



Research Paper;

Fabrication of High-Performance Supercapacitor Based on Nickel Metal-Organic Framework /Titanium Carbide Mexen/Graphene Aerogel Nanocomposite for Use Military Devices

Seyyed Mehdi Khoshfetrat¹, Mansour Haddadi Dolatabadi², Mohammad Reza Baezzat³

1. Assistant Professor, Chemistry Research Laboratory, Faculty of Basic Sciences, Ayatollah Boroujerdi University, Postal Code, 69737-69199 Boroujerd, Iran

2. Department of Chemistry Payame Noor University Tehran Iran.

3. Department of Chemistry Payame Noor University Tehran Iran.

Article Information

Abstract

Accepted:
2024/09/01

Received:
2024/12/21

Keywords:

*Supercapacitor,
Nickel MOF,
Mxene, Graphen
Aerogel, Military
Devices*

Corresponding

Author:

Email:

*sm.khoshfetrat@abru.ac.ir
mrbaezzat@pnu.ac.ir
c.ir


Supercapacitors are gaining attention for their high-power density, long lifespan, and rapid charge-discharge capabilities (Especially its use in defense industries and military equipment). The performance of these devices heavily relies on their electrode materials. A nickel-based metal-organic framework (Ni-MOF) with a high specific surface area was synthesized to enhance energy storage. To improve electrical conductivity and capacitive properties, titanium carbide MXene (Ti₃C₂ MXene) and graphene (Gr) were incorporated into the MOF. This combination was deposited onto nickel foam (NF) via a hydrothermal method, which allowed for better surface area utilization by reducing aggregation between Gr and MXene layers and facilitating electrolyte transport through the conversion of graphene oxide to Gr. The inclusion of Ni-MOF also enhances the quasi-capacitive properties due to its electroactivity. The Ni-MOF/MXene/Gr/NF electrode achieved a specific capacitance of 845 F g⁻¹ in a 3 M KOH electrolyte, while the cathode (graphene aerogel integrated with activated carbon, C-GA/NF) exhibited a capacitance of 373.5 F g⁻¹. For the asymmetric supercapacitor configuration (Ni-MOF/MXene/Gr/NF||C-GA/NF), a specific capacitance of 637 F g⁻¹, specific energy of 22.8 W h kg⁻¹, and specific power of 0.69 kW kg⁻¹ were recorded. Additionally, the device maintained 55.2% of its initial capacity after 5000 charge-discharge cycles at a current density of 8 A g⁻¹, indicating excellent stability and cycle life. Taken together, these features facilitate the use of this device in military and defense equipment.



فصلنامه علمی دفاع هوافضایی

دوره ۳، شماره ۴
زمستان ۱۴۰۳
صفحات ۲۰-۱



مقاله پژوهشی؛ 

ساخت ابرخازن با کارایی بالا بر پایه نانوکامپوزیت شبکه فلز-آلی نیکل/تیتانیوم کریید

مکسین / گرافن ابروزل جهت استفاده در تجهیزات نظامی

سید مهدی خوش فطرت^۱، منصور حدادی دولت آبادی^۲، محمدرضا باعزت^۳

۱. استادیار، آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله بروجردی، کد پستی، ۶۹۷۳۷-۶۹۱۹۹ بروجرد، ایران

۲. گروه شیمی دانشگاه پیام نور تهران ایران

۳. گروه شیمی دانشگاه پیام نور تهران ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۱۱	<p>ابرخازن‌ها به عنوان یک فناوری نوظهور در ذخیره‌سازی انرژی در تجهیزات نظامی، به دلیل چگالی توان بالا، عمر طولانی و سرعت شارژ-دشارژ سریع، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. اجزای کلیدی این دستگاه‌ها، مواد الکترودی است که به طور مستقیم بر ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی و کارایی آنها تأثیر می‌گذارد. به این منظور، مواد با چهارچوب فلز-آلی برپایه نیکل (Ni-MOF) با سطح ویژه بالا و تخلخل مناسب، سنتز شد. برای افزایش هدایت الکتریکی و خاصیت خازنی، چهارچوب فلز-آلی، مکسین تیتانیوم کریید (Ti₃C₂ MXene) و گرافن (Gr) افزوده شدند. ترکیب این مواد به روش هیدروترمال بر سطح فوم نیکل (NF) نشانده شد. در این فرایند رشد نانو مواد MOF بین لایه‌ها، نه تنها با کاهش تجمع بین لایه‌های گرافن و مکسین، نقش مهمی در افزایش سطح در دسترس Ni-MOF/MXene/Gr/NF ایفا می‌کند، بلکه با تبدیل گرافن اکسید به گرافن، مسیرهای زیادی را برای انتقال الکترولیت فراهم می‌سازد. همچنین، استفاده از Ni-MOF باعث افزایش خاصیت شبه‌خازنی سیستم به دلیل الکتروفعال بودن نیکل می‌شود. ظرفیت ویژه الکتروود Ni-MOF/MXene/Gr/NF به عنوان آند در الکترولیت KOH ۳ مولار، مقدار $845 \text{ g}^{-1} \text{ F}$ و برای الکتروود کاتد در قطب منفی (گرافن ابروزل (GA) ترکیب شده با کربن فعال (C-GA/NF)، مقدار 5.373 F.g^{-1} ثبت شد و برای ابرخازن نامتقارن Ni-MOF/MXene/Gr/NF/GA/NF ظرفیت ویژه 637 F.g^{-1} در 1 Ag^{-1}، انرژی ویژه $8/22 \text{ W h kg}^{-1}$ و توان ویژه 69.0 kW kg^{-1} بدست آمد. و همچنین ظرفیت باقیمانده ۵۵/۲٪ ظرفیت اولیه بعد از طی ۵۰۰۰ چرخه شارژ-دشارژ در چگالی جریان 1 Ag^{-1} نشان دهنده پایداری و طول عمر چرخه ای بالای دستگاه مورد نظر می باشد.</p>
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۰۱	
کلیدواژه‌ها:	
ابرخازن، شبکه فلزآلی، نیکل، مکسین، گرافن، ابروزل، تجهیزات نظامی	
نویسنده مسئول: ایمیل: sm.khoshfetrat@abru.ac.ir **mrbaezat@pnu.ac.ir	
استناد: حدادی منصور، خوش فطرت سید مهدی، باعزت محمدرضا (۱۴۰۳). ساخت ابرخازن با کارایی بالا بر پایه نانوکامپوزیت شبکه فلز-آلی نیکل / تیتانیوم کریید مکسین / گرافن ابروزل، دفاع هوافضایی، دوره ۳ (شماره ۴)، صفحه ۱-۲۰	

۱- مقدمه

تقاضای روزافزون برای راه‌حل‌های ذخیره‌سازی انرژی کارآمد، باعث پیشرفت‌های قابل توجهی در زمینه ابرخازن‌ها شده است و به دلیل چگالی توان بالا، قابلیت شارژ-تخلیه سریع و عمر چرخه طولانی، موجب کاربرد گسترده آن در اتومبیل‌های هیبریدی، وسایل الکترونیکی قابل حمل تا تجهیزات نظامی و دفاعی شده است [۱-۲-۳]. در راستای توسعه مواد، فناوری‌های ذخیره انرژی الکتروشیمیایی، اکنون نقش امیدوارکننده‌تری را در تلاش‌های جهانی برای رسیدن به چالش‌های حمایتی انرژی پایدار بازی می‌کنند [۴-۵]. باتری‌های قابل شارژ و ابرخازن‌های با انرژی بالا که قابلیت توان بالا و عمر چرخه‌ای طولانی دارند در حد گسترده‌ای بررسی شده‌اند [۶-۷]. در وسایل هیبریدی یا ابرخازن‌ها هر دو ویژگی‌های باتری‌های قابل شارژ و ابرخازن‌ها در یک دستگاه با هم ترکیب شده‌اند بنابراین رفتار ابرخازنی به هر دوی باتری‌های قابل شارژ و ابرخازن‌ها شباهت دارد در حالی که این وسایل یک ظرفیت بزرگ دارند که با توان ظرفیت انرژی بالاتر و یک ابر شارژ با ظرفیت شارژ-دشارژ طولانی‌تر از باتری‌های قابل شارژ عمل می‌کنند [۸].

ساخت وسایل هیبریدی با هدف افزایش موثر ولتاژ کلی سلول، یکی از روش‌هایی است که در سال‌های اخیر انجام گرفته است. در میان مواد مختلفی که برای افزایش عملکرد ابرخازن‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند، مواد کامپوزیتی به دلیل توانایی آنها در ترکیب خواص مفید اجزای جداگانه، برجسته می‌شوند. در سال‌های اخیر، ترکیبی از گرافن (Gr)، مکسین (MXene) و چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) به عنوان یک ماده امیدوارکننده برای الکترودهای ابرخازن توجه قابل توجهی را به خود جلب کرده است. گرافن که به دلیل رسانایی الکتریکی استثنایی، سطح بزرگ و استحکام مکانیکی مشهور است، یک پلت فرم عالی برای ذخیره بار الکتریکی فراهم می‌کند. مواد کربنی متفاوت دوبعدی از قبیل گرافدین، گرافن به طور موفقیت آمیزی سنتز شده و در سیستم‌های ذخیره انرژی و وسایل تبدیل انرژی به کار برده شده است [۹]. به دلیل برهم کنش‌های قوی واندر والسی بین لایه‌های گرافن آنها مستعد جمع شدن مجدد و تشکیل توده‌های فشرده هستند برای رسیدن به این هدف آبروژل‌های پایه گرافنی که بر همکنش‌های داخلی با چهارچوب سه بعدی دارند که باعث تسهیل سرعت انتقال یون الکترون می‌شوند تهیه شده‌اند [۱۰].

MXene، یک ماده دو بعدی جدید که از کاربیدهای فلزات واسطه، کربنیت‌ریدها یا نیت‌ریدها تشکیل شده است، هدایت الکتریکی، آب دوستی و شیمی سطح قابل تنظیم را ارائه می‌دهد که برای کاربردهای الکتروشیمیایی بسیار مهم هستند. MXene دارای پتانسیل الکتروشیمیایی بالایی است که ذخیره انرژی بیشتری را ممکن می‌سازد. این ویژگی MXene را به عنوان یک ماده الکتروود مناسب

برای استفاده در ابرخازن‌های الکتریکی تبدیل می‌کند. به دلیل ساختار لایه‌ای و پتانسیل الکتروشیمیایی بالا، Mxene بازده الکتروشیمیایی بالایی را نشان می‌دهد، انتقال الکترون و یون را بهبود می‌بخشد و عملکرد ابرخازن‌هایی را که از آن استفاده می‌کنند، بهبود می‌بخشد. علاوه بر خواص الکتروشیمیایی، دارای مقاومت مکانیکی بالا و مقاومت فشاری مناسبی است که آن را به یک ماده الکتروود مطلوب برای ساخت ابرخازن‌های الکتریکی تبدیل می‌کند. استفاده از Mxene به عنوان یک ماده الکتروود در ابرخازن‌های الکتریکی باعث بهبود کارایی، پایداری و طول عمر آنها می‌شود و ذخیره انرژی بیشتر را ممکن می‌سازد [۱۱-۱۲].

در همین حال، MOF ها، با تخلخل و عملکرد شیمیایی بسیار قابل تنظیم، به افزایش انتقال یون کمک می‌کنند و مکان‌های فعال اضافی را برای ذخیره بار فراهم می‌کنند. با این حال چهارچوب‌های فلز-آلی با داشتن سطح مقطع تماسی بیشتر از ۷۰۰۰ از کربن فعال شده به طور بالقوه برتری بیشتری نسبت به الکتروودهای فعال شده کربنی در EDLC^۱ دارند که به دلیل نشر انتقال بار در بین ساختار MOF و باز تولید رفتار کاتیون‌های فلزی می‌باشد. این نانو ساختارها به صورت موفقیت آمیزی به عنوان مواد الکتروودی در وسایل ذخیره انرژی به کار برده شده است [۱۳-۱۴]. ابرخازن‌های الکتروشیمیایی به دلیل توانایی‌های بالای ذخیره‌سازی انرژی و توان خروجی سریع، در سیستم‌های نظامی و دفاعی برای تأمین انرژی در تجهیزات الکترونیکی، سلاح‌ها و سیستم‌های ناوبری استفاده می‌شوند. این فناوری به افزایش کارایی و کاهش وزن سیستم‌ها کمک می‌کند [۱۵]. ترکیب هم‌افزای گرافن، MXene و MOF ها در مواد کامپوزیتی، از قدرت هر جزء استفاده می‌کند که منجر به بهبود عملکرد الکتروشیمیایی، از جمله ظرفیت بالاتر، چرخه‌های شارژ-دشارژ سریع‌تر، و پایداری طولانی‌مدت بیشتری می‌شود.

این مقاله به بررسی پتانسیل این مواد کامپوزیتی در توسعه الکتروودهای ابرخازن نسل بعدی می‌پردازد، مزایای ساختاری، رفتار الکتروشیمیایی و چالش‌هایی که در بهینه‌سازی عملکرد آنها برای کاربردهای عملی باقی می‌ماند را برجسته می‌کند. در این مطالعه یک ابرخازن نامتقارن با استفاده از آیروژل گرافن/کربن (C-GA) به عنوان الکتروود کاتد و نانو کامپوزیت Ni-MOF/MXene/Gr به عنوان الکتروود آند ساخته شد. هر دو الکتروود به روش هیدروترمال تک مرحله‌ای سنتز شدند و خواص الکتروشیمیایی آنها از طریق روش‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV)، و شارژ-دشارژ گالوانو استاتیک (GCD) بررسی و اندازه‌گیری شد. الکتروود C-GA/NF عملکرد الکتروشیمیایی خوب و ظرفیت ویژه ۳۷۳/۵ F g⁻¹ در چگالی جریان ۱ A g⁻¹ و الکتروود Ni-MOF/MXene/Gr/NF یک ظرفیت ویژه

¹ Electric Double Layer Capacitor

بالای $g-1$ $854/2 F$ در چگالی جریان $1 A g-1$ را نمایش می‌دهند. ابرخازن نامتقارن C-
 $F g-1$ عملکرد الکتروشیمیایی بسیار خوبی از قبیل ظرفیت ویژه بالای $F g-1$
 637 در جریان $1 A g-1$ ، پایداری چرخه‌ای عالی با $55/2$ درصد ظرفیت باقیمانده پس از 5000
 چرخه در $1 A g-1$ ، انرژی ویژه $22/81 Wh Kg-1$ ، توان ویژه بالاتر از $0/69 Kw Kg-1$ نشان
 می‌دهد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

آبی بروموفنیل ((Bromophenol Blue (Bro))، مکسین تیتانیوم کربید (Ti_3C_2 MXene)،
 گرافن اکسید^۱ (GO)، N، N-دی متیل فرمامید (DMF)، پتاسیم هیدروکسید (KOH)، فوم نیکل
 (NF)، پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF)، اتانول، N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)، استون،
 سدیم دی هیدروژن فسفات (NaH_2PO_4)، پتاسیم کلرید (KCl)، سولفوریک اسید (H_2SO_4) و سدیم
 سولفات (Na_2SO_4) از شرکت Merck و Sigma-Aldrich خریداری شد. گرافیت مش 325 کربن
 فعال^۲ (C)، اوره ($CO(NH_2)_2$) و نیکل (II) کلرید 6 آبه ($NiCl_2.6H_2O$) از علاءالدین چین
 خریداری شد. تمام مواد خریداری شده بدون خالص سازی بیشتر در گرید آزمایشگاهی (درجه خلوص
 بیشتر از 97 درصد) استفاده شد. تمامی آزمایش‌ها با آب دو بار تقطیر انجام شد.

۲-۲- دستگاه و تجهیزات

ویژگی‌های سطحی و ساختار مورفولوژیکی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی
 نشر میدانی (MIRA III، TESCAN، FE-SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM، مدل
 CM120) مشاهده شد.

۲-۳- سنتز گرافن آبروزل (GA) و ساخت الکتروود C-GA/NF

گرافن اکسید با روش اصلاح شده هامرز سنتز شد [۱۶]. برای تهیه GA، 25 میلی گرم GO در
 10 میلی لیتر آب به مدت 30 دقیقه در حمام اولتراسونیک (60 درجه سانتیگراد) پخش گردید. سپس
 20 میلی گرم کربن فعال (C) و 500 میلی گرم اوره به مخلوط افزوده شد و رنگ آن از قهوه‌ای روشن
 به آبی تیره تغییر کرد. مخلوط در اتوکلاو استیل در دمای 200 درجه سانتی‌گراد به مدت 6 ساعت
 گرم شد و پس از شستشو، GA در دمای 70 درجه سانتی‌گراد منجمد و خشک گردید. برای ساخت

¹ Graphene oxide (GO)

² Activated carbon (C)

الکتروُد C-GA/NF، فوم نیکل در ۵ میلی لیتر محلول ۳ مولار KOH غوطه‌ور و سپس شسته و خشک شد. فوم نیکل با خمیر حاوی ۸۵٪ GA، ۱۰٪ کربن فعال و ۵٪ PVDF پوشانده شد و تحت فشار ۵ مگا پاسکال قرار گرفت و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

۲-۴- ساخت الکتروُد Ni-MOF/MXene/Gr

برای تهیه الکتروُد Ni-MOF/NF، به روش هیدروترمال تک مرحله ای ۸۰ میلی گرم $\text{NiCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ به همراه ۵ میلی لیتر محلول آبی بروموفنل (Bro) و ۲۰ میلی گرم اوره در ۳ میلی لیتر آب حل و به اتوکلاو منتقل شد. پس از غوطه‌ور کردن زیرلایه NF شسته شده در این محلول، ترکیب حاصل به مدت ۶ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد در کار دیگری برای افزایش هدایت و ظرفیت خازنی ویژه Ni-MOF، مقادیر بهینه ای از مکسین تیتانیوم کریبید (۱۵ میلی گرم) و گرافن آئروژل (۱۰ میلی گرم) به ترکیب افزوده شد. در نهایت، الکتروُد Ni-MOF/MXene/Gr/NF تهیه و به مدت ۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. این الکتروُد ها به عنوان آند در یک ابرخازن نامتقارن با الکتروُد C-GA به عنوان کاتد استفاده شدند.

۲-۵- ساخت الکتروُد های Bro/NF و MXene/NF

برای ساخت الکتروُد Bro/NF، به روش ترسیبی، فوم نیکل ابتدا به مدت ۶۰ دقیقه در ۵ میلی لیتر محلول ۳ مولار KOH غوطه‌ور و سپس شسته و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. پس از اندازه گیری جرم، فوم نیکل با خمیر حاوی ۸۵٪ بروموفنل، ۱۰٪ کربن فعال، ۵٪ PVDF و یک قطره ریز NMP پوشانده شد و تحت فشار ۵ مگا پاسکال به مدت ۱۰ ثانیه قرار گرفت و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. به همین ترتیب، برای ساخت الکتروُد MXene/NF، فوم نیکل با خمیر حاوی ۸۵٪ MXene، ۱۰٪ کربن فعال، ۵٪ PVDF و یک قطره ریز NMP پوشانده شد و همان مراحل انجام شد.

۲-۶- اندازه گیری های الکتروشیمیایی

تمام اندازه گیری های الکتروشیمیایی با استفاده از Autolab Potentiostat/Galvanostat 302 (PGSTAT) N و نرم افزار Nova (نسخه ۲.۱.۲) انجام شد. یک سیستم سه الکتروودی شامل فوم نیکل با مواد فعال C-GA با MOF/MXene/Gr به عنوان الکتروُد کار، الکتروُد اشباع Ag/AgCl به عنوان الکتروُد مرجع و الکتروُد پلاتین به عنوان الکتروُد کمکی در محلول ۳ مولار KOH استفاده گردید. ظرفیت ویژه الکتروُد ها نیز از طریق معادله (۱) محاسبه گردید.

$$C = 2I \times \int v dt / \Delta m \quad (1)$$

به طوری که I جریان ثبت شده در طول فرآیند دشارژ است، $\int v dt$ مساحت زیر منحنی دشارژ،

m جرم ماده فعال در الکتروود و ΔV پنجره پتانسیل اعمال شده در طول فرآیند شارژ-دشارژ گالوانوستاتیک (GCD) است [۱۷-۱۸].

۲-۷- ساخت ابرخازن نامتقارن

برای ساخت سلول نامتقارن C-GA//Ni-MOF/MXene/Gr، از کاغذ به عنوان جداکننده استفاده شد. دستگاه با استفاده از دو الکتروود و کاغذ آغشته به محلول الکترولیت ۳ مولار KOH همراه با فشار ۵ مگا پاسکال ساخته شد و در حین اندازه گیری نیز محلول الکترولیت به بسته بندی مهر و موم شده تزریق شد. برای حذف رطوبت اضافی از ابرخازن نامتقارن C-GA//Ni-MOF/MXene/Gr، دستگاه ساخته شده تحت عملیات حرارتی در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت در آون خلاء قرار گرفت.

پنجره پتانسیل اعمال شده برای ابرخازن نامتقارن با دو الکتروود کاتد و آند روی ۱/۷ ولت تنظیم شد. بر اساس نتایج به دست آمده با استفاده از سیستم سه الکتروودی برای هر دو الکتروود کاتد و آند، نسبت جرم بهینه با توجه به معادله (۲) تقریباً ۱/۶۶ محاسبه شد. جایی که ΔV نمایانگر پنجره پتانسیل، C نشان دهنده ظرفیت ویژه (Fg^{-1})، m جرم الکتروود کار (g) و نمادهای (+) و (-) نشان دهنده قطبیت الکتروود است.

$$m+/m- = C- \cdot \Delta V - / C+ \cdot \Delta V + \quad (2)$$

همچنین انرژی ویژه ($Wh \text{ kg}^{-1}$) و توان ویژه ($W \text{ kg}^{-1}$) بر اساس معادلات (۳) و (۴)

ارزیابی شد:

$$E = I \times \int v dt / m \times 3.6 \quad (3)$$

$$P = E / t \times 3600 \quad (4)$$

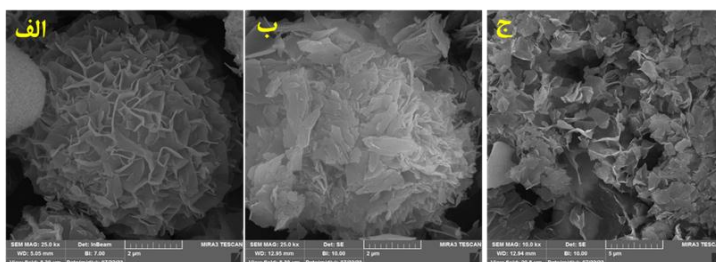
جایی که t نشان دهنده زمان دشارژ و m جرم مجموع مواد در الکتروودها است.

۳- نتایج و بحث

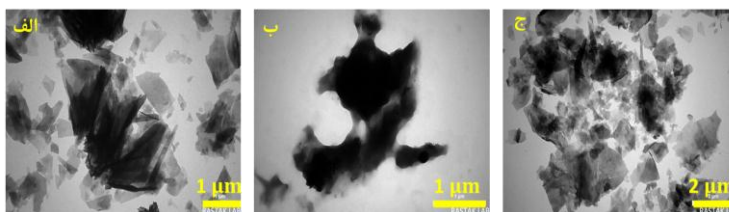
۳-۱- بررسی خواص فیزیکی نانومواد ساخته شده

برای توصیف مورفولوژی از روش‌های FESEM و TEM استفاده شد. تصویر FESEM از Ni-MOF (شکل ۱ الف) نشان می‌دهد که این ترکیب دارای ساختار سه‌بعدی متخلخل به شکل گل کلم است. همچنین، تصویر FESEM مربوط به ترکیب Ni-MOF/MXene (شکل ۱ ب) حاکی از سنتز ترکیبات Ni-MOF در لایه‌های MXene می‌باشد. تصویر Ni-MOF/MXene/Gr (شکل ۱ ج) نیز نشان می‌دهد که در کنار صفحات MXene و Ni-MOF، نانوصفحات گرافن به‌وجود آمده است.

همچنین تصاویر TEM این نانوساختارها نیز در شکل ۲ نمایش داده شده است. شکل ۲ الف تایید می کند که ساختار Ni-MOF داری صفحات نازک در قسمت گل کلم آن می باشد. تصویر Ni-MOF/MXene در شکل ۲ ب نشان دهنده این است که ساختارهای گل کلمی در صفحات مکسن قرار گرفته اند. همچنین ساختار Ni-MOF/MXene/Gr در شکل ۲ ج حاکی از سنتز این نانوکامپوزیت بخوبی انجام شده است. این نتایج نشان دهندهی تعاملات پیچیده و ساختارهای نوآورانه در این ترکیبات است که می تواند به بهبود خواص الکتروشیمیایی آنها کمک کند. وجود گرافن با ویژگی های برجسته ای مانند رسانایی الکتریکی بالا و پایداری شیمیایی، نقش مهمی در بهبود عملکرد الکتروکاتود ابرخازن ها ایفا می کند. همچنین، MXene با دارا بودن سطح خاص بالا و ظرفیت ذخیره سازی یون ها، به طور قابل توجهی به ظرفیت خازنی کمک می کند. علاوه بر این، Ni-MOF با ساختار متخلخل علاوه بر ایجاد مرکزهای فعال شیمیایی بیشتر، سطح خاص مواد را نیز افزایش می دهد. این ساختار متخلخل، دسترس بودن الکتروشیمیایی یون های OH^- را به طور قابل توجهی بهبود می بخشد، که منجر به افزایش واکنش پذیری سطحی و بهبود ظرفیت خازنی الکتروشیمیایی می شود. به عبارت دیگر، حضور فضای متخلخل در ساختار شبکه فلز-آلی، فضا را برای جابجایی آزادتر یون های OH^- فراهم می کند و به تعامل بهتر آن ها با سطح الکتروکاتود کمک می کند. بنابراین، ترکیب Ni-MOF/MXene/Gr منجر به بهینه سازی رسانایی، پایداری چرخه ای، ظرفیت خازنی و کارایی کلی سیستم می گردد، که در نهایت منجر به بهبود عملکرد ابرخازن می شود.



شکل ۱. تصاویر FESEM (الف) Ni-MOF، (ب) Ni-MOF/MXene و (ج) Ni-MOF/MXene/Gr



شکل ۲. تصاویر TEM (الف) Ni-MOF، (ب) Ni-MOF/MXene و (ج) Ni-MOF/MXene/Gr

طیف های مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) از نانوکامپوزیت های سنتز شده Ni-

MOF/MXene, Ni-MXene/Gr, Ni-MOF, Gr, Bro, در شکل ۳ نشان داده و مقایسه شده است طیف Ni-MOF شبیه به برموفنول آبی (Bro) است. همچنین، نوارهای ارتعاشی کششی قوی مربوط به C=N برای گروه های آمید در محدوده $1300-1200 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده شد که در طیف Ni-MOF، شاهدهی بر تشکیل پیوندهای کووالانسی می باشد [۱۹].

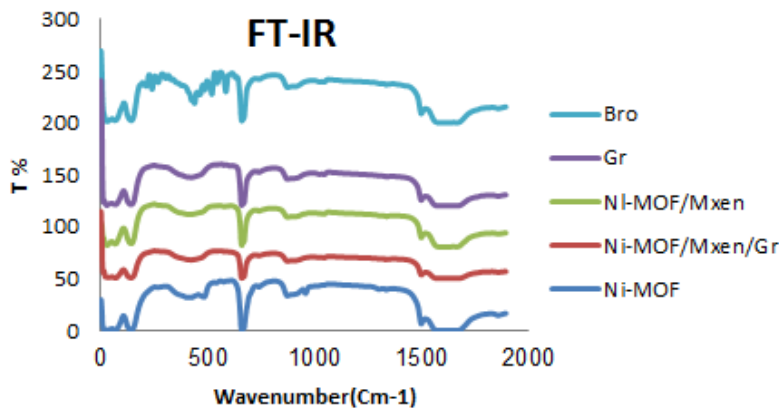
وجود نوارها در 1490 cm^{-1} درطیف Ni-MOF نشان می دهد که حاوی کربوکسیلیک اسید وگروه های کربونیل می باشد [۲۰]، که نشان می دهد Bro با سطح GA از طریق فعل و انفعالات غیرکووالانسی $\pi-\pi$ مزدوج شده است. همچنین، جابجایی جزئی باندهای Bro در طیف Ni-MOF احتمالاً به خاطر همین شبکه π است. در طیف Bro، نوارهای 1655 و 1616 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی C-Br از حلقه هتروآروماتیک و ارتعاشات کششی پیوندهای C-N به ترتیب در آمین های آروماتیک هستند [۲۱]. پیک پهن در 1604 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی N-H است.

ارتعاشات پیوندهای N-H باندها 1480 و 1388 cm^{-1} می توانند به ارتعاشات حلقه های آروماتیک Bro نسبت داده شود. درمورد طیف GA، باندهای وسیع در ناحیه $1000-1400 \text{ cm}^{-1}$ را می توان به ارتعاشات COH و C-O نسبت داد. همچنین، ارتعاشات کششی C=C و C=O در 1558 cm^{-1} مربوط به ساختار گرافیتی GA است. نوار در 1492 cm^{-1} به دلیل ارتعاشات کششی حلقه معطر C=C در ترکیب با پیوندهای C=N و خمش گروه های متیل است [۲۲]. پیک در 1615 cm^{-1} به ارتعاشات کششی C=O غیراشباع نسبت داده می شود [۲۳]. پیک در 1336 cm^{-1} به دلیل برهم کنش نمک های کربوکسیلات از طریق گروه کربونیل است. پیک در 1042 cm^{-1} را می توان به ارتعاشات پیوندهای C-O نسبت داد. این باند پهن دوگانه در 674 و 655 cm^{-1} مربوط به حلقه های آروماتیک در مولکول است. پیک های 1286 و 1662 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات پیوند آمین آلیفاتیک C-N و C=O به دلیل وجود اوره در نمونه می باشد.

نوار قوی در 640 cm^{-1} مربوط به ارتعاش گروه های هیدروکسیل است. گروه ضعیف در 181 cm^{-1} به دلیل ارتعاشات شبکه نیکل در ساختار Ni-MOF می باشد [۲۴-۲۵]. قله ها در 181 و 224 و 407 و 470 و 540 cm^{-1} در طیف Bro هستند ولی در طیف Ni-MOF وجود ندارد، که نشان می دهد شکست گروه های مربوطه رخ داده است. پیک های 140 و 657 و 1495 cm^{-1} هم در طیف Bro و هم در Ni-MOF هستند. طیف نوارهای قوی در 1698 و 1490 cm^{-1} می تواند اختصاص داده شده به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن پیوندهای C=O و C=C باشد [۲۶-۲۷].

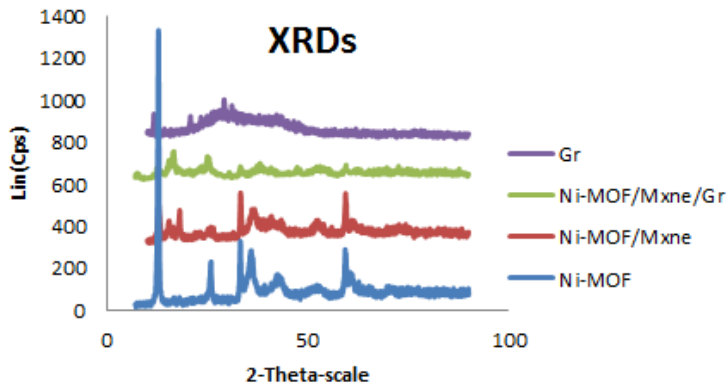
جداسازی پیک های حالت های کششی نامتقارن و متقارن نشان می دهد که ساختار Bro از طریق دو طرفه حالت لیگاند به Ni^{2+} متصل شده است، که نشان دهنده تشکیل یک ساختار MOF می باشد [۲۸-۲۹]. این تغییرات در طیف های FT-IR دلیل و شاهد واضحی بر تایید تشکیل یک

ساختار جدید از ترکیب فلز با اتصال دهنده جدید (Bro) است.



شکل ۳. نمودار طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) برموفنول آبی (Bro)، گرافن (Gr)، Ni-MOF، Ni-MOF/MXene/Gr، MOF/MXene

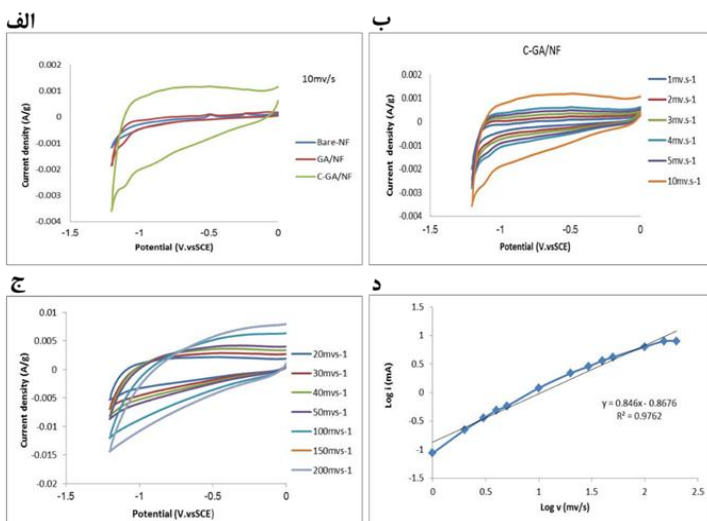
الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) Ni-MOF، Ni-MOF/MXene، Ni-MOF، GA در شکل ۴ نشان داده شده است. مطابق شکل، در اطراف یک زاویه $2\theta = 29/18$ ، یک قله عریض که نشان دهنده سنتز GA می باشد مشاهده شد (شکل ۴) [۳۰-۳۱]. همچنین با توجه به معادله براگ، فواصل بین لایه ها در GA، $3/51$ آنگستروم محاسبه شد. ساختار کریستال و خلوص نمونه Ni-MOF سنتز شده توسط XRD مورد بررسی قرار گرفت. قله های شاخص Ni-MOF در زوایای $12/83$ و $25/88$ و $33/23$ و $42/59$ می تواند به صفحات (۰۰۱)، (۰۰۲) و (۱۰۱) و (۱۱۰) یک ساختار شش ضلعی، مربوط باشد (شکل ۴) [۳۲]. الگوی XRD Ni-MOF شبیه به $Ni_3(NO_3)_2(OH)_4$ است (JCPDS no: 220752) [۳۳-۳۴]. الگوی XRD از Ni-MOF/MXene/Gr، با پیک های برجسته در $12/92$ و $16/68$ و $24/97$ و $33/23$ و $38/08$ و $59/39$ که مطابق با صفحات (۰۱۱)، (۰۰۱)، (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۱) و (۱۱۰) می باشد نشان می دهد که ساختار بلوری دارد [۳۵-۳۶]. با استفاده از معادله شرر و از پیک های XRD، میانگین اندازه ذرات برای Ni-MOF ۳ تا ۶ نانومتر و برای Ni-MOF/MXene/Gr ۶ تا ۱۲ نانومتر تخمین زده شد. همچنین با توجه به معادله براگ جداسازی بین لایه ها در Ni-MOF/MXene/Gr در حدود $8/36$ آنگستروم محاسبه شد. همچنین فاصله بین لایه های Ni-MOF حدود $5/68$ آنگستروم محاسبه شد. این افزایش مقدار فاصله در Ni-MOF/MXene/Gr نشان دهنده ایجاد یک سطح بزرگ و متخلخل پس از افزودن MXene می باشد.



۳-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی C-CA/NF به عنوان کاند

در این تحقیق، منحنی‌های CV برای زیرلایه فوم نیکل و الکترودهای GA/NF و C- در یک سلول سه الکترودی با استفاده از الکترولیت ۳M KOH بررسی قرار گرفته است. آزمایش‌ها در سرعت اسکن ثابت ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه و همچنین در سرعت‌های اسکن مختلف در محدوده ۱ تا ۲۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه برای الکترودهای C-GA/NF انجام و نتایج در شکل ۵ نمایش داده شده است. از منحنی‌های CV (شکل ۵ الف) و معادله (۱)، ظرفیت‌های ویژه زیرلایه NF، و الکترودهای GA/NF و C-GA/NF به ترتیب برابر با ۶۶/۵، ۱۰۲/۴ و ۳۷۳/۵ فاراد بر گرم محاسبه شده است. ظرفیت الکترودهای C-GA به طور قابل توجهی بالاتر از ظرفیت الکترودهای GA است که این امر ممکن است به دلیل قرار گرفتن C در بین لایه‌های گرافن و جلوگیری از خودانباشتگی صفحات گرافن باشد. همچنین، منحنی ولتامتری زیرلایه NF نشان می‌دهد که ظرفیت این الکترودها پایین است و بنابراین در افزایش ظرفیت کلی نقش مؤثری ندارد. مکانیسم‌های ذخیره‌سازی بار الکترودهای C-GA با ثبت منحنی‌های CV در سرعت‌های اسکن مختلف مورد بررسی قرار گرفت. (شکل ۵ ب و ج).

شکل ۵ د نمودارهای $\log i_a$ در برابر $\log v$ الکترودهای C-GA را نشان می‌دهد. پاسخ‌های ولتامتری الکترودها بر اساس معادله $I=av^b$ محاسبه شد، که در آن I جریان (آمپر)، سرعت اسکن (ولت بر ثانیه) و a و b ضرایب دلخواهی هستند که از نمودارهای CV به دست آمده‌اند. بر اساس مقدار b، در $b=0.5$ ، جریان تحت تأثیر محدودیت انتشار است، در حالی که برای $b=1$ ، جریان به صورت خازنی است. بنابراین، مقدار برابر با ۰/۹۷ (شکل ۵ د) برای الکترودهای C-GA نشان‌دهنده خواص خازنی در فرآیندهای انتقال بار است.



شکل ۵. ولتاموگرام های (CV) (الف) بستر فوم نیکل، الکترودهای GA/NF و C-GA/NF با سرعت اسکن ثابت ۱۰ میلی ولت بر ثانیه در سلول سه الکترودی در الکترولیت ۳ M KOH، (ب) الکترودهای C-GA/NF در سرعت اسکن های مختلف از ۱ تا ۱۰ میلی ولت بر ثانیه، (ج) در سرعت اسکن های مختلف از ۲۰ تا ۲۰۰ میلی ولت بر ثانیه (د) نمودار $\log i$ بر حسب $\log v$ بدست آمده از نمودارهای ب و ج.

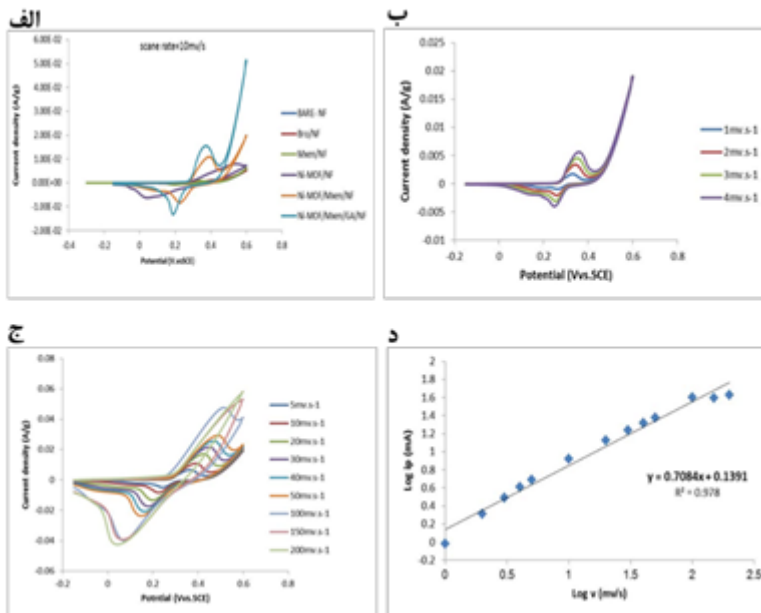
۳-۳- کاربرد Ni-MOF/MXene/Gr/NF به عنوان آند

منحنی های CV الکترودهای Ni-MOF/NF، MXene/NF، Bro/NF، Ni-MOF/NF، Ni-MOF/Gr/NF و Ni-MOF/MXene/Gr در سرعت اسکن ۱۰ میلی ولت بر ثانیه (شکل ۶ الف) و در سرعت های اسکن مختلف در بازه ۱ تا ۲۰۰ میلی ولت بر ثانیه (شکل ۶ ب و ج) برای الکترودهای Ni-MOF/MXene/Gr در یک سیستم سه الکترودی در الکترولیت ۳ M KOH نمایش داده شده است. همان طور که از جدول ۱ نتیجه می شود، تفاوت قابل توجهی در ظرفیت Ni-MOF/MXene/Gr نسبت دیگر الکترودها وجود دارد، که می توان آن را به افزایش سطح تماس، ایجاد ساختار متخلخل و حفره های بزرگ برای انتقال سریع یون ها، و نفوذ الکترولیت به ساختار Ni-MOF/MXene/Gr نسبت داد.

بیک ردوکس مشاهده شده برای Ni-MOF/MXene/Gr نشان می دهد که این ماده رفتار شبه خازنی یا شبه باتری را از خود نشان می دهد که به ورود و خروج معکوس یون های OH مرتبط است. همچنین مقدار $b = 0.71$ به دست آمده برای الکترودهای Ni-MOF/MXene/Gr (شکل ۶ د) نشان می دهد که الکترودها ساخته شده خواص شبه باتری-خازنی دارد.

جدول ۱- ظرفیت ویژه الکترودهای تهیه شده

الکترودهای	Bro/NF	Mxene/NF	Ni-MOF/NF	Ni-MOF/Gr/NF	Ni-MOF/MXene/NF	Ni-MOF/MXene/Gr
ظرفیت ویژه (F.g ⁻¹)	۱۲۷.۲	۶۳.۷۴	۶۲۸.۵	۷۶۳	۸۰۸.۸	۸۴۵



شکل ۶. الف) منحنی‌های ولتاموگرام (CV) الکترودهای Ni-MOF/NF، Ni-MOF/Gr/NF، Ni-MOF/MXene/NF، Ni-MOF/MXene/Gr در سرعت اسکن ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه. ب) الکترودهای Ni-MOF/MXene/Gr در سرعت اسکن ۱ تا ۴ میلی‌ولت بر ثانیه و ج) در سرعت اسکن ۱ تا ۲۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه (د) نمودار $\log i$ در مقابل $\log v$ بدست آمده از ولتاموگرام‌های ب و ج.

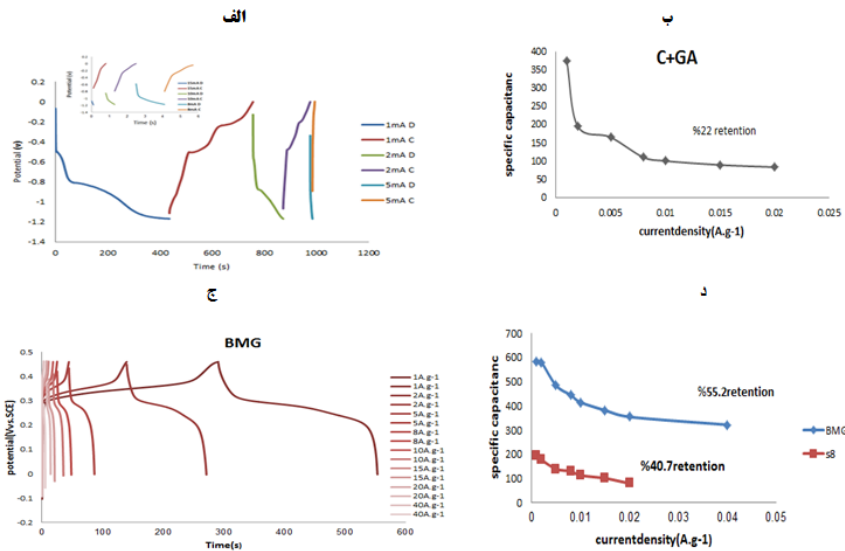
۳-۴- عملکرد الکتروشیمیایی الکترودهای C-GA/NF و MOF/MXene/Gr/NF

به منظور ارزیابی ظرفیت و سرعت عملکرد الکترودهای C-GA/NF و Ni-MOF/MXene/Gr/NF منحنی‌های شارژ-دشارژ (GCD) هر کدام ثبت شد (شکل ۷). افت کم IR در نمودار شارژ-دشارژ الکترودهای C-GA/NF به دلیل وجود GA در ساختار سه بعدی می‌باشد که منجر به هدایت الکتریکی خوب و مقاومت داخلی پایین ماده می‌شود (شکل ۷ الف). رابطه بین

ظرفیت های ویژه و چگالی جریان الکتروکاتود C-GA/NF نشان می دهد که در جریان های 1 A g^{-1} -۱ حدود ۲۲٪ از ظرفیت ویژه در جریان های اولیه حفظ شده است (شکل ۷ ب).

منحنی های GCD الکتروکاتود Ni-MOF/MXene/Gr/NF (شکل ۷ ج) در چگالی های جریان مختلف از 1 A g^{-1} -۱ و در حین فرآیند دشارژ، سکوه های مسطحی را نشان می دهند که به واکنش های اکسیداسیون و کاهش فلز نیکل در محیط قلیایی در ساختار شبکه فلز-آلی می توان نسبت داد. این نتایج با داده های CV سازگار بوده و تأیید می کنند که الکتروکاتود Ni-MOF/MXene/Gr/NF به طور مشابهی مانند باتری ها عمل می کند. ظرفیت ویژه الکتروکاتود Ni-MOF/MXene/Gr/NF برابر با $845/43 \text{ F g}^{-1}$ در 1 A g^{-1} محاسبه شد. عامل اصلی در افزایش قابل توجه انرژی ذخیره سازی الکتروکاتود Ni-MOF/MXene/Gr/NF، وجود یک ساختار لایه ای خاص به عنوان چارچوبی است که سینتیک انتقال الکترون را بهبود می بخشد و ویژگی های شبه باتری را به آن می دهد.

این ویژگی، مسیرهای انتقال یون را در ماده کوتاه تر کرده و وجود حفره ها و سطوح بزرگ، تماس بیشتری با الکترولیت ایجاد می کند که تضمین کننده ورود و خروج یون های OH^- است و ممکن است ظرفیت ذخیره سازی الکتروکاتود را افزایش دهد. در واقع، حفره های متعدد به عنوان کانال های انتقال الکترون در این سیستم عمل می کنند. رابطه بین ظرفیت های ویژه و چگالی جریان الکتروکاتودهای Ni-MOF/MXene/Gr/NF در شکل ۷ ب نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، حتی در چگالی جریان 40 A g^{-1} ، ظرفیت ها همچنان حفظ می شوند که نشان دهنده پایداری ماده در سرعت های بالا است.



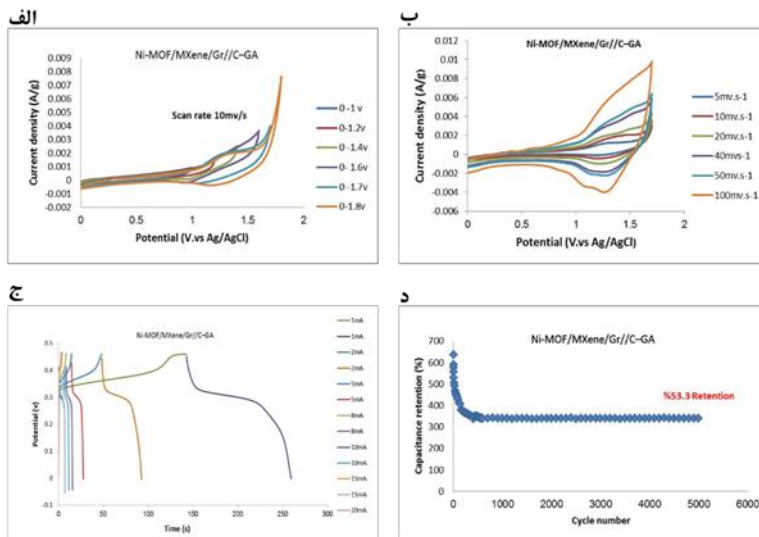
شکل ۷. نمودار شارژ-دشارژ (GCD) الکترودهای (الف) C-GA/NF در جریان های ۱ تا ۵ میلی آمپر و نمودار درونی در جریانهای بالا از ۸ تا ۱۵ میلی آمپر و (ج) Ni-MOF/MXene/Gr/NF در چگالی جریان های مختلف در الکترولیت ۳ M KOH. نمودار ظرفیت ویژه بر حسب چگالی جریان الکترودهای (ب) C-GA/NF و (د) Ni-MOF/MXene/Gr/NF

۳-۵- بررسی کارکرد دو الکترودی Ni-MOF/MXene/Gr//C-GA بعنوان شبه باتری

پس از بررسی کارایی الکترودهای ساخته شده در سیستم سه الکترودی، دستگاه دو الکترودی نامتقارن Ni-MOF/MXene/Gr//C-GA ساخته شد. این دستگاه شامل قطب منفی C-GA/NF و قطب مثبت Ni-MOF/MXene/Gr است. الکترولیت مورد استفاده، محلول ۳ مولار KOH می باشد و یک غشای سلولزی به عنوان جداکننده در این سیستم به کار رفته است. برای بدست آوردن محدوده پتانسیل مناسب دستگاه، CVهای دو الکترودی Ni-MOF/MXene/Gr//C-GA با سرعت اسکن 10 mV s^{-1} در محدوده ی پتانسیل های متفاوت ثبت شد (شکل ۸ الف). با توجه به نتایج بدست آمده پنجره پتانسیل دستگاه نامتقارن ساخته شده برابر $1/70$ ولت بود. این موضوع از این جهت بسیار حائز اهمیت است که بیشتر بودن محدوده پتانسیل به زیادتیر شدن انرژی و توان دستگاه مرتبط می شود. در شکل ۸ ب، منحنی های CV دستگاه نامتقارن Ni-MOF/MXene/Gr//C-GA با سرعت اسکن 5 mV s^{-1} تا 100 mV s^{-1} ثبت شده است. از داده های CV

می‌توان استنباط کرد که سیستم ذخیره‌سازی هم دارای سهم خازنی و هم سهم فارادی است. اندازه گیری های GCD برای ارزیابی ظرفیت، سرعت و عمر چرخه ای دستگاه در شکل ۸ ج نشان داده شده است.

داده های GCD دستگاه نامتقارن Ni-MOF/MXene/Gr//C-GA در مقادیر مختلف جریان از 1 A g^{-1} تا 20 A g^{-1} نشان می‌دهند که دستگاه نامتقارن به دلیل طولانی بودن زمان دشارژ و همچنین سکوی دشارژ زیاد، علاوه بر اینکه دستگاه نامتقارن دارای ظرفیت بالایی می باشد همچنین نشان دهنده رفتار باتری مانند آن است. ظرفیت ویژه با میانگین 459 F g^{-1} در چگالی جریان 1 A g^{-1} برای Ni-MOF/MXene/Gr//C-GA نامتقارن مشاهده شد که به دلیل ساختار اسفنجی و متخلخل C-GA، وجود منافذ و مساحت سطحی بزرگ ایجاد شده توسط Ni-MOF/MXene/Gr می باشد. همچنین توانایی ابرخازن نامتقارن با ظرفیت 70 F g^{-1} در چگالی جریان 20 A g^{-1} نشان دهنده عملکرد عالی آن در جریان های بالا است.



شکل ۸. منحنی‌های ولتاموگرام (CV) دستگاه ابرخازن نامتقارن Ni-MOF/MXene/Gr//C-GA (الف) در محدوده پتانسیل های ۰/۱ تا ۱/۸ ولت در الکترولیت آبی ۳ مولار KOH، (ب) در سرعت های اسکن ۵ تا ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه، (ج) نمودار گالوانواستایک شارژ-دشارژ (GCDs) دستگاه نامتقارن در چگالی جریان های ۱ تا ۲۰ آمپر بر گرم در الکترولیت آبی ۳ مولار KOH، (د) پایداری چرخه ای دستگاه بیش از ۵۰۰۰ چرخه با چگالی جریان 1 A g^{-1}

۴- بحث و نتیجه گیری

به طور خلاصه، با استفاده از یک روش کم هزینه و سریع، دو ماده جدید C-GA و Ni-MOF/MXene/Gr یکی به عنوان الکتروود منفی با خواص خازنی و دیگری به عنوان الکتروود مثبت با خواص باتری مانند، به صورت نامتقارن تهیه شد. این ابرخازن مونتاژ شده Ni-MOF/MXene/Gr/C ظرفیت ویژه 637 Fg-1 در 1 Ag-1، انرژی ویژه 8/22 Wh kg-1 و توان ویژه 69/0 kW kg-1 بدست آمد. و همچنین ظرفیت باقیمانده ۵۵/۲٪ ظرفیت اولیه بعد از طی ۵۰۰۰ چرخه شارژ-دشارژ در چگالی جریان 8 Ag-1 نشان دهنده پایداری و طول عمر چرخه ای بالای دستگاه مورد نظر می باشد که مناسب جهت استفاده در تجهیزات نظامی و هوا فضایی می باشد.

۵- تشکر و قدردانی

از دانشگاه پیام نور تهران و آزمایشگاه آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله بروجردی نهایت تشکر و قدردانی را دارد.

۶- تعارض منافع

نویسنده(گان) اعلام می دارند که در مورد انتشار این مقاله تضاد منافع وجود ندارد. علاوه بر این، موضوعات اخلاقی شامل سرقت ادبی، رضایت آگاهانه، سوء رفتار، جعل داده‌ها، انتشار و ارسال مجدد و مکرر توسط نویسندگان رعایت شده است.

۷- دسترسی آزاد

این نشریه دارای دسترسی باز است و اجازه اشتراک (تکثیر و بازآرایی محتوا به هر شکل) و انطباق (باز ترکیب، تغییر شکل و بازسازی بر اساس محتوا) را می دهد.

۸-منابع

- [1] Hierarchical 3D electrodes for electrochemical energy storage *Nat. Rev. Mater.*, 4 (2019), pp. 45-60
- [2].X. Zhang, Q.J. Wang, K.L. Harrison, S.A. Roberts, S.J. Harris Pressure-driven interface evolution in solid-state lithium metal batteries *Cell Rep. Phys. Sci.*, 1 (2020), p. 100012
- [3] .Zhang, F.; Xiao, F.; Dong, Z. H.; Shi, W., Synthesis of polypyrrole wrapped graphene hydrogels composites as supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta* 2013, 114, 125-132.
- [4] D. Larcher and J. M. Tarascon, *Nat. Chem.*, 2015, 7, 19–29.
- [5] K. Zhang, X. Han, Z. Hu, X. Zhang, Z. Tao and J. Chen, *Chem Soc. Rev.*, 2015, 44, 699–728.
- [6] S. Sun, D. Rao, T. Zhai, Q. Liu, H. Huang, B. Liu, H. Zhang, L. Xue and H. Xia, *Adv. Mater.*, 2020, 32, 1–11.
- [7] J. Vatamanu, Z. Hu, D. Bedrov, C. Perez and Y. Gogotsi, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4, 2829–2837.
- [8] G. Z. Chen, *Int. Mater. Rev.*, 2017, 62, 173–202.
- [9] Y. Wang, Y. Song and Y. Xia, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45, 5925–5950.
- [10] Y. Shabangoli, M. F. El-Kady, M. Nazari, E. Dadashpour, A. Noori, M. S. Rahmanifar, X. Lv, C. Zhang, R. B. Kaner and M. F. Mousavi, *Small*, 2020, 16, 1–12.
- [11] Q. Zhou, G. Li, Y. Zhang, M. Zhu, Y. Wan and Y. Shen, *Anal. Chem.*, 2016, 88, 9830–9836.
- [12] Sheberla, D., Bachman, J. C., Elias, J. S., Sun, C. J., Shao-Horn, Y., & Dinca, M. (2017). Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance. *Nature Materials*, 16(2), 220-224.
- [13] D. Sheberla, J. C. Bachman, J. S. Elias, C. J. Sun, Y. Shao-Horn and M. Dinca, *Nat. Mater.*, 2017, 16, 220–224.
- [14] P. Du, Y. Dong, C. Liu, W. Wei, D. Liu and P. Liu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2018, 518, 57–68.

- [15] Supercapacitors for Military Applications: A Review IEEE Transactions on Industrial Electronics. Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I, Book Subtitle: Characteristics, ed. by K.K. Kar (eBook ISBN:978-3-030-52359-6, Hardcover ISBN:978-3-030-52358-9)
- [16] Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li and G. Shi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 5856–5857
- [17] A. Bahaa, J. Balamurugan, N. H. Kim and J. H. Lee, *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 8620–8632.
- [18] E. Azizi, J. Arjomandi and J. Y. Lee, *Electrochim. Acta*, 2019, 298, 726–734.
- [19] K. Fic, A. Płatek, J. Piwek, J. Menzel, A. 'Slesi'nski, P. Bujewska, P. Galek and E. Fra, ckowiak, *Energy Storage Mater.*, 2019, 22, 1–14.
- [20] B. D. Ossoonon and D. B'elanger, *RSC Adv.*, 2017, 7, 27224–27234.
- [21] P. Kakvand, M. S. Rahmanifar, M. F. El-Kady, A. Pendashteh, M. A. Kiani, M. Hashami, M. Naja□, A. Abbasi, M. F. Mousavi and R. B. Kaner, *Nanotechnology*, 2016, 27, 315401.
- [22] C. P'ark'anyi, C. Boniface, J. J. Aaron and M. Maa, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1993, 49, 1715–1725.
- [23] M. S. Kumar and S. Dash, *Surf. Interfaces*, 2018, 12, 1–7.
- [24] F. Behnoudnia and H. Dehghani, *Dalton Trans.*, 2014, 43, 3471–3478.
- [25] J. Tientong, S. Garcia, C. R. Thurber and T. D. Golden, *J. Nanotechnol.*, 2014, 1 1–6.
- [26] D. Sheberla, J. C. Bachman, J. S. Elias, C. J. Sun, Y. Shao-Horn and M. Dinca, *Nat. Mater.*, 2017, 16, 220–224.
- [27] J. Yang, Z. Ma, W. Gao and M. Wei, *Chem.–Eur. J.*, 2017, 23, 631–636.
- [28] S. Gao, Y. Sui, F. Wei, J. Qi, Q. Meng, Y. Ren and Y. He, *J. Colloid Interface Sci.*, 2018, 531, 83–90.
- [29] C. Cui, J. Wang, Z. Luo, J. Wang, C. Li and Z. Li, *Electrochim. Acta*, 2018, 273, 327–334.
- [30] Y. Xu, Z. Lin, X. Huang, Y. Wang, Y. Huang and X. Duan, *Adv. Mater.*, 2013, 40, 5828.

- [31] B. Song, C. Sizemore, L. Li, X. Huang, Z. Lin, K. S. Moon and C. P. Wong, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 21789–21796.
- [32] J. P. Graham, M. A. Rauf, S. Hisaindee and M. Nawaz, *J. Mol. Struct.*, 2013, 1040, 1–8.
- [33] J. Wang, J. Li, Y. Liu, M. Wang and H. Cui, *J. Mater. Sci.*, 2021, 56, 3011–3023.
- [34] L. Bin Kong, L. Deng, X. M. Li, M. C. Liu, Y. C. Luo and L. Kang, *Mater. Res. Bull.*, 2012, 47, 1641–1647.
- [35] P. Du, Y. Dong, C. Liu, W. Wei, D. Liu and P. Liu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2018, 518, 57–68.
- [36] M. Shi, M. Cui, L. Kang, T. Li, S. Yun, J. Du, S. Xu and Y. Liu, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 427, 678–686.
- [37] Moradi, S. A. H., & Ghobadi, N. (2024). Fabrication of composite GO/NiFe₂O₄MnFe₂O₄CoFe₂O₄ anode material: Toward high performance hybrid supercapacitors. *Microscopy Research and Technique*, 87(10), 2459-2474.