. در این مشخصه یابی، نمونه ها ابتدا با KBr ترکیب شده و به صورت قرص در آمدند و سپس مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. بررسی رفتار الکتروشیمیایی مواد الکترودی سنتز شده از طریق روش های ولتامتری چرخه ای (CV)، ثبت نمودارهای شارژ-دشارژ گالوانوستاتیک (GCD)، و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با اعمال ولتاژ سینوسی در گستره فرکانسی ۱۰ kHz تا ۱۰ mHz و تحت پتانسیل مدار باز، با استفاده از دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات Biologic مدل VSP ساخت کشور فرانسه و تحت کنترل نرم افزار EC-Lab v11.36 انجام شد. نتایج بدست آمده از تکنیک EIS با کمک نرم افزار Zfit مورد بررسی قرار گرفتند. تمامی آزمایش های الکتروشیمیایی در سیستم سه الکترودی با استفاده از الکترود صفحه ای پلاتین به عنوان الکترود کمکی، الکترود Ag/AgCl مجهز به

(۱) Pre-Oxidized Graphite

از اتوکلاو خارج شد و پس از شستشو با آب مقطر، با دستگاه خشک کن انجمادی خشک شد. روش مذکور یک بار در عدم حضور اوره و یک بار در عدم حضور هر دو عامل MOF و اوره نیز تکرار شد تا اثر حضور اوره و MOF در تهیه نانوکامپوزیت ارزیابی شود.

آماده سازی الکترودها

به منظور ساخت الکترودها، ابتدا سوپسترای فوم نیکل (۱×۱ سانتی متر مربع) با اسید کلریدریک ۱/۰ مولار به کمک حمام فراصوت، برای حذف لایه اکسیدی احتمالی، شستشو داده شد. مخلوط شامل ماده فعال (۸۵ درصد وزنی)، کربن سیاه (۱۰ درصد وزنی) و اتصال دهنده پلی تترافلوئورو اتیلن (PTFE، ۵ درصد وزنی) ساخته شد. برای این منظور، نانوکامپوزیت و کربن سیاه در ۱ میلی لیتر آب مقطر با استفاده از امواج فراصوت پخش شدند. سپس، چسب PTFE به آن اضافه شد و مجدداً تحت امواج فراصوت قرار گرفت. در نهایت، برای ایجاد خمیر، مخلوط حاصل برای ۲ ساعت در آون با دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. سپس سطح فوم نیکل با خمیر تهیه شده پوشانده شد. پس از این که الکترودها حاصل به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق خشک شد، در بین یک فویل آلومینیوم ضخیم قرار داده شد و با استفاده از دستگاه پرس، فشرده شد تا اتصال ماده فعال به بستر افزایش یابد. جرم ماده فعال نشانده شده بر روی بستر فوم نیکل حدود ۱/۰ میلی گرم بر سانتی متر مربع بود.

نتایج و بحث

بهینه سازی کامپوزیت Fe₂O₃-rGO

برای بهینه سازی عملکرد نانوکامپوزیت Fe₂O₃-rGO نسبت جرمی GO به MOF مد نظر قرار گرفت. معیار بهینه سازی، ظرفیت بالاتر در سرعت ۱ آمپر بر گرم و بازداري بهتر ظرفیت در سرعت بالای ۵۰ آمپر بر گرم در نظر گرفته شد. مقدار GO در طی فرایند بهینه سازی مقدار ثابت ۲۵ میلی گرم در نظر گرفته شد و مقدار MOF در بازه ۵ تا ۴۰ میلی گرم تغییر داده شد. شکل ۲-الف پروفایل های دشارژ الکترودهای ساخته شده در سرعت ۱ آمپر بر گرم را نشان می دهد و شکل ۲-ب روند تغییرات ظرفیت در جریان های مختلف را به نمایش می گذارد. شکل ۲-ج مقادیر ظرفیت و بازداري ظرفیت در نسبت های مختلف GO به MOF را نشان می دهد. همانگونه که در شکل ۲-الف مشخص است، نانوکامپوزیت تهیه شده با نسبت جرمی ۲۵ به ۳۵ بیشترین مقدار ظرفیت (۵۵۳ فاراد بر گرم) را نشان می دهد. اما در سرعت ۵۰ آمپر بر گرم بازداري ظرفیت این الکترودها چندانی مطلوب نیست و تنها ۳۵/۵٪ از ظرفیت اولیه را بازداري می کند. با افزایش مقدار MOF در نانوکامپوزیت به ۴۰ میلی گرم

به ۱۲۰ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ که در حمام یخ قرار داده شده اضافه شد. سپس، ۱۵ گرم پتاسیم پرمنگنات به آرامی به مخلوط حاصل اضافه شد تا دمای محلول افزایش چندانی نیابد. پس از هم زدن مخلوط حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای ۳۵ درجه سلسیوس، ۲۵۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه شد. این مخلوط دوباره در حمام یخ قرار گرفت تا دمای آن از ۵۰ درجه سلسیوس بیشتر نشود. پس از هم زدن مخلوط به مدت ۲ ساعت، ۷۰۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه شد. سپس، ۲۰ میلی لیتر هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد وزنی به آن افزوده شد. همراه با آزاد شدن گاز، رنگ مخلوط از سیاه به زرد روشن تغییر کرد. مخلوط حاصل با استفاده از پمپ خلا و کیف بوخنر صاف شده و سپس با حدود ۱ لیتر اسید کلریدریک ۱۰ درصد وزنی شستشو داده شد تا یون های فلزی آن حذف شوند. برای ورقه ورقه شدن محصول، به اکسید گرافن حاصله مقداری آب مقطر اضافه شد و تحت امواج فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت و سانتریفوژ شد و در نهایت با استفاده از روش خشک کردن انجمادی خشک شد.

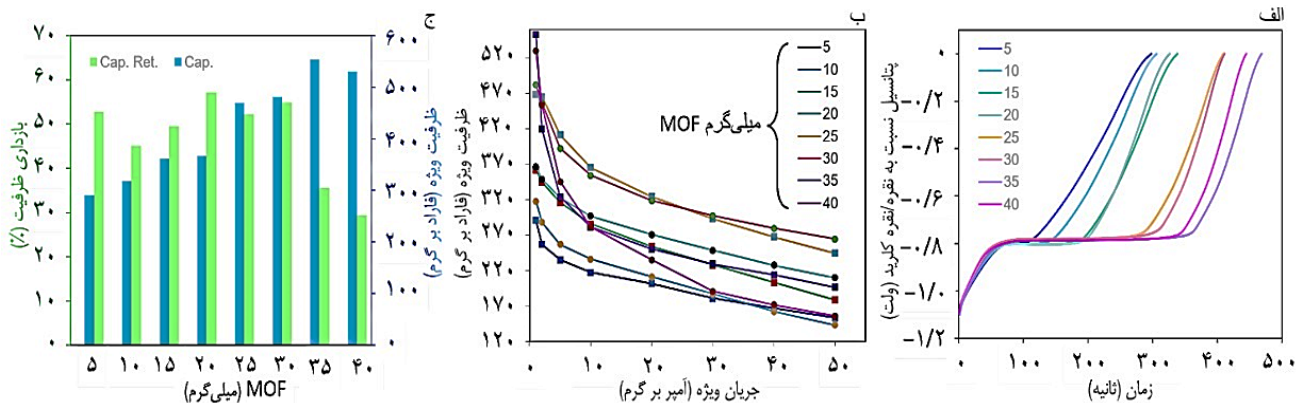
سنتر MOF

سنتر MOF با استفاده از روش گزارش شده قبلی با اعمال اندکی تغییرات انجام شد. [۴۰] ابتدا، ۴۸۷ میلی گرم نمک آهن کلرید شش آبه و ۱۵۵/۲۵ میلی گرم اتصال دهنده ۲-آمینو بنزن ۴و۱ دی کربوکسیلیک اسید در یک ویال ۱۰ میلی لیتری ریخته شدند. سپس، ۱۰ میلی لیتر حلال DMF به این ویال اضافه شد و به مدت ۳ ساعت با مگنت هم زده شد. سپس ویال در یک تفلون اتوکلاو استیل گذاشته شد و به مدت ۲۴ ساعت در کوره با دمای ۱۳۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. پس از سرد شدن تا دمای محیط، ویال از اتوکلاو خارج شده و با استفاده از سانتریفوژ و با سرعت ۷۰۰۰ دور بر دقیقه سه بار و هر بار به مدت ۵ دقیقه با اتانول شستشو داده شد. رسوب حاصل در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در آون خشک شد. به منظور فعال کردن MOF سنتر شده، ماده به دست آمده از مرحله قبل در آون خلا در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ ساعت قرار داده شد.

تهیه نانوکامپوزیت Fe₂O₃-rGO

ابتدا ۲۵ میلی گرم اکسید گرافن (GO) در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر به مدت ۱۰ دقیقه تحت کاوشگر^۱ تولیدکننده امواج فراصوت قرار گرفت تا سوسپانسیون یکنواختی از آن تهیه شود. سپس مقدار بهینه شده ۳۰ میلی گرم از MOF و ۲۸۸ میلی گرم اوره به سوسپانسیون GO تحت همزدن و در دمای محیط افزوده شد. همزدن به مدت ۲ ساعت ادامه داشت و سپس سوسپانسیون به اتوکلاو استیل منتقل شد و به مدت ۸ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. پس از اتمام فرایند سنتر هیدروژل، و سرد شدن تا دمای محیط، ویال حاوی هیدروژل

(۱) Probe



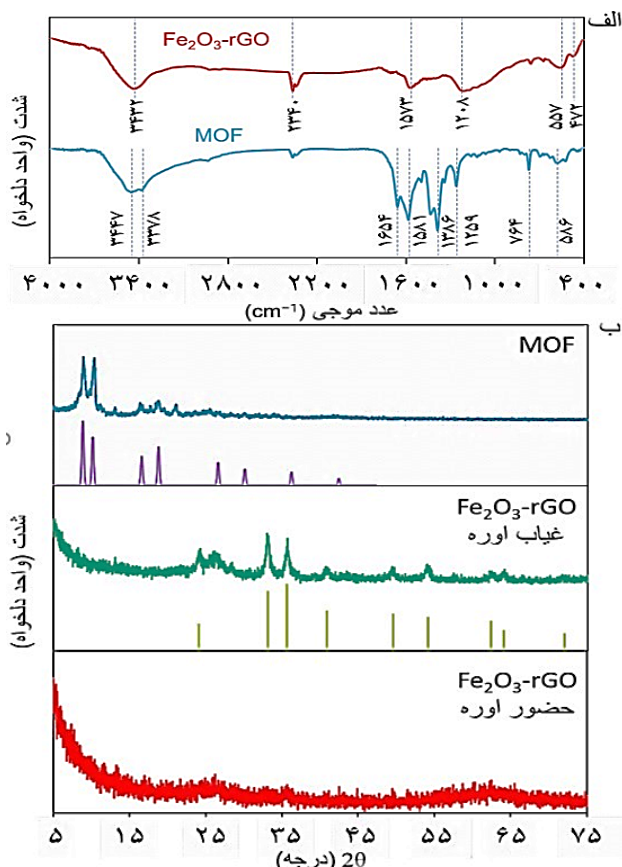
شکل ۲ - (الف) پروفایل‌های دشارژ نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ تهیه شده با نسبت‌های جرمی مختلف GO به MOF (جرم GO در تمامی موارد ۲۵ میلی‌گرم بود و برای تهیه نسبت‌های مختلف، جرم MOF در گستره ۵ تا ۴۰ میلی‌گرم تغییر کرد. اعداد درج شده در راهنمای شکل مقادیر میلی‌گرم MOF هستند). (ب) مطالعه بازداري ظرفیت نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ تهیه شده با نسبت‌های جرمی مختلف MOF در گستره سرعت‌های ۱ تا ۵۰ آمپر بر گرم. (ج) نمودار ستونی ظرفیت ویژه نانوکامپوزیت در سرعت ۱ آمپر بر گرم (محور y سمت راست) و درصد ظرفیت بازداري شده در سرعت ۵۰ آمپر بر گرم (محور y سمت چپ) برای نمونه‌های تهیه شده با نسبت‌های جرمی مختلف MOF. تمامی مطالعات در الکترولیت KOH با غلظت ۳/۰ مولار صورت پذیرفت.

علاوه بر آن، برای الکتروکود سنتز شده در حضور اوره، تغییر رنگی در الکترولیت طی فرایند چرخه‌پذیری مشاهده نشد که نشان از پایداری بیشتر الکتروکود سنتز شده در حضور اوره دارد. دلیل این پایداری را می‌توان به دوپ شدن نیتروژن در ساختار rGO نسبت داد که برهمکنش بین نانوذرات مشتق شده از MOF و اسکلت rGO را بهبود می‌بخشد. نکته قابل ذکر اینکه حضور اوره منجر به برطرف سازی نقطه ضعف بازداري کم ظرفیت الکتروکودهای ساخته شده با نسبت جرمی بیشتر MOF (بیشتر از ۳۵) نشد و لذا کماکان نسبت GO به MOF برابر با ۲۵ به ۲۵ نسبت بهینه است.

مشخصه‌یابی اسپکتروسکوپی ترکیبات

شکل ۳- الف طیف FT-IR مربوط به MOF و نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ را نشان می‌دهد. در طیف MOF قله‌های 3447 cm^{-1} و 3378 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات متقارن و نامتقارن گروه -NH_2 هستند. قله 1654 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه C=O است. قله‌های 1581 cm^{-1} و 1386 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش کششی پیوند C-O در گروه عاملی کربوکسیلات و ارتعاش کششی پیوند C-C در حلقه بنزن مربوط می‌شوند. قله 1259 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاشات کششی پیوند C-N حلقه آروماتیک است. قله 764 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاش خمشی پیوند C-H حلقه بنزن است، و قله مشاهده شده در 586 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاش کششی پیوند Fe-O در MOF است. وجود تمام قله‌های شاخص مشاهده شده در این طیف FT-IR که با طیف‌های گزارش شده در مقالات دیگر مطابقت دارد تشکیل موفق MOF را تایید می‌کند. [۴۱،۴۲] طیف FT-IR مربوط به نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ الگوی کاملاً متفاوتی از طیف MOF را نشان می‌دهد که بیانگر تغییر ساختاری MOF اولیه

مقدار ظرفیت در سرعت ۱ آمپر بر گرم شروع به کاهش می‌کند و میزان کاهش بازداري ظرفیت حتی شدیدتر هم می‌شود و به ۲۹/۴٪ ظرفیت اولیه می‌رسد. علت کاهش ظرفیت را می‌توان به تجمع ذرات مشتق شده از MOF و مسدود شدن منافذ و عدم دسترسی بخش‌های داخلی ماده به الکترولیت نسبت داد. نکته قابل توجه اینکه با افزایش مقدار MOF در نانوکامپوزیت، الکترولیت مورد استفاده در زمان انجام تست‌های الکتروشیمیایی تغییر رنگ داشت که نشان دهنده ناپایداری ماده و نشت مواد مشتق شده از MOF از سطح الکتروکود به داخل الکترولیت است. چنین نشتی منجر به افت چرخه‌پذیری الکتروکود نیز می‌شود و عمر چرخه‌ای به صورت ذاتی بالای سیستم‌های هیبریدی را به چالش می‌کشد. از آنجا که سرعت پذیری و چرخه‌پذیری از ویژگی‌های بارز ابزارهای هیبریدی است، نسبت ۲۵ به ۳۰ از GO به MOF به عنوان نسبت بهینه انتخاب شد که هم ظرفیت مطلوب ۴۸۲ فاراد بر گرم در سرعت جریان ۱ آمپر بر گرم را نشان می‌دهد و هم حدود ۵۵٪ ظرفیت اولیه را در سرعت ۵۰ آمپر بر گرم نگاه می‌دارد. به منظور بررسی تاثیر اوره در فرآیند تهیه نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ ، نانوکامپوزیت مذکور هم در حضور و هم در غیاب اوره سنتز شد. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت تهیه شده در حضور اوره از پایداری بیشتری برخوردار بود. در حالی که ظرفیت نانوکامپوزیت سنتز شده در غیاب اوره طی فرایند فعال سازی ابتدا روند افزایشی و سپس روند کاهشی از خود نشان می‌دهد، ظرفیت الکتروکود سنتز شده در حضور اوره از روند افزایشی برخوردار است و بعد از اعمال چندین چرخه ولتاژ ثابت می‌شود. همچنین، پتانسیل‌های قله آندی و کاتدی نانوکامپوزیت سنتز شده در حضور اوره جابجایی نداشت در حالی که پتانسیل‌های قله آندی و کاتدی نانوکامپوزیت سنتز شده در غیاب اوره به ترتیب به سمت پتانسیل‌های بیشتر و کمتر جابجا می‌شوند.



شکل ۳- (الف) طیف‌های FT-IR مربوط به MOF و نانوکامپوزیت Fe₂O₃-rGO. (ب) الگوهای XRD مربوط به MOF و نانوکامپوزیت Fe₂O₃-rGO که یک بار در غیاب و یک بار در حضور اوره سنتز شده‌اند. الگوی نشان داده شده در زیر پتل بالایی الگوی شبیه سازی شده MOF است که از فایل CIF آن استخراج شده است، و الگوی نشان داده شده در زیر Fe₂O₃-rGO که در غیاب اوره سنتز شده است الگوی استاندارد α-Fe₂O₃ است.

مطالعات الکتروشیمیایی مواد

به منظور ارزیابی خواص الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت به عنوان ماده فعال ذخیره انرژی هیبریدی، از تکنیک‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV)، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و ثبت پروفایل‌های شارژ-دشارژ (GCD) در محلول KOH ۳/۰ مولار استفاده شد.

شکل ۴- الف منحنی‌های CV مربوط به نانوکامپوزیت و نمونه‌های کنترل در سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، شکل ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به rGO تقریباً مستطیلی است که بیانگر سینتیک سریع و مکانیسم ذخیره بار EDLC است. منحنی CV مربوط به الکتروکود MOF ترکیبی از رفتار خازنی و فارادایی باتری‌گونه را نشان می‌دهد. یک زوج قله ردوکس آهن با شدت بسیار کم در پتانسیل‌های ۱/۰۹- ولت (قله کاتدی) و ۰/۷۸- ولت (قله آندی) نسبت به الکتروکود مرجع Ag/AgCl مشاهده می‌شود. اما در ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به

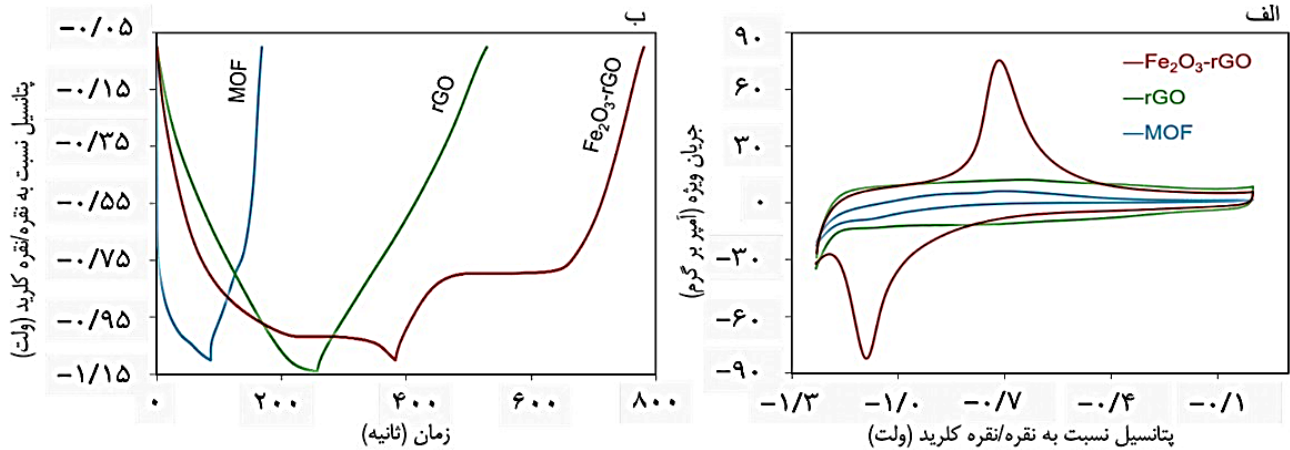
طی فرایند تهیه نانوکامپوزیت است. در طیف نانوکامپوزیت، قله ۴۷۲ cm⁻¹ به ارتعاش خمشی O-Fe-O مرتبط است و قله ۵۵۷ cm⁻¹ به ارتعاش کششی F-O اختصاص داده می‌شود. قله ۱۲۰۸ cm⁻¹ به ارتعاش کششی قله C-O-C اپوکسی دلالت دارد. قله ۱۵۷۳ cm⁻¹ به ارتعاش کششی پیوند C-O مرتبط است. قله پهن ۳۴۳۲ cm⁻¹ به ارتعاش کششی پیوند OH نسبت داده می‌شود. این مشاهده، مشتق شدن ترکیبات اکسیدی آهن از MOF طی فرایند سنتز گرمایی نانوکامپوزیت را تایید می‌کند. [۴۳]

سنتز موفقیت آمیز MOF و ساختار بلوری و ترکیب فاز نانوکامپوزیت مشتق شده از آن با استفاده از طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) مواد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۳-ب). در الگوی XRD مربوط به MOF قله‌های مشاهده شده در زوایای ۲θ برابر با ۸/۹۸°، ۱۰/۴۳° و ۱۶/۴۳° منطبق بر الگوی XRD گزارش شده برای MOF است و سنتز موفقیت آمیز این MOF را تایید می‌کند (شکل ۳-ب بالا). [۴۴]

همان‌طور که در شکل ۳-ب، وسط، مشاهده می‌کنیم، در الگوی مشاهده شده برای Fe₂O₃-rGO که در غیاب اوره سنتز شده است چندین قله مشخص با زوایای ۲θ برابر با ۳۳/۱۲°، ۳۵/۶۶°، ۴۹/۳۶°، ۵۳/۹۸°، ۵۷/۸۹°، ۶۲/۰۲° و ۶۴/۰۴° درجه وجود دارند که به ترتیب با صفحات (۱۰۴)، (۱۱۰)، (۰۲۴)، (۱۱۶)، (۰۱۸)، (۲۱۴) و (۳۰۰) فاز آلفا اکسید آهن α-Fe₂O₃ منطبق هستند (کد پایگاه داده^۱ COD: 9015065). این نشان می‌دهد که MOF آهن به عنوان یک قالب قربانی شونده برای سنتز اکسید آهن در نانوکامپوزیت عمل می‌کند. [۴۵] نکته جالب اینکه نانوکامپوزیت سنتز شده در حضور اوره بلوری نبوده بلکه یک ترکیب بی‌شکل^۲ است (شکل ۳-ب، پایین). ترکیبات بی‌شکل، یعنی موادی با نظم کوتاه‌برد و فاقد نظم بلندبرد ساختاری، از مزیت ویژه‌ای برای کاربردهای تبدیل و ذخیره انرژی الکتروشیمیایی، نسبت به هم‌تایان بلوری خود، برخوردار هستند. این عملکرد برتر به طور عمده ناشی از انعطاف‌پذیری ساختاری در مقیاس اتمی، وجود نقص‌های ساختاری فراوان، و دسترسی گسترده به سایت‌های فعال در ساختار آن‌ها است. تفاوت‌های ساختاری چشمگیر میان مواد آمورف و بلوری، به شیوه‌های گوناگون موجب بهبود عملکرد ذخیره انرژی می‌شوند که عبارتند از: (۱) انعطاف‌پذیری ساختاری، که گذار پویا از گونه‌های غیرفعال به گونه‌های فعال را تسهیل می‌کند، (۲) نقص‌های ساختاری، که انتقال یون‌ها را تسهیل می‌کنند، (۳) سایت‌های غیراشباع، که واکنش‌های سطحی را تقویت کرده و جذب گونه‌های واکنش‌دهنده را در مقایسه با ترکیبات بلوری تسهیل می‌نمایند، و (۴) نبود نظم بلندبرد ساختاری که موجب توزیع یکنواخت سایت‌های فعال در سطح و توده‌ی ماده می‌شود، در حالی که ترکیبات بلوری اغلب فقط در سطح فعال هستند.

(۱) Crystallography Open Database (COD)

(۲) Amorphous



شکل ۴- (الف) منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای در سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه، و (ب) منحنی‌های شارژ-دشارژ گالوانواستاتیک در جریان ویژه ۱ آمپر بر گرم برای نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ و نمونه‌های کنترل rGO و MOF در محلول ۳/۰ مولار KOH.

شیب‌دار ابتدایی و پایانی بیانگر رفتار خازنی نانوکامپوزیت به علت حضور rGO است و ناحیه‌ی میانی با پتانسیل ثابت نشان دهنده ویژگی باتری‌گونه و انجام واکنش‌های فارادایی است. این ویژگی دوگانه منجر به افزایش انرژی ذخیره شده در ابرباتری می‌شود و در عین حال توان بالای آن را نیز تضمین می‌کند. ظرفیت ویژه نانوکامپوزیت در سرعت ۱ آمپر بر گرم ۴۸۲ فاراد بر گرم در گستره وسیع پتانسیل در ناحیه منفی (۰ تا -۱٫۱ ولت) است، که بسیار بیشتر از ظرفیت ویژه MOF (۹۸ فاراد بر گرم) و rGO (۲۵۱ فاراد بر گرم) است. نکته جالب توجه اینکه، مطابق آنچه که در مقالات گزارش شده است، ظرفیت نانوکامپوزیت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ که در آن، به جای MOF به عنوان ماده آغازین فدا شونده‌ی تولید کننده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ از نمک تجاری آن برای تهیه نانوکامپوزیت استفاده شده است، ۲۲۴/۸ فاراد بر گرم است [۲۱]. این بهبود قابل توجه در عملکرد ذخیره‌ی انرژی نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ در مقایسه با اجزای سازنده‌ی آن را می‌توان به تسهیل انتقال یون در بخش‌های داخلی ساختار متخلخل نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ ، در دسترس بودن آسان سایت‌های فعال الکتروشیمیایی، و هدایت الکتریکی بالای گرافن و اثر هم‌افزایی بین ذرات اکسید فلز و rGO نسبت داد.

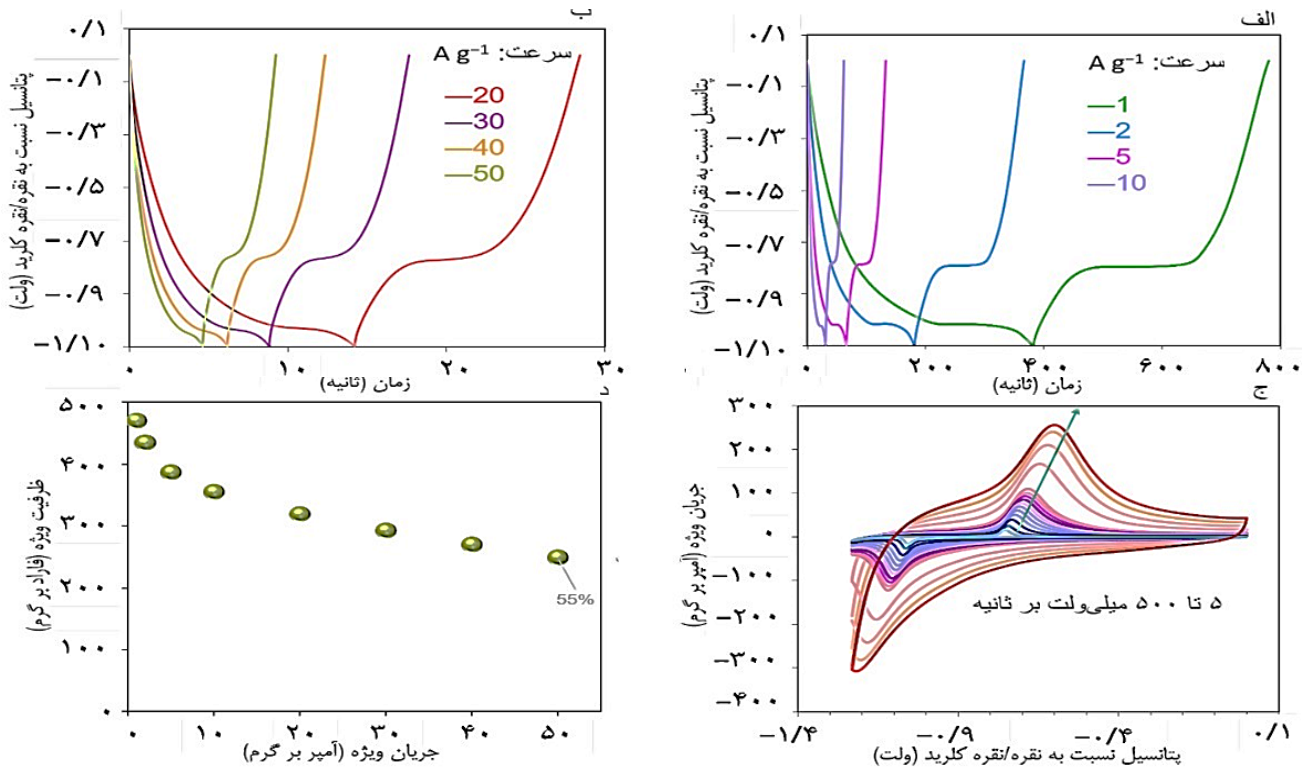
شکل ۵-الف و ب پروفایل‌های GCD مربوط به نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ در جریان‌های ویژه‌ی مختلف ۱ تا ۵۰ آمپر بر گرم را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش سرعت شارژ و دشارژ، ظرفیت ماده کاهش پیدا می‌کند. بررسی دقیق‌تر پروفایل‌ها نشان می‌دهد که در سرعت‌های پایین رفتار باتری‌گونه اکسید فلزی مسئول عمده تامین ظرفیت است و هرچه که سرعت شارژ-دشارژ بیشتر می‌شود سهم rGO در تامین ظرفیت نمود بیشتری پیدا می‌کند. دلیل این مشاهده سینتیک آهسته‌تر واکنش‌های ردوکس در سرعت‌های بالا در مقایسه با سینتیک تند رفتار لایه دوگانه الکتریکی است و به این خاطر رفتار شبه خازنی-باتری‌گونه به سمت رفتار شبه‌خازنی پیش می‌رود.

نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ قله ردوکس قوی در پتانسیل قله کاتدی و آندی به ترتیب برابر با ۰/۰۷- و ۰/۷۴- ولت مشاهده می‌شود که بر روی پروفایل مستطیلی مربوط به rGO سوار شده است. همانگونه که ملاحظه می‌شود مساحت زیر منحنی ولتاموگرام نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ بسیار بیشتر از مجموع مساحت زیر منحنی MOF و آیروژل rGO است که به اثر هم‌افزایی^۱ بین این دو ماده در نانوکامپوزیت نسبت داده می‌شود. در واقع، کامپوزیت حاصل با ترکیب فرایندهای ذخیره‌ی انرژی خازنی منتج شده از آئروژل سه بعدی rGO و فارادایی-خازنی منتج شده از اکسید فلزی آهن مشتق شده از MOF دارای ظرفیت ویژه‌ی بالایی در محدوده‌ی پتانسیل وسیع منفی است. به دلیل اینکه ذرات اکسید فلزی آهن در اسکلت rGO به صورت یکنواخت توزیع شده‌اند و انتقال یون‌ها در چنین ساختاری آسان است، از بیشترین ظرفیت اکسید فلزی آهن در ذخیره انرژی بهره گرفته شده است. در این ساختار متخلخل، اسکلت rGO به عنوان جمع‌کننده جریان مینیاتوری عمل می‌کند و فرایند انتقال الکترون را سرعت می‌بخشد. این هم‌افزایی دلیل عملکرد بسیار خوب نانوکامپوزیت به عنوان ماده‌ی فعال الکترودی قطب منفی است.

پروفایل‌های GCD نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ و نمونه‌های کنترل در سرعت ۱ آمپر بر گرم در شکل ۴-ب نشان داده شده است. پروفایل مربوط به rGO رفتاری مثلثی از خود نشان می‌دهد که بیانگر ذخیره انرژی از طریق مکانیسم EDLC است. پروفایل مربوط به MOF رفتاری که تلفیقی از رفتار خازنی و رفتار باتری‌گونه است را به نمایش می‌گذارد. مطالعه دقیق پروفایل GCD نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ در سرعت ۱ آمپر بر گرم به وضوح نشان می‌دهد که رفتار آن از حالت مثلثی خارج شده است. در واقع پروفایل GCD متشکل از سه بخش است: منطقه شیب‌دار^۲ بالایی، سکوی پتانسیل با مقدار پتانسیل میانی حدود ۰/۸ ولت، و ناحیه‌ی شیب‌دار پایینی. دو ناحیه‌ی

(۱) Synergistic effect

(۲) Sloping region



شکل ۵ - (الف-ب) پروفایل‌های GCD مربوط به نانوکامپوزیت Fe_2O_3 -rGO در جریان‌های ویژه‌ی مختلف ۱ تا ۵۰ آمپر بر گرم. (ج) منحنی‌های ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود Fe_2O_3 -rGO در سرعت اسکن‌های مختلف ۵ تا ۵۰۰ میلی ولت بر ثانیه. (د) نمودار قابلیت سرعت پذیری الکتروود Fe_2O_3 -rGO و مقدار بازداری ظرفیت آن.

همچنین، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای نانوکامپوزیت Fe_2O_3 -rGO

در سرعت روبش‌های مختلف ۵ تا ۵۰۰ میلی ولت بر ثانیه در محلول ۳/۰ مولار KOH ثبت شدند. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، پتانسیل قله اکسایش و کاهش نانوکامپوزیت با افزایش سرعت روبش به ترتیب به سمت مقادیر بیشتر و کمتر جابجا می‌شوند. با این حال، علیرغم افزایش اختلاف پتانسیل قله کاتدی و آندی، شکل کلی ولتاموگرام حفظ شده که نشان دهنده سرعت‌پذیری بالای نانوکامپوزیت تهیه شده است. روند تغییرات ظرفیت با افزایش جریان ویژه در شکل ۵-ج نشان داده شده است که بیان‌کننده بازداری مطلوب ظرفیت نانوکامپوزیت با افزایش سرعت شارژ-دشارژ است.

$$\log(i) = \log(a) + b \log(v) \quad (5)$$

بر ارائه می‌دهد. این معادله را می‌توان به صورت لگاریتمی بازنویسی کرد:

که مقدار b از شیب نمودار رسم $\log(i)$ بر حسب $\log(v)$ به دست می‌آید. اگر مقدار b نزدیک به ۱ باشد، نشان‌دهنده آن است که فرآیند توسط پدیده‌های سطحی کنترل می‌شود، و اگر مقدار آن نزدیک به ۰/۵ باشد، نشان‌دهنده کنترل جریان توسط نفوذ است. مطابق با شکل ۶-الف، و بر اساس آنالیز انجام شده بر روی ولتاموگرام‌های ارائه شده در شکل ۴-ج، مقدار b برابر با ۰/۶۱ است که نشان‌دهنده رفتار هیبریدی ابرخازن-باتری است. از آنجا که این آنالیز در پتانسیل قله، جایی که بیشترین سهم جریان فارادایی برقرار است، صورت پذیرفته است، تاییدی بر آن است که فرآیندهای فارادایی در نانوکامپوزیت Fe_2O_3 -rGO با سینتیک نسبتاً سریع رخ می‌دهند، اگرچه به صورت کلی محدودیت در عملکرد سیستم به واسطه موانع نفوذ است. همچنین، سهم فرآیندهای خازنی و باتری‌گونه در بار کلی ذخیره شده با استفاده از رابطه‌ی زیر تعیین شدند: [۹]

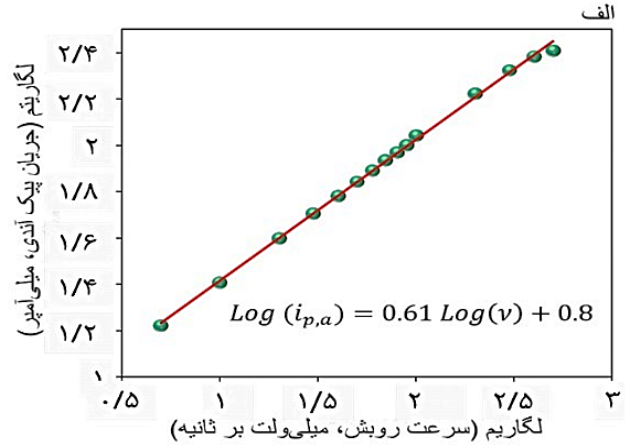
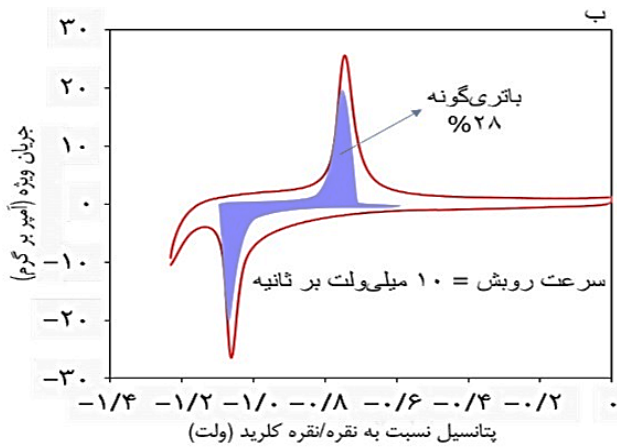
برای یک فرآیند اکسایش-کاهش کاملاً کنترل شده توسط نفوذ (مشابه باتری)، جریان قله (i_p) با ریشه دوم سرعت روبش پتانسیل ($v^{1/2}$) نسبت مستقیم دارد، در حالی که برای یک فرآیند کاملاً کنترل شده توسط جذب سطحی (خازنی)، i_p مستقیماً با سرعت روبش پتانسیل (v) متناسب است. بنابراین، به‌طور کلی، رابطه بین جریان ولتامتری چرخه‌ای و سرعت روبش پتانسیل به صورت زیر تعریف می‌شود: [۹]

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (6)$$

$$i = av^b \quad (4)$$

عبارت $k_1 v$ مربوط به سهم جریان خازنی است که رابطه‌ی مستقیمی با سرعت روبش پتانسیل دارد و عبارت $k_2 v^{1/2}$ بیانگر سهم جریان

که در آن i جریان کل، a ضریب ثابت، و b ضریبی است که در بازه ۰/۵ تا ۱ متغیر است و اطلاعاتی درباره مکانیزم ذخیره‌سازی



شکل ۶- الف) نمودار تغییرات $\log i_{p,a}$ نسبت به $\log v$ برای الکتروکود $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ در محدوده سرعت‌های روبش پتانسیل ۵ تا ۵۰۰ میلی ولت بر ثانیه. ب) تفکیک سهم جریان خازنی و جریان باتری گونه در سرعت روبش پتانسیل ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه.

در حالی که R_{ct} زیاد MOF خالص حکایت از مقاومت انتقال بار بالای واکنش‌های ردوکس فارادایی دارد، این مقدار برای نانوکامپوزیت بسیار کاهش یافته و قابل مقایسه با R_{ct} الکتروکود rGO است. علاوه بر آن، در فرکانس‌های پایین روند تغییرات امپدانس به خط عمود نزدیک می‌شود که بیانگر غلبه رفتار خازنی در فرکانس‌های پایین است. روند تغییرات امپدانس برای MOF خالص در فرکانس‌های پایین خطی با زاویه تقریباً ۴۵ درجه است که بیانگر غلبه فرایند نفوذ و رفتار باتری گونه در عملکرد آن است.

نمودار Bode^3 مربوط به نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ ، rGO و MOF در شکل ۸ نشان داده شده است. زوایای فاز به دست آمده از نمودار Bode^4 برای الکتروکودهای نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ ، rGO و MOF به ترتیب ۸۰، ۷۲، و ۴۴- درجه است. همچنین شیب خط صاف در ناحیه فرکانس کم نمودار Bode^4 برای این سه ماده فعال الکترودی نیز به ترتیب برابر ۰/۸۷، ۰/۹۴، و ۰/۵۲- است. زاویه فاز ابرخازن ایده‌آل 90° - و مقدار شیب ناحیه فرکانس کم نمودار Bode^4 بزرگی امپدانس آن ۱- است. در حالی که رفتار rGO به رفتار ایده‌آل خازنی نزدیک است و رفتار MOF انحراف بسیاری با رفتار خازنی دارد و رفتاری باتری گونه است، مقادیر به دست آمده برای نانوکامپوزیت حاکی از رفتاری مرکب از رفتار خازنی و باتری گونه است. ثابت زمانی نیز به‌عنوان یکی دیگر از پارامترهای حائز اهمیت برای مطالعه سینتیک الکتروشیمیایی مواد فعال الکترودی مورد بررسی قرار گرفت. مقدار ثابت زمانی که با استفاده از رابطه $\tau = 1/2\pi f$ و از نمودار Bode^4 فاز در زاویه ۴۵- درجه به دست آمد، برای نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ و rGO به ترتیب ۳۵ و ۲۵ میلی‌ثانیه بود. مقدار τ کم نانوکامپوزیت بیانگر زمان پاسخ بسیار سریع و سرعت انتقال یون بالای آن است.

باتری گونه سیستم است و مقدار آن متناسب با ریشه‌ی دوم سرعت روبش است. رابطه‌ی ۶ را می‌تواند به‌صورت زیر نوآرایی کرد:

$$i(V)/v^{1/2} = k_1 v^{1/2} + k_2 \quad (7)$$

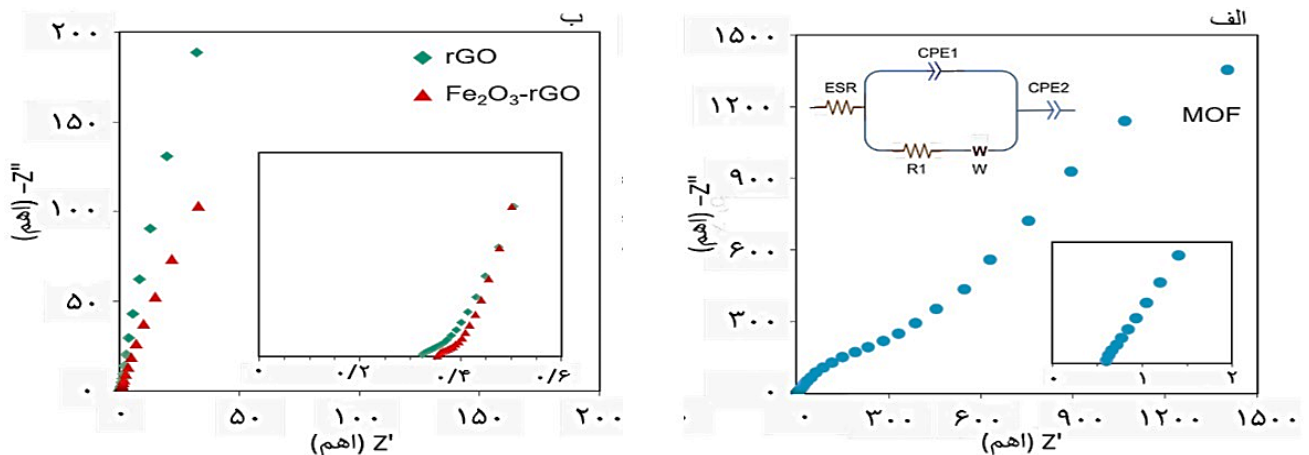
با رسم نمودار $i/v^{1/2}$ بر حسب $v^{1/2}$ ضرایب k_1 و k_2 در گستره پتانسیل‌های مختلف ولتاموگرام‌ها محاسبه شدند. همان گونه که در شکل ۶-ب نشان داده شده است، سهم جریان‌های خازنی و باتری گونه در جریان کل به ترتیب برابر ۷۲٪ و ۲۸٪ در سرعت روبش ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه است. از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در پتانسیل مدار باز در محدوده فرکانس ۱۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز به منظور مطالعه ویژگی انتقال بار و یون مواد سنتز شده استفاده شد (شکل ۷). مدار معادلی که برای برازش داده‌های تجربی EIS مورد استفاده قرار گرفت در شکل ۷-الف، شکل داخلی، نشان داده شده است. این مدار متشکل است از: مقاومت سری معادل (ESR) که شامل مجموع مقاومت یونی الکتروولیت و مقاومت الکترونیکی الکتروکود است و از محل تقاطع نمودارهای نایکوئیست با محور x در فرکانس‌های بالا بدست می‌آید، مقاومت انتقال بار R_{ct} که از قطر نیم دایره برازش شده به دست می‌آید، و عنصر فاز ثابت (CPE) که بیانگر انحراف از رفتار خازنی ایده‌آل است. نمودارهای نایکوئیست مربوط به MOF در شکل ۷-الف و نمودار مربوط به نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ و rGO در شکل ۷-ب نشان داده شده است. مقدار ESR مربوط به نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ ، rGO، MOF و به ترتیب ۰/۳۵، ۰/۳۲، و ۰/۶ اهم است که نشان دهنده‌ی مقاومت الکترونی ذاتی بسیار کم نانوکامپوزیت سنتز شده و قابل مقایسه بودن ESR آن با rGO که به صورت ذاتی هدایت الکترونیکی بالایی دارد، است. مقدار کم ESR همچنین بیانگر مقاومت کم الکتروولیت، و مقاومت کم اتصال مواد فعال به سطح بستر (فوم نیکل) می‌باشد.

(۱) Equivalent Series Resistance

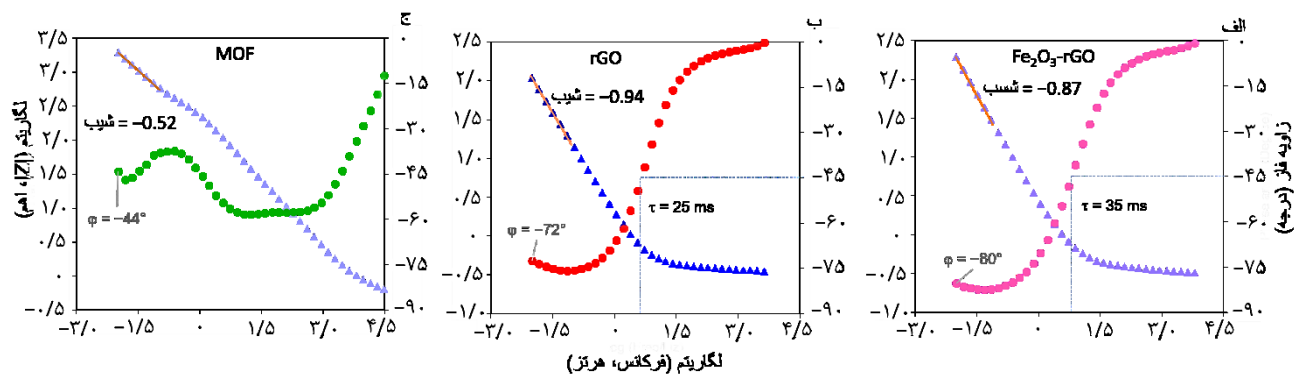
(۳) Bode plot

(۲) Charge transfer resistance

(۴) Bode-phase



شکل ۷ - نمودار نایکوئیست در محدوده فرکانس ۱۰ kHz تا ۱۰ mHz برای (الف) MOF، و (ب) نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ و rGO . قسمت داخلی بالا در پنل الف مدار معادلی است که به داده‌های تجربی EIS برازش شده است، و شکل داخلی پایین نمای بزرگ شده‌ای از نمودار در فرکانس‌های بالاتر را نشان می‌دهد. شکل داخلی پنل ب نیز نمای بزرگ شده‌ای از نمودار در فرکانس‌های بالاتر را نشان می‌دهد.



شکل ۸ - نمودارهای بُد-فاز و بُد-بزرگی بردار الکترودهای (الف) نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ ، (ب) rGO ، و (ج) MOF.

حاوی آهن استفاده شد چرا که آهن از معدود عناصری است که در گستره پتانسیل‌های منفی فعال الکتروشیمیایی است و می‌تواند ظرفیت‌های بالایی را ایجاد کند که به ندرت در الکترولیت‌های آبی مشاهده شده است. ظرفیت ویژه‌ی نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ برابر با ۴۸۲ فاراد بر گرم بود که تقریباً دو برابر ظرفیت مواد کربنی به کار گرفته شده در ابرخازن‌های تجاری است. همچنین برخورداری از یک پنجره پتانسیل وسیع امکان ساخت ابزارهای ذخیره انرژی نامتقارن را فراهم می‌کند، به گونه‌ای که توازن بین ظرفیت ماده قطب مثبت و قطب منفی برقرارتر باشد. بررسی مکانیسم ذخیره بار نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت تهیه شده به صورت هم‌زمان از مکانیسم ذخیره بار لایه دوگانه الکتریکی اسکلت کربنی و مکانیسم فرادایی اکسید فلزی بهره می‌برد و لذا این قابلیت را دارد تا در سرعت‌های مختلف به ذخیره و تامین انرژی بپردازد. اندازه‌گیری‌های پراش پرتو ایکس ماهیت آمورف نانوکامپوزیت را تأیید کردند؛ ویژگی‌ای که حصول آن بدون استفاده از اوره امکان پذیر نبود. جالب آن‌که این ساختار آمورف از هدایت الکتریکی بالای اسکلت کربنی، جایگاه‌های بسیاری برای واکنش ردوکس، کانال‌های فراوان برای انتقال یون با دسترسی آسان به سایت‌های فعال

جدول ۱ عملکرد ذخیره انرژی تعدادی از مواد گزارش شده برای قطب منفی ابرخازن‌ها و ابرباتری‌ها، که عمدتاً بر پایه ترکیبات آهن هستند، را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، عملکرد ذخیره انرژی نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ نسبت به بسیاری از مواد مشابه گزارش شده قبلی بهتر است که جایگاه شایسته ماده طراحی شده برای مقاصد ذخیره انرژی که هم نیاز به انرژی بالا و هم توان بالا دارند را نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

به‌طور خلاصه، در این پژوهش $\text{NH}_2\text{-MIL-101 (Fe)}$ MOF به روش گرمایی و در دمای پایین سنتز شد و سپس با اکسید گرافن در حضور اوره ترکیب شد تا یک نانوکامپوزیت ناهم‌فاز لوری-بی‌شکل ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-rGO}$) تهیه شود. این نانوکامپوزیت شامل اکسید فلزی آهن و اکسید گرافن کاهش یافته دوپ شده با نیتروژن است که از پنجره پتانسیل عملکردی وسیعی در محدوده ۰ تا ۱/۱- ولت برخوردار است که آن را به یک ماده ذخیره‌ساز انرژی هیبریدی ابرخازن-باتری (ابرباتری) عالی برای قطب منفی تبدیل می‌کند. در این طراحی، از یک MOF

جدول ۱ - مقایسه‌ی عملکرد نانوکامپوزیت Fe₂O₃-rGO با برخی از مواد مشابه بر پایه آهن که پیش از این در مجلات گزارش شده‌اند.

مرجع	الکترولیت	پنجره پتانسیل (ولت)	بازداری ظرفیت (%) در (جریان، آمپر بر گرم)	ظرفیت، فاراد بر گرم در (جریان، آمپر بر گرم)	ماده الکترودی
[۴۶]	Na ₂ SO ₄ (۱/۰ مولار)	۱	۷۳/۲ (۱۰ mA/cm ²)	۳۹۱ (۱ mA/cm ²)	Hollow α-Fe ₂ O ₃ /C nanoarrays
[۴۷]	KOH (۱/۰ مولار)	۱/۴	۵۳ (۱۰)	۹۰۸/۵ (۱)	M-Fe ₂ O ₃ @MnO ₂
[۴۸]	KOH (۶/۰ مولار)	۱	-	۱۱۴ (۲)	Fe _x O _y /C
[۱۲]	KOH (۶/۰ مولار)	۱/۳	۴۶ (۵۰)	۴۱۷ (۱)	Zn-Fe LDH-GA
[۴۹]	Na ₂ SO ₃ (۱/۰ مولار)	۱	۳۶/۲ (۵)	۷۰۱ (۰/۱)	α-Fe ₂ O ₃ @Ag microboxes
[۵۰]	PVA-H ₂ SO ₄ gel (۳/۰ مولار)	1	-	۵۸۴ (۷/۵ A/cm ³)	Fe ₂ O ₃ NPs@MX
[۵۱]	KOH (۲/۰ مولار)	۰/۷	۶۲ (۱۰)	۲۵۴/۲ (۱)	Fe ₃ C@NC/rGO
[۵۲]	KOH (۳/۰ مولار)	۱/۱	-	۲۶۷ (۱)	CFNC
[۵۳]	PVA-LiClO ₄ gel	۱	۵۷/۵ (۱۶)	۲۶۱ (۱)	Fe ₂ O ₃ /CFs
[۵۴]	PVA/KOH Gel	۱/۱	-	۳۴۵ (۱)	FeP ₄
[۵۵]	KOH (۲/۰ مولار)	۱/۱۵	۵۱ (۱۲)	۷۲۱ (۲)	SiC NWs@Fe ₂ O ₃ NNAs
[۵۶]	KOH (۲/۰ مولار)	۱/۱	۲۳/۵ (۱۵)	۲۸۹ (۱)	FeOOH/AC
[۵۷]	KOH (۶/۰ مولار)	۱/۲۵	۶۹ (۶۰)	۳۸۷ (۱)	Ni-Zn-Fe LDH GA
[۲۱]	KOH (۳/۰ مولار)	۱/۲۵	۴۲ (۳۰)	۳۶۱ (۱)	α-Fe ₂ O ₃ -rGO
[۵۸]			۸۷ (۲۰۰۰ سیکل)	۲۶۷/۵ (۲)	Mesoporous α-Fe ₂ O ₃ Nanowire
[۵۹]	KOH (۱/۰ مولار)	۱/۴۵	۵۴ (۵۰ mV/s)	۱۴۱۸ mC/cm ² (۱۰ mV/s)	Fe ₃ O ₄ /GF
[۶۰]	KOH (۱/۰ مولار)	۱/۰	۶۰ (۱۶)	۴۴۲/۴ (۱)	PAN-PPh/Fe ₃ O ₄
پژوهش حاضر	KOH (۳/۰ مولار)	۱/۱	۵۳ (۵۰)	۴۷۰ (۱)	Fe ₂ O ₃ -rGO

قدردانی

از حمایت‌های ارزشمند و نقطه نظرات سازنده و بی‌بدیل پروفسور میرفضل اله موسوی در پیشبرد این پروژه صمیمانه سپاسگزاری می‌کنم. از نظرات ارزشمند و راهگشای آقای دکتر محمدصافی رحمانی‌فر در به سرانجام رسیدن این پژوهش نیز بسیار تشکر می‌کنم. از حمایت معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه تربیت مدرس برای پیشبرد این کار نیز تشکر می‌کنم.

و نیز کاهش تغییرات حجمی فاز بی‌شکل بهره‌مند می‌شود. راهبرد معرفی شده در این مطالعه می‌تواند مبنایی برای توسعه سایر مواد فعال الکتروکاتالیست در کاربردهای ذخیره‌سازی انرژی باشد. گسترش پنجره پتانسیل کاربردی در ناحیه منفی الکترولیت‌های آبی، و نشان دادن ظرفیت بالا در این ناحیه گامی بسیار حیاتی است که ضمن حفظ ویژگی‌های ممتاز و اقتصادی الکترولیت‌های آبی، مسیر را برای کاربردهای عملی آنها هموار می‌سازد.

مراجع

- [1] Xing F., Tang G., Wang H., Wang M., Wu M., Xu M., [Exploring the Synergy of EMG and TENG in Motion Based Hybrid Energy Harvesting](#), *Nano Energy*, **134**:110584 (2025).
- [2] Quan L., Jiang H., Mei G., Sun Y., You B., [Bifunctional Electrocatalysts for Overall and Hybrid Water Splitting](#), *Chem. Rev.*, **124**(7):3694-812 (2024).
- [3] Hu T., Li J., Wang Y., Chen S., Yu T., Cheng H-M., Sun Z., Xu Q., Li F., [Coupling Between Cathode and Anode in Hybrid Charge Storage](#), *Joule*, **7**(6):1176-205 (2023).
- [۴] مقصودی س، رحیمی م، مولایی دهکردی ا، ساخت، توسعه و شبیه‌سازی باتری جریان‌ی اکسایشی کاهش‌ی وانادیومی باهدف ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۴۲**(۲): ۳۸۷ تا ۴۰۴ (۱۴۰۲).
- [۵] رستمی ر، محمدزاده آیدیشه ح، بهبود رفتار الکتروشیمیایی نانولوله های کربنی با سلنیوم و سولفید مولیبدن به‌عنوان موادکاندی در سیستم‌های هیبرید باتری-ابرخازن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۴۴**(۱): ۱۰۳ تا ۱۱۳ (۱۴۰۴).
- [6] Xing F., Bi Z., Su F., Liu F., Wu Z.S., [Unraveling the Design Principles of Battery-Supercapacitor Hybrid Devices: From Fundamental Mechanisms to Microstructure Engineering and Challenging Perspectives](#), *Adv. Energy Mater.*, **12**(26): 2200594 (2022).
- [7] Chettiannan B., Dhandapani E., Arumugam G., Rajendran R., Selvaraj M., [Metal-Organic Frameworks: A Comprehensive Review on Common Approaches to Enhance the Energy Storage Capacity in Supercapacitor](#), *Coord. Chem. Rev.*, **518**: 216048 (2024).
- [8] Saha M., Kumar A., Kanaoujiya R., Behera K., Trivedi S., [A Comprehensive Review of Novel Emerging Electrolytes for Supercapacitors: Aqueous and Organic Electrolytes Versus Ionic Liquid-Based Electrolytes](#), *Energy & Fuels*, **38**(10): 8528-52 (2024).
- [9] Noori A., El-Kady M.F., Rahmanifar M.S., Kaner R.B., and Mousavi M.F., [Towards Establishing Standard Performance Metrics for Batteries, Supercapacitors and Beyond](#), *Chem. Soc. Rev.*, **48**(5): 1272-341 (2019).
- [10] Suo L., Borodin O., Gao T., Olguin M., Ho J., Fan X., Luo C., Wang C., Xu K., ["Water-in-Salt" Electrolyte Enables High-Voltage Aqueous Lithium-Ion Chemistries](#), *Science*, **350**(6263): 938-43 (2015).
- [11] Tian X., Zhu Q., Xu B., ["Water-in-Salt" Electrolytes for Supercapacitors: A Review](#), *ChemSusChem*, **14**(12): 2501-15 (2021).
- [12] Shabangoli Y., El-Kady M.F., Nazari M., Dadashpour E., Noori A., Rahmanifar M.S., Lv X., Zhang C., Kaner R.B., Mousavi M.F., [Exploration of Advanced Electrode Materials for Approaching High-Performance Nickel-Based Superbatteries](#), *Small*, **16**(28): 2001340 (2020).
- [13] Liu H., Liu X., Wang S., Liu H-K., Li L., [Transition Metal Based Battery-Type Electrodes in Hybrid Supercapacitors: A Review](#), *Energy Storage Mater.*, **28**: 122-45 (2020).
- [14] Moloudi M., Rahmanifar M.S., Noori A., Chang X., Kaner R.B., Mousavi M.F., [Bioinspired Polydopamine Supported on Oxygen-Functionalized Carbon Cloth as a High-Performance 1.2 V Aqueous Symmetric Metal-Free Supercapacitor](#), *J. Mater. Chem. A*, **9**(12): 7712-25 (2021).
- [15] Zhang Y., Zhang, H., Ming, S., Lin, P., Yu, R., Xu T., [Ultra-Stable High-Capacity Polythiophene Derivative for Wide-Potential-Window Supercapacitors](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **16**(17): 22571-9 (2024).

- [16] Hashemi M., Rahmanifar M.S., El-Kady M.F., Noori A., Mousavi M.F., Kaner R.B., [The Use of an Electrocatalytic Redox Electrolyte for Pushing the Energy Density Boundary of a Flexible Polyaniline Electrode to a New Limit](#), *Nano Energy*, **44**: 489-98 (2018).
- [17] Mousali E., Noori A., Rahmanifar M.S., Moloudi M., Sun Z., Wu Y., El-Kady M.F., Kaner R.B., Mousavi M.F., [Ultra-Wide Voltage Aqueous Superbatteries Enabled by Iron and Zinc Zeolitic Frameworks](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **17(9)**: 13881-95 (2025).
- [18] Freund R., Zaremba O., Arnauts G., Ameloot R., Skorupskii G., Dincă M., Bavykina A., Gascon J., Ejsmont A., Goscianska J., Kalmutzki M., et al., [The Current Status of MOF and COF Applications](#), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60(45)**: 23975-4001 (2021).
- [19] Shahbazi Farahani F., Rahmanifar M.S., Noori A., El-Kady M.F., Hassani N., Neek-Amal M., Kaner R.B., Mousavi M.F., [Trilayer Metal–Organic Frameworks as Multifunctional Electrocatalysts for Energy Conversion and Storage Applications](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **144(8)**: 3411-28 (2022).
- [20] Cheng H., Li J., Meng T., Shu D., [Advances in Mn-Based MOFs and Their Derivatives for High-Performance Supercapacitor](#), *small*, **20(20)**: 2308804 (2024).
- [21] Ashoori A., Noori A., Rahmanifar M.S., Morsali A., Hassani N., Neek-Amal M., Ghasempour H., Xia X., Zhang Y., El-Kady M.F., Kaner R.B., Mousavi M.F., [Tailoring Metal–Organic Frameworks and Derived Materials for High-Performance Zinc–Air and Alkaline Batteries](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15(25)**: 30220-39 (2023).
- [22] Gao M., Huang, J., Liu, Y., Li, X., Wei, P., Yang, J., Shen, S. Cai, K., [Electrochemically Finely Regulated NiCo-LDH/NiCoOOH Nanostructured Films for Supercapacitors with Record High Mass Loading, Areal Capacity, and Energy Density](#), *Adv. Funct. Mater.*, **33(51)**: 2305175 (2023).
- [23] Shabangoli Y., Rahmanifar M.S., El-Kady M.F., Noori A., Mousavi M.F., Kaner R.B., [An Integrated Electrochemical Device Based on Earth-Abundant Metals for Both Energy Storage and Conversion](#), *Energy Storage Mater.*, **11**: 282-93 (2018).
- [24] Shabangoli Y., Rahmanifar M.S., El-Kady M.F., Noori A., Kaner R.B., M.F. Mousavi, [Nile Blue Functionalized Graphene Aerogel as a Pseudocapacitive Negative Electrode Material Across the Full pH Range](#), *ACS Nano*, **13(11)**: 12567-76 (2019).
- [25] Wang C., Vi-Tang, S., Qu, S., He, Z., Peng, B., Chang, X., Yang, Z., Lin, C.W., Katsuyama, Y., Uemura, S. El-Kady, M.F., [Design of Efficient, Reliable, and Wide-Band Filter Electrochemical Capacitors Via Matching Positive with Negative Electrodes](#), *Joule*, **8(3)**: 764-79 (2024).
- [26] Kandambeth S., Jia J., Wu H., Kale V.S., Parvatkar P.T., Czaban-Jóźwiak J., Zhou S., Xu X., Ameer Z.O., Abou-Hamad E., Emwas A-H., [Covalent Organic Frameworks as Negative Electrodes for High-Performance Asymmetric Supercapacitors](#), *Adv. Energy Mater.*, **10(38)**: 2001673 (2020).
- [27] Rahmanifar M.S., Hemmati M., Noori A., El-Kady M.F., Mousavi M.F., Kaner R.B., [Asymmetric Supercapacitors: An Alternative to Activated Carbon Negative Electrodes Based on Earth Abundant Elements](#), *Mater. Today Energy*, **12**: 26-36 (2019).

- [28] Javed M.S., Mateen A., Hussain I., Ali S., Asim S., Ahmad A., Eldin E., Bajaber M.A., Najam T., Han W., [The Quest for Negative Electrode Materials for Supercapacitors: 2D Materials as a Promising Family](#), *J. Chem. Eng.*, **452**: 139455 (2023).
- [29] Chen M., Wu, T., Niu, L., Ye, T., Dai, W., Zeng, L., Kornyshev, A.A., Wang, Z., Liu, Z. Feng, G., [Organic Solvent Boosts Charge Storage and Charging Dynamics of Conductive MOF Supercapacitors](#), *Adv. Mater.*, **36**: 2403202 (2024).
- [30] Wang W., Chen D., Li F., Xiao X., Xu Q., [Metal-Organic-Framework-Based Materials as Platforms for Energy Applications](#), *Chem*, **10(1)**: 86-133 (2024).
- [31] Rahmanifar M.S., Hesari H., Noori A., Masoomi M.Y., Morsali A., Mousavi M.F., [A Dual Ni/Co-MOF-Reduced Graphene Oxide Nanocomposite as a High Performance Supercapacitor Electrode Material](#), *Electrochim. Acta*, **275**: 76-86 (2018).
- [32] De Villenoisy T., Zheng X., Wong V., Mofarah S.S., Arandiyan H., Yamauchi Y., Koshy P., Sorrell C.C., [Principles of Design and Synthesis of Metal Derivatives from MOFs](#), *Adv. Mater.*, **35(24)**: 2210166 (2023).
- [33] Chen Z, Zhao J, Li Q, Chen R, Zhang H, Zhao H, Wu K, [The Electrochemical Performance of MoO₂@FeMoO₄ Composites Derived from PMo₁₂@MIL-101\(Fe\) for Supercapacitors](#), *Mater. Chem. Phys.*, **346**: 131369 (2025).
- [34] Li J, Wu S, Sun X, Wang J, Yang J, Xu X, Hu Q, Sun Y, Wang Z, Kang S, Liu J, [The Rational Design of Fe₂O₃@MnO₂ Derived from Fe\[Fe\(CN\)₆\]·4H₂O as Negative Electrode for Asymmetric Supercapacitor](#), *J Energy Storage*, **96**: 112676 (2024).
- [۳۵] فتحی حسن باروق ع، قاسمی ن، عزت زاده ا، [مطالعات هم دماهای تعادلی جذب رنگ متیلن بلو توسط MIL-101 \(Cr\) اصلاح شده با نانوذره های روی اکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۲\(۱\): ۱۵۷ تا ۱۷۵ \(۱۴۰۲\)](#).
- [۳۶] حسن زاده ه، حقیقی م، غیاثی م، [سنتر برخی چارچوب‌های فلز-آلی \(Sr-BTC, V-BTC, MIL-100\(Fe\)\) و Cr-BTC با لیگاند بنزن ۱،۳،۵-تری کربوکسیلیک اسید و مطالعه نقش کاتالیستی آنها در فرایند استری شدن اولئیک اسید در تولید بیودیزل، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۴۱\(۱\): ۶۱ تا ۷۲ \(۱۴۰۱\)](#).
- [37] Karimi RA, Akhbari K, [MIL-n Series of Metal-Organic Frameworks for Cancer Sensing, Imaging, and Theranostics](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2025). DOI: 10.1021/acsami.5c07263
- [38] Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, Millange F, Dutour J, Surblé S, Margiolaki I, [A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area](#), *Science*, **309(5743)**: 2040-2042 (2005).
- [39] Xu Y., Bai H., Lu G., Li C., Shi G., [Flexible Graphene Films Via the Filtration of Water-Soluble Noncovalent Functionalized Graphene Sheets](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **130(18)**: 5856-7 (2008).
- [40] Liu Z., He W., Zhang Q., Shapour H., Bakhtari M.F., [Preparation of a GO/MIL-101 \(Fe\) Composite for the Removal of Methyl Orange from Aqueous Solution](#), *ACS Omega*, **6(7)**: 4597-608 (2021).
- [41] Liu M., Huang Q., Li L., Zhu G., Yang X., Wang S., [Cerium-Doped MIL-101-NH₂ \(Fe\) as Superior Adsorbent for Simultaneous Capture of Phosphate and As \(V\) from Yangzonghai Coastal Spring Water](#), *J. Hazard. Mater.*, **423**: 126981 (2022).

- [42] Chen M-L., Lu T-H., Long L-L., Xu Z., Ding L., Cheng Y-H., [NH₂-Fe-MILs for Effective Adsorption and Fenton-Like Degradation of Imidacloprid: Removal Performance and Mechanism Investigation](#), *Environ. Eng. Res.*, **27(2)**: 200702 (2022).
- [43] Dehno Khalaji A., [Spherical \$\alpha\$ -Fe₂O₃ Nanoparticles: Synthesis and Characterization and Its Photocatalytic Degradation of Methyl Orange and Methylene Blue](#), *Phys. Chem. Res.*, **10(4)**: 473-83 (2022).
- [44] Chen W., Han Q., Liu Y., Wang Y., Liu F., [Targeted Perfusion Adsorption for Hyperphosphatemia Using Mixed Matrix Microspheres \(MMMs\) Encapsulated NH₂-MIL-101 \(Fe\)](#), *J. Mater. Chem. B*, **9(22)**: 4555-66 (2021).
- [45] Khan S.U., Khan H., Hussain S., Torquato L.D., Khan S., Miranda R.G., Oliveira D.P., Dorta D.J., Perini J.A.L., Choi H., [Surface Facet Fe₂O₃-Based Visible Light Photocatalytic Activation of Persulfate for the Removal of RR120 Dye: Nonlinear Modeling and Optimization](#), *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **29(34)**: 51651-64 (2022).
- [46] Chen D, Zhou S, Quan H, Zou R, Gao W, Luo X, Guo L, [Tetsubo-Like \$\alpha\$ -Fe₂O₃/C Nanoarrays on Carbon Cloth as Negative Electrode for High-Performance Asymmetric Supercapacitors](#), *Chem. Eng. J.*, **341**: 102-11 (2018).
- [47] Chen Y., Kang C., Ma L., Fu L., Li G., Hu Q., Liu Q., [MOF-Derived Fe₂O₃ Decorated with MnO₂ Nanosheet Arrays as Anode for High Energy Density Hybrid Supercapacitor](#), *Chem. Eng. J.*, **417**: 129243 (2021).
- [48] Farisabadi A., Moradi M., Hajati S., Kiani M.A., Espinos J.P., [Controlled Thermolysis of MIL-101 \(Fe, Cr\) for Synthesis of Fe_xO_y/Porous Carbon as Negative Electrode and Cr₂O₃/Porous Carbon as Positive Electrode of Supercapacitor](#), *Appl. Surf. Sci.*, **469**: 192-203 (2019).
- [49] Yu Z., Zhang X., Wei L., Guo X., [MOF-Derived Porous Hollow \$\alpha\$ -Fe₂O₃ Microboxes Modified by Silver Nanoclusters for Enhanced Pseudocapacitive Storage](#), *Appl. Surf. Sci.*, **463**: 616-25 (2019).
- [50] Ma Y., Sheng H., Dou W., Su Q., Zhou J., Xie E., Lan W., [Fe₂O₃ Nanoparticles Anchored on the Ti3C2T_x MXene Paper for Flexible Supercapacitors with Ultrahigh Volumetric Capacitance](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12(37)**: 41410-8 (2020).
- [51] Wang X., Hu Z., Li Z., Jiao L., Hou L., Ma F., He Y., Feng X., [Fe₃C Encapsulated in N-Doped Carbon Shell Grown on Reduced Graphene Oxide as a High-Performance Negative Material for Electrochemical Energy Storage](#), *Chem. Eng. J.*, **412**: 128720 (2021).
- [52] Wei X., Li Y., Peng H., Gao D., Ou Y., Yang Y., Hu J., Zhang Y., Xiao P., [A Novel Functional Material of Co₃O₄/Fe₂O₃ Nanocubes Derived from a MOF Precursor for High-Performance Electrochemical Energy Storage and Conversion Application](#), *Chem. Eng. J.*, **355**: 336-40 (2019).
- [53] Cho S., Patil B., Yu S., Ahn S., Hwang J., Park C., Do K., Ahn H., [Flexible, Swiss Roll, Fiber-Shaped, Asymmetric Supercapacitor Using MnO₂ and Fe₂O₃ on Carbon Fibers](#), *Electrochim. Acta*, **269**: 499-508 (2018).
- [54] Wei X., Song Y., Song L., Liu X.D., Li Y., Yao S., Xiao P., Zhang Y., [Phosphorization Engineering on Metal–Organic Frameworks for Quasi-Solid-State Asymmetry Supercapacitors](#), *Small*, **17(4)**: 2007062 (2021).

- [55] Zhao J., Li Z., Yuan X., Yang Z., Zhang M., Meng A., Li Q., [A High-Energy Density Asymmetric Supercapacitor Based on Fe₂O₃ Nanoneedle Arrays and NiCo₂O₄/Ni\(OH\)₂ Hybrid Nanosheet Arrays Grown on SiC Nanowire Networks as Free-Standing Advanced Electrodes](#), *Adv. Energy Mater.*, **8(12)**: 1702787 (2018).
- [56] Zhang Y., Liang C-M., Lu M., Yu H., Wang G-S., [Skillful Introduction of Urea during the Synthesis of MOF-Derived FeCoNi-CH/p-rGO with a Spindle-Shaped Substrate for Hybrid Supercapacitors](#), *ACS Omega*, **7(37)**: 33019-30 (2022).
- [57] Mousavi M.F., Rahmanifar M.S., Noori A., Dadashpour E., Shabangoli Y., [In Situ Growth of Ni-Zn-Fe Layered Double Hydroxide on Graphene Aerogel: An Advanced Two-in-One Material for Both the Anode and Cathode of Supercapacitors](#), *Energy Technol.*, **9(12)**: 2100645 (2021).
- [58] Wu H., Li Y., Xiao W., Tian L., Song J., [Preparation and Electrochemical Properties of Mesoporous \$\alpha\$ -Fe₂O₃ Nanowires for Supercapacitor Application](#), *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **34(13)**: 1098 (2023).
- [59] Abdelrahim A.M., El-Moghny M.G.A., Abdelhady H.H., Wali H.S., Gamil M.M., Fahmy S.R., Abdel-Hamid T.M., Mohammed G.K., Ahmed Y.A., El-Deab M.S., [Tailoring a Facile Electronic and Ionic Pathway to Boost the Storage Performance of Fe₃O₄ Nanowires as Negative Electrode for Supercapacitor Application](#), *Sci. Rep.*, **14(1)**: 16807 (2024).
- [60] Kenawy E-R., Moharram Y.I., Abouharga F.S., Elfiky M., [Electrospun Polyacrylonitrile-Polyphenyl/Magnetite Nanofiber Electrode for Enhanced Capacitance of Supercapacitor](#), *Sci. Rep.*, **15(1)**: 14885 (2025).