

سنتز، شناسایی و بررسی خواص الکتروشیمیایی کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین/چارچوب فلز-آلی کبالت (II)

زینب انصاری اصل*، زینب نیسی، طاهره صداقت، ولی‌اله نوبخت

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۶/۲۰

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۶/۱۰

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۳/۱۸

چکیده

کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین/چارچوب فلز-آلی کبالت ($PANI/x\%Co-MOF$) به روش سنتز هیدروترمال چارچوب فلز-آلی کبالت (II) در حضور پلی-آنیلین تهیه شده از پلیمریزاسیون شیمیایی به دست آمدند. کامپوزیت‌های حاصل با استفاده از تکنیک‌های پراش اشعه‌ی ایکس پودری (PXRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز نقشه‌ای EDS عنصر کبالت بررسی شدند. الگوی پراش اشعه ایکس این ترکیبات حفظ ساختار بلوری چارچوب فلز-آلی در کنار بستر پلیمری را تایید می‌کند. نتایج آنالیز نقشه‌ای EDS پراکندگی یکنواخت عنصر کبالت در بستر پلیمر را نشان می‌دهد. خواص الکتروشیمیایی ترکیبات تهیه شده با استفاده از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و شارژ/دشارژ گالوانوستاتیک در سیستم سه الکترودی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد کامپوزیت $PANI/50\%Co-MOF$ دارای بیشترین ظرفیت ویژه، $144 F g^{-1}$ ، در دانسیته‌ی جریان $1 A g^{-1}$ درون الکترولیت KNO_3 است. کامپوزیت‌های تهیه شده به دلیل اثر سینرژیک پلی‌آنیلین و چارچوب فلز-آلی کبالت ظرفیت بیشتری نسبت به مواد اولیه‌ی خود نشان داده‌اند.

کلمات کلیدی: چارچوب فلز-آلی، کامپوزیت، پلیمر هادی، پلی‌آنیلین، خواص الکتروشیمیایی.

۱- مقدمه

چارچوب‌های فلز-آلی ($MOFs^1$) ترکیباتی شامل یون‌های فلزی یا خوشه‌های معدنی و گروه‌های آلی به عنوان اتصال دهنده می‌باشند. از اتصال واحدهای فلزی توسط گروه‌های آلی حفره‌هایی به شکل کره یا هشت‌وجهی به وجود می‌آید. این دسته از ترکیبات به دلیل تخلخل و مساحت سطح بالا، پایداری خوب در محیط‌های مختلف و تهیه‌ی ارزان، پتانسیل کاربرد در زمینه‌های مختلف از جمله فرآیندهای کاتالیزوری، انتقال و رهایش دارو و جذب انتخابی گازها را دارند [۴-۱]. در سال‌های اخیر بررسی و کاربرد چارچوب‌های فلز-آلی در زمینه‌ی تولید و ذخیره‌ی انرژی نیز توجه قابل ملاحظه‌ای را به خود معطوف کرده است. این ترکیبات به دلیل داشتن مساحت سطح بالا، چگالی پایین و اندازه حفرات مناسب می‌توانند گزینه‌ی مناسبی برای بررسی بعنوان الکترود در باتری‌های قابل شارژ و ابرخازن‌ها باشند [۷-۵]. با این حال، این ترکیبات حفره‌دار اغلب هدایت الکتریکی پایینی نشان داده که به عنوان بزرگ‌ترین نقص این ترکیبات برای دستیابی به ظرفیت بالا و عملکرد مناسب تلقی

* نویسنده مسئول: استادیار شیمی معدنی، دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده علوم، گروه شیمی، اهواز، ایران

z.ansari@scu.ac.ir
Metal-Organic Frameworks

می‌شود. امروزه ساخت و استفاده از کامپوزیت‌های این ترکیبات بعنوان روشی جهت افزایش هدایت الکتریکی نهایی در نظر گرفته می‌شود.

مواد کربنی از جمله فولرن، نانو لوله‌های کربنی و گرافن از جمله موادی هستند که به منظور ساخت کامپوزیت‌های رسانای چارچوب‌های فلز-آلی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این ترکیبات به دلیل ویژگی‌های مفید خود از جمله مساحت سطح بالا، رسانایی الکتریکی و پایداری مکانیکی به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. کامپوزیت حاصل از این ترکیبات و نانو لوله‌های کربنی و گرافن برای اهداف کاربردی مختلف از جمله حسگرها، ذخیره سازی و حذف/جداسازی استفاده شده‌اند [۱۱-۱۸]. اخیراً، علاوه بر ترکیبات کربنی از پلیمرهای رسانا نیز برای افزایش رسانایی چارچوب‌های فلز-آلی استفاده شده است [۱۴-۱۲].

پلیمرهای رسانای مزدوج، گروهی از پلیمرهای آلی هستند که اسکلت پلیمری آن‌ها از پیوندهای پای (π) مزدوج تشکیل شده است. این دسته از پلیمرها با توجه به قابلیت رسانایی الکتریکی و خواص منحصر بفرد الکتریکی و نوری توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. از جمله‌ی این پلیمرها، پلی آنیلین و پلی پیرول می‌باشند که امروزه بعنوان مهم‌ترین پلیمرهای رسانا شناخته شده‌اند. این ترکیبات به دلیل هدایت الکتریکی بالا، پایداری محیطی و سنتز آسان، حجم بیشتری از مطالعات را به خود اختصاص داده‌اند. پلی آنیلین به دلیل ویژگی‌هایی از قبیل سنتز راحت، ارزانی مونومر، داشتن حالت‌های اکسایش مختلف، رسانایی الکتریکی مناسب ($10^{-8} - 400 \text{ S m}^{-1}$)، برگشت‌پذیری اکسایشی-کاهشی و پایداری در محیط بسیار حائز اهمیت است. این ویژگی‌ها پلی آنیلین را برای کاربرد در زمینه‌های مختلف از جمله حسگرها، خازن‌های الکتروشیمیایی و حفاظت در برابر خوردگی مناسب کرده است [۱۵-۱۹]. بنابراین در این کار تحقیقاتی ابتدا پلیمر هادی پلی آنیلین به روش پلیمریزاسیون شیمیایی تهیه، سپس به محیط سنتز چارچوبی فلز-آلی کبالت در شرایط هیدروترمال افزوده شد. محصول به دست آمده با تکنیک‌های مختلف، شناسایی و در نهایت به منظور ارزیابی کارایی الکتروشیمیایی این ترکیبات از روش‌های ولتامتری چرخه-ای و شارژ/دشارژ گالوانوستاتیک استفاده شد. کامپوزیت‌های به دست آمده ظرفیت بهتری را نسبت به مواد اولیه‌ی خود نشان داده‌اند.

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

نمک کبالت (II) نیترات شش‌آبه، اتانول، دی‌متیل‌فرمامید و آمونیوم‌پرسولفات از شرکت مرک، نمک $5\text{و}3$ -بنزن‌تری-کربوکسیلیک اسید و آنیلین از شرکت سیگما آلدریج خریداری گردید. ترکیب و ساختار چارچوب فلز-آلی کبالت، پلی آنیلین و کامپوزیت‌های حاصل از آن‌ها با استفاده از تکنیک‌های پراش اشعه ایکس پودری (مدل X Pert Pro با استفاده از تابش $\text{CuK}\alpha$

دارای طول موج ۱/۵۴۱۸۴ آنگستروم) و طیف‌سنجی مادون قرمز (FT BOMEM MB102) تعیین شد. مورفولوژی کامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل‌های TESCAN MIRA3 و KYKY-EM3200 بررسی شد. آنالیز نقشه‌ای EDS عنصر کبالت با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TESCAN VEGA//XMU انجام شد. خواص الکتروشیمیایی ترکیبات با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای (CV) با سرعت‌های اسکن مختلف در محدوده‌ی پتانسیل -۰/۲ تا +۰/۸ ولت نسبت به الکتروده Ag/AgCl و همچنین اندازه‌گیری‌های شارژ/دشارژ در محدوده‌ی پتانسیل -۰/۲ تا +۰/۸ ولت و دانسیته‌های جریان ۱ آمپر بر گرم و ۲ آمپر بر گرم بررسی شد. این ارزیابی‌ها در سیستم سه الکترودی و الکترولیت ۳ مولار KNO₃ با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل Origa Master انجام شده است.

۲-۲-۲- روش‌ها

۲-۲-۲-۱- تهیه‌ی چارچوب فلز-آلی Co₃(BTC)₂.12H₂O

چارچوب فلز-آلی کبالت مطابق مرجع [۲۰] تهیه شد. ابتدا مقدار ۲/۹۱ گرم (۰/۰۱ مول) از نمک کبالت(II) نیترات شش‌آبه و ۱/۰۵ گرم (۰/۰۰۵ مول) از لیگاند ۳و۵-بنزن‌تری‌کربوکسیلیک اسید در ۶۰ میلی‌لیتر از مقادیر مساوی اتانول، دی‌متیل-فرمامید و آب حل و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. پس از آن محلول به درون اتوکلاو منتقل و به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۸۵ درجه‌ی سانتیگراد قرار داده شد. در پایان پس از سرد شدن محتویات اتوکلاو تا دمای محیط، بلورهای تشکیل شده جداسازی و چندین مرتبه با آب و اتانول شستشو داده شد. محصول به دست آمده در آن با دمای ۶۰ درجه‌ی سانتیگراد خشک و در دسیکاتور خلاء نگهداری گردید.

۲-۲-۲-۲- تهیه‌ی پلی‌آنیلین (PANI)

به منظور تهیه‌ی پلی‌آنیلین، ۴/۵ میلی‌لیتر مونومر آنیلین در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۲۵ میلی‌لیتر محلول آبی سولفوریک اسید ۲ مولار به مدت دو ساعت در حمام یخ با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. در مرحله‌ی بعد ۵۰ میلی‌لیتر از محلول آبی آمونیوم‌پرسولفات ۰/۸ مولار توسط بورت طی مدت زمان یک ساعت و با همزدن به محلول اضافه شد. پلیمریزاسیون به مدت چهار ساعت در حمام یخ و با همزدن مداوم انجام شد. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق ثابت نگه داشته شد. در نهایت محصول به دست آمده سانتیفریوژ و چندین مرتبه با آب مقطر و اتانول شستشو داده شد. پلیمر به دست آمده به مدت ۱۲ ساعت در آن با دمای ۵۰ درجه‌ی سانتیگراد خشک گردید [۲۱].

۲-۲-۲-۳- تهیه‌ی کامپوزیت‌های PANI/x% Co-MOF

کامپوزیت‌های PANI/x% Co-MOF به روش سنتز هیدروترمال چارچوب فلز-آلی کبالت(II) در حضور پلیمر هادی پلی‌آنیلین تهیه شدند. از آنجاییکه روش کار برای تمام کامپوزیت‌ها یکسان است؛ در ادامه فقط به روش تهیه‌ی کامپوزیت PANI/80%

Co-MOF پرداخته شده است. به منظور تهیه کامپوزیت PANI/80% Co-MOF، ابتدا ۰/۴۲ گرم از لیگاند ۱ و ۵-بنزن-تری‌کربوکسیلیک اسید و ۱/۱۷ گرم از نمک کبالت (II) نیترات شش‌آبه در ۱۲ میلی‌لیتر از مخلوط سه جزئی دی‌متیل‌فرمامید، اتانول و آب با نسبت‌های حجمی ۱:۱:۱ حل شد (محلول الف). سپس ۰/۱ گرم پلی‌آنیلین به ۱۲ میلی‌لیتر از مخلوط سه جزئی دی‌متیل‌فرمامید، اتانول و آب اضافه و به مدت یک ساعت تحت تابش‌دهی فراصوت قرار داده شد (محلول ب). در ادامه محلول الف به محلول ب اضافه و به مدت یک ساعت در حمام فراصوت تابش‌دهی شد. در مرحله‌ی بعد مخلوط واکنش به درون اتوکلاو منتقل و به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۸۵ درجه‌ی سانتیگراد قرار داده شد. پس از سرد شدن مخلوط واکنش تا دمای محیط، محصول نهایی به کمک سانتریفیوژ جداسازی و با آب و اتانول شستشو داده شد. کامپوزیت‌های با نسبت‌های ۵۰:۵۰ پلی‌آنیلین به Co-MOF (PANI/50% Co-MOF) و ۸۰:۲۰ پلی‌آنیلین به Co-MOF (PANI/20% Co-MOF) تهیه شدند.

۲-۴-۲- آماده‌سازی الکترودها

برای تهیه الکترودها مخلوطی از ترکیبات تهیه شده، کربن سیاه و سوسپانسیون ۱۰ درصد پلی‌وینیلیدن‌فلوراید (PVDF) در N-متیل-۲-پیرولیدون (NMP) به نسبت وزنی ۵:۱۵:۸۰ آماده شد. با افزودن مقدار کمی آب مقطر، دوغابی حاصل و بر روی بستر استیل ضد زنگ خمیرمالی و به مدت دو ساعت در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتیگراد قرار داده تا خشک شود. لازم به ذکر است که الکترودها قبل از انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی به مدت ۳۰ دقیقه در محلول الکترولیت خیسانده شده و تمامی آزمون‌ها در شرایط دمای آزمایشگاهی و فشار جوی انجام شده‌اند. از الکترودها نقره/نقره کلرید (Ag/AgCl) و تیغه‌ی پلاتین نیز به عنوان الکتروده مرجع و الکتروده مقابل استفاده شد. تمام تست‌های الکتروشیمیایی در الکترولیت آبی KNO₃ با مولاریته‌ی ۳/۰ انجام گرفت. ظرفیت ویژه را می‌توان با استفاده از نمودارهای سیکلوولتامتری (CV) مطابق رابطه‌ی زیر تعیین کرد [۲۲ و ۲۳]:

$$C_g = \left(\int IdV \right) / (mVv)$$

که در این رابطه I جریان (آمپر)، V محدوده‌ی پتانسیل (ولت)، v سرعت اسکن پتانسیل (میلی‌ولت بر ثانیه) و m جرم ماده فعال الکتروده (گرم) می‌باشد. همچنین می‌توان ظرفیت ویژه را بر اساس منحنی‌های شارژ/دشارژ با استفاده از معادله‌ی زیر تعیین کرد [۲۴-۲۶]:

$$C_m = I\Delta t / m\Delta V$$

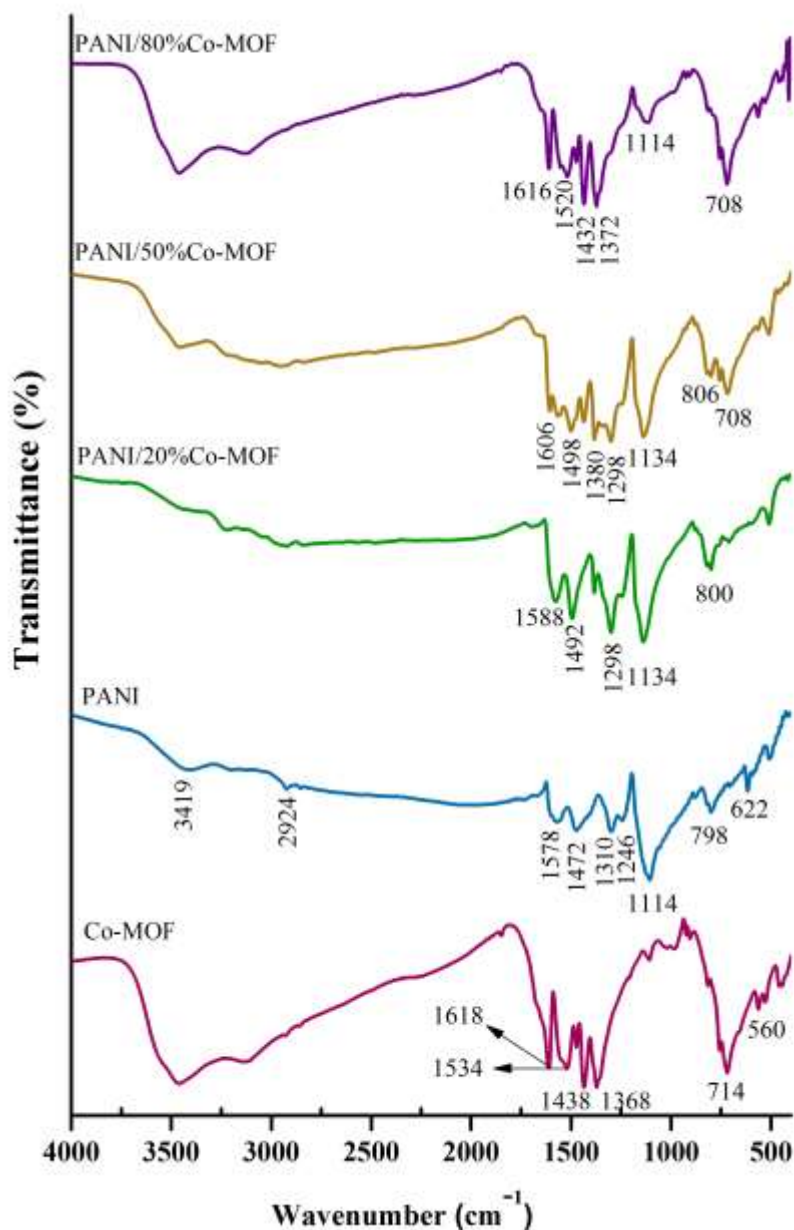
که I جریان (آمپر)، Δt زمان دشارژ (ثانیه)، m جرم ماده فعال الکتروده (گرم) و ΔV محدوده‌ی پتانسیل (ولت) می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

کامپوزیت‌های Co-MOF/x% PANI با استفاده از اضافه کردن پلی‌آنیلین به محیط تهیه‌ی Co-MOF به دست آمدند. پلیمر تهیه شده با استفاده از امواج فراصوت در محیط واکنش پخش شده که می‌تواند بعنوان محیطی برای تشکیل چارچوب فلز-آلی عمل کند. به منظور شناسایی ساختار شیمیایی و مورفولوژی ترکیبات تهیه شده از روش‌های FT-IR، PXRD، SEM و آنالیز نقشه‌ای EDS عنصر کبالت استفاده شد. علاوه بر این، با استفاده از روش‌های معمول ولتامتری چرخه‌ای و شارژ/دشارژ، خواص الکتروشیمیایی آن‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۱- بررسی طیف‌های مادون قرمز (FT-IR)

طیف‌های مادون قرمز ترکیبات تهیه شده در شکل ۱ نشان داده شده است. نوارهای جذبی ظاهر شده در ۵۶۰ و ۷۱۵ بر سانتی-متر در طیف مادون قرمز چارچوب فلز-آلی به ترتیب به ارتعاش‌های کششی پیوندهای C-O و C-H نسبت داده می‌شوند. نوار جذبی موجود در ۱۶۱۸ بر سانتی-متر به ارتعاشات گروه کربونیل (CO) لیگاند بنزن تری کربوکسیلات نسبت داده می‌شود. این نوار در طیف بنزن تری کربوکسیلیک اسید در ۱۷۱۵ بر سانتی-متر ظاهر می‌شود که به دلیل دپروتونه و کوئوردینه شدن به یون Co^{2+} در چارچوب فلز-آلی به فرکانس پایین‌تر (۱۶۱۸ بر سانتی-متر) منتقل شده است. نوارهای ظاهر شده در ۱۳۶۸ و ۱۴۳۸ بر سانتی-متر مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نوار موجود در ۱۵۳۴ بر سانتی-متر مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن گروه‌های کربوکسیلات بنزن تری کربوکسیلات می‌باشد. جذب در ناحیه‌ی ۱۱۰۷ و ۹۲۵ بر سانتی-متر مربوط به ارتعاشات کششی (C-N) و (N-CHO) است که نشان‌دهنده‌ی کوئوردینه شدن دی‌متیل‌فرمامید به یون Co^{2+} است. نوار موجود در ناحیه‌ی ۳۴۵۳ بر سانتی-متر مربوط به ارتعاش کششی گروه OH مولکول‌های آب و اتانول موجود در چارچوب Co-MOF می‌باشد [۲۷-۲۹]. در طیف مادون قرمز پلی‌آنیلین نوار موجود در ۳۴۱۹ بر سانتی-متر مربوط به ارتعاشات کششی NH و جذب ۲۹۲۴ بر سانتی-متر مربوط به ارتعاشات کششی CH حلقه آروماتیک می‌باشد. ارتعاشات کششی حلقه‌های کینوئیدی و بنزوئیدی به ترتیب در نواحی ۱۵۷۸ و ۱۴۷۲ بر سانتی-متر ظاهر شده‌اند. نوارهای موجود در ۱۳۱۰ و ۱۱۱۴ بر سانتی-متر به ترتیب به ارتعاش خمشی NH حلقه‌ی بنزوئیدی و ارتعاشات خمشی CH نسبت داده می‌شوند [۲۳ و ۳۰]. مشاهده‌ی نوارهای بارز Co-MOF و PANI در طیف مادون قرمز کامپوزیت‌ها تایید کننده‌ی وجود این ترکیبات در محصول نهایی است.

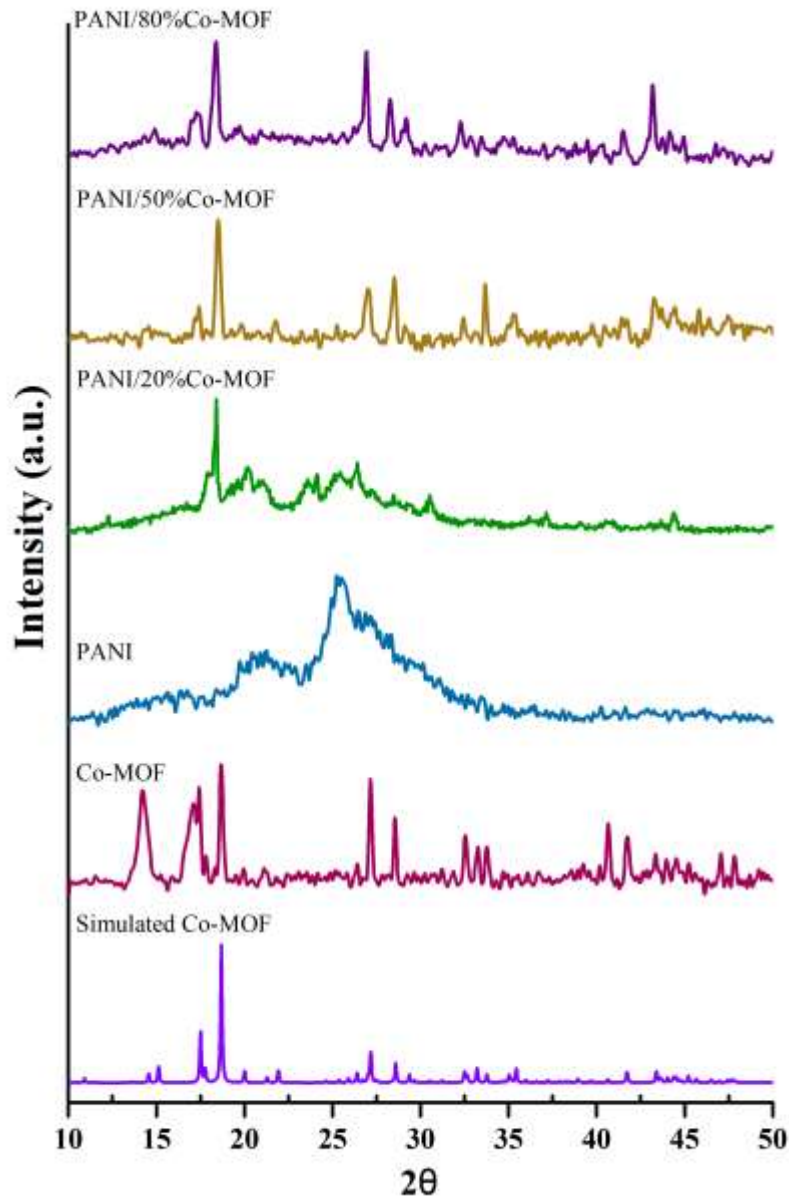


شکل ۱- طیف مادون قرمز چارچوب فلز-آلی کبات، پلی‌آنیلین و کامپوزیت‌های آن‌ها

۳-۲- بررسی طیف‌های پراش اشعه ایکس پودری (PXRD)

شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس ترکیبات تهیه شده و چارچوب فلز-آلی کبات گزارش شده را نشان می‌دهد. الگوی پراش اشعه ایکس چارچوب فلز-آلی کبات مشابه با الگوهای گزارش شده برای این ترکیب، شامل چهارده پیک اصلی است که در جدول ۱ داده شده‌اند. در این جدول صفحات بلوری مربوط به هر پیک نیز تعیین شده است [۳۱ و ۳۲]. پلی‌آنیلین به دلیل داشتن ساختار آمورف، در الگوی پراش اشعه ایکس خود پیک‌های پهنی در نواحی $2\theta = 20/7$ و $2\theta = 25/41$ نشان داده است [۲۱ و ۳۳]. همانگونه که از الگوهای پراش اشعه ایکس کامپوزیت‌ها می‌توان مشاهده کرد در این الگوها پیک‌های شاخص چارچوب

فلز-آلی کبالت به خوبی قابل رویت هستند؛ با این تفاوت که به دلیل بستر پلیمری آمورف نسبت به چارچوبی فلز-آلی خالص تا حدودی پهن تر شده‌اند. علاوه بر این، با افزایش درصد MOF در ساختار کامپوزیت حاصل از ۲۰ درصد به ۸۰ درصد، شدت پیک‌های مربوط به Co-MOF قوی تر شده است که نشان از افزایش بارگذاری MOF در بستر پلیمری PANI دارد.



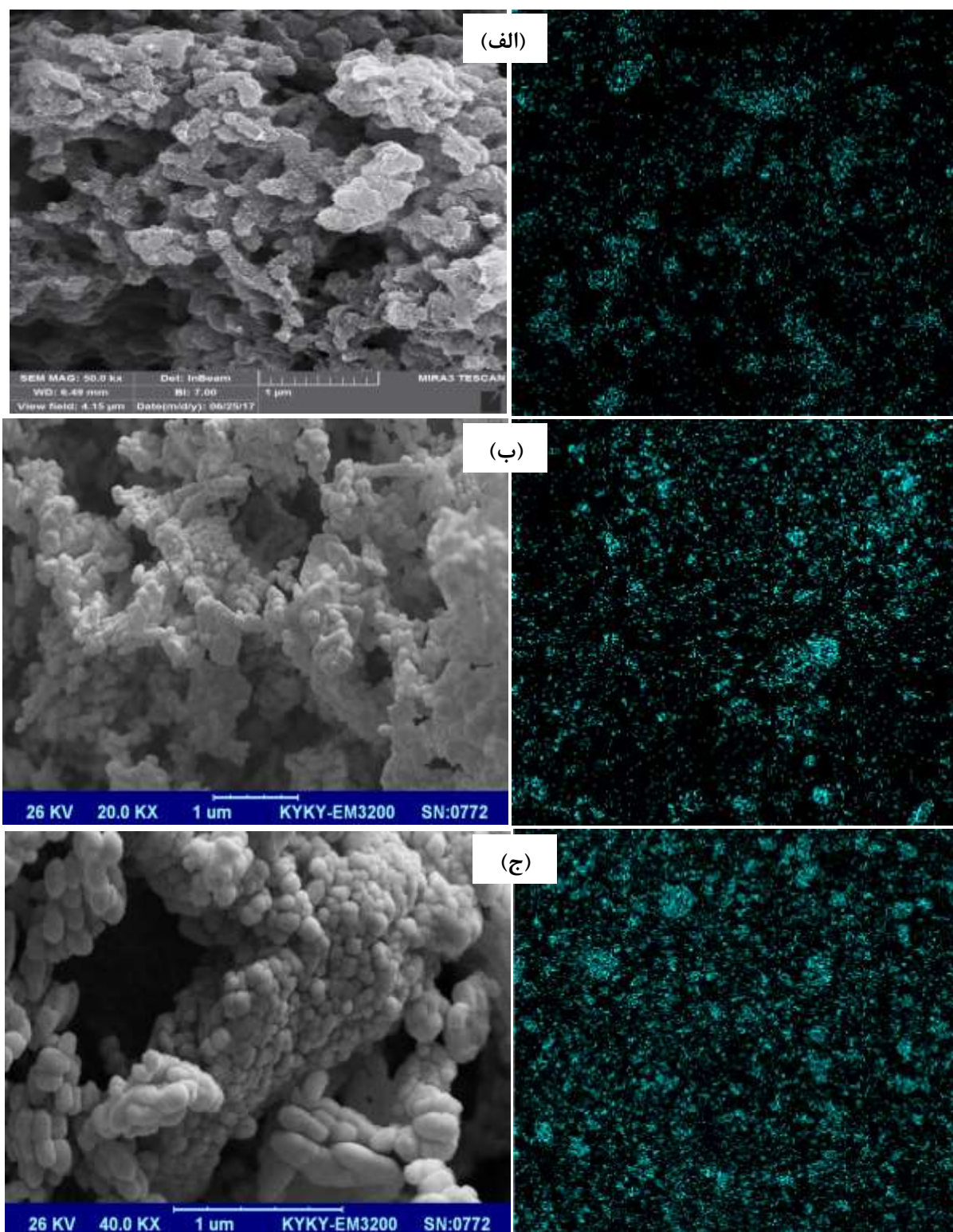
شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس چارچوب فلز-آلی کبالت، پلی‌آنیلین و کامپوزیت‌های آن‌ها

جدول ۱ پیک‌های مشخصه‌ی چارچوب فلز-آلی کبالت (II) شامل اتصال دهنده‌ی تری‌میسیک اسید

Θ	(hkl)	Θ	(hkl)
۱۴/۲۲	(۱۱۱)	۳۳/۲۰	(۳۳۱)
۱۷/۴۱	(۲۲۰)	۳۳/۷۷	(۶۲۱)
۱۸/۶۳	(۱۱۱)	۳۴/۷۶	(۴۴۱)
۲۷/۰۹	(۲۰۲)	۳۵/۵۱	(۴۴۰)
۲۸/۴۹	(۳۱۲)	۴۱/۷۳	(۴۴۱)
۲۹/۶۵	(۰۰۲)	۴۳/۲۹	(۱۱۳)
۳۲/۴۴	(۰۲۲)	۴۴/۴۵	(۷۳۰)

۳-۳- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز نقشه‌ای EDS عنصر کبالت

تصاویر SEM کامپوزیت‌های سنتز شده در شکل ۳ آورده شده است. کامپوزیت PANI/20% Co-MOF به دلیل مقدار بیشتر پلی‌آنیلین برخلاف کامپوزیت‌های PANI/50% Co-MOF و PANI/80% Co-MOF که ساختار کروی تجمع یافته دارند، ساختاری شبکه‌ای را نشان داده است. مطابق این تصاویر کامپوزیت‌های تهیه شده ساختار بسیار متخلخلی دارند که می‌توان از آن‌ها در اهداف مختلف از جمله ظرفیت بالای ذخیره‌ی بار در ابرخازن‌ها، انتقال دارو و جذب ترکیبات مختلف استفاده کرد. پراکندگی یکنواخت عنصر کبالت در ساختار کامپوزیت‌ها با استفاده از تکنیک آنالیز نقشه‌ای EDS تایید شده است.



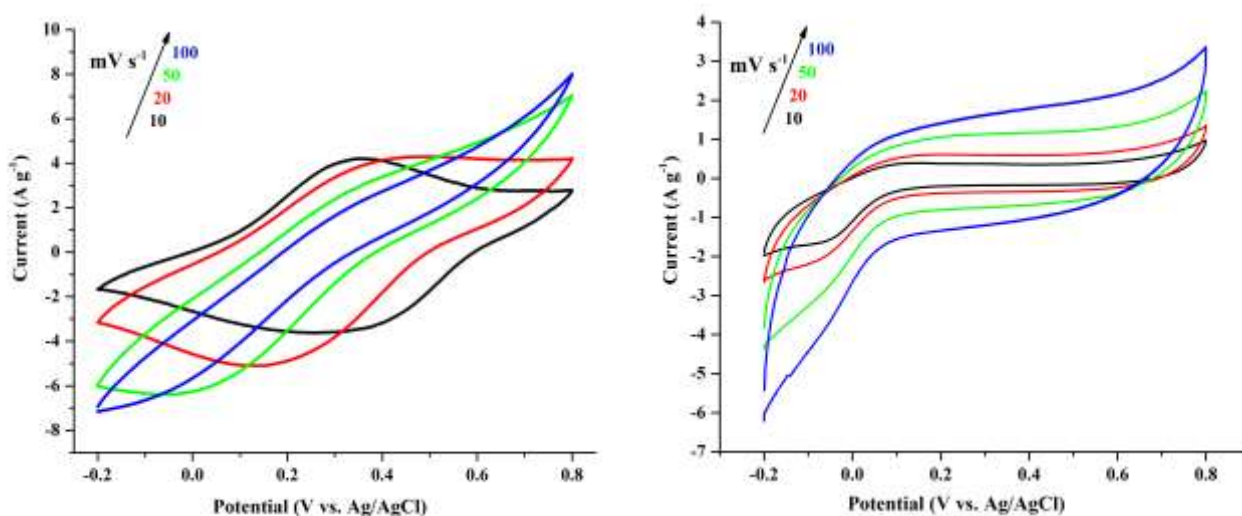
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی و آنالیز نقشه‌های EDS عنصر کبالت (الف) PANI/20% Co-MOF، (ب) PANI/50% Co-MOF و (ج)

PANI/80% Co-MOF

۳-۴- بررسی خواص الکتروشیمیایی

۳-۴-۱- ولتامتری چرخه‌ای

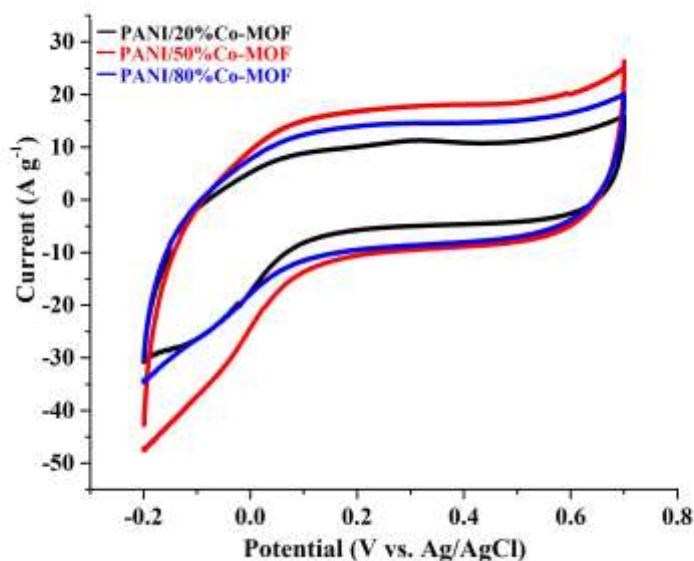
به منظور بررسی خواص الکتروشیمیایی کامپوزیت‌های PANI/x%Co-MOF بعنوان الکتروود در ابزار ذخیره‌ی انرژی از جمله خازن‌ها از روش ولتامتری چرخه‌ای استفاده شده است. شکل ۴ ولتاموگرام‌های پلی‌آنیلین و چارچوب فلز-آلی کبالت در سرعت‌های اسکن مختلف را نشان می‌دهد. شکل منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای مربوط به چارچوب فلز-آلی کبالت مشابه بسیاری از چارچوب‌های فلز-آلی گزارش شده، در سرعت اسکن کم نسبت به شکل مستطیلی خازن‌های EDLC متفاوت و دارای پیک‌های اکسایش-کاهش است که تایید کننده‌ی خاصیت فاراده‌ای این ترکیبات می‌باشد [۳۶-۳۴]. علاوه بر این، پیک‌های ردوکس بسیار ضعیف در منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای چارچوب فلز-آلی کبالت و پلی‌آنیلین نشان‌دهنده‌ی ویژگی شبه‌خازنی این ترکیبات می‌باشد. عدم وجود پیک‌های ردوکس در سرعت‌های اسکن بالا را می‌توان به افزایش مقاومت این ترکیبات نسبت داد. در سرعت‌های اسکن بسیار بالا (معمولاً بیش از ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه) کافی نبودن زمان برای انتقال یونی، دوپه و دوپه‌زدایی یونی درون کامپوزیت را محدود کرده و منجر به افزایش سریع مقاومت در برابر انتقال بار می‌شود [۳۷].



شکل ۴- ولتاموگرام‌های حلقوی الف) پلی‌آنیلین و ب) چارچوب فلز-آلی کبالت؛ سرعت‌های اسکن مختلف در محدوده‌ی پتانسیل -0.2 تا $+0.8$ ولت با

استفاده از الکترولیت KNO_3 (3M).

شکل ۵ ولتاموگرام حلقوی کامپوزیت‌های تهیه شده در سرعت اسکن ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش درصد Co-MOF در ساختار کامپوزیت از ۲۰ درصد به ۵۰ درصد، به دلیل افزایش مساحت سطح الکتروود، ظرفیت الکتروود افزایش یافته است. با اینحال با افزایش بیشتر چارچوب فلز-آلی کبالت به ۸۰ درصد، کاهش مقدار پلیمر هادی تاثیر بیشتری داشته و منجر به کاهش ظرفیت نهایی الکتروود شده است. بنابراین مطابق نتایج فوق، کامپوزیت PANI/50%Co-MOF بهترین ظرفیت را نشان داده است که با بررسی‌های شارژ-دشارژ نیز تایید شده است.



شکل ۵- ولتاموگرام حلقوی کامپوزیت‌های PANI/x%Co-MOF در سرعت اسکن ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه، محدوده‌ی پتانسیل ۰/۲- تا ۰/۸+ ولت و در الکترولیت (3M) KNO₃.

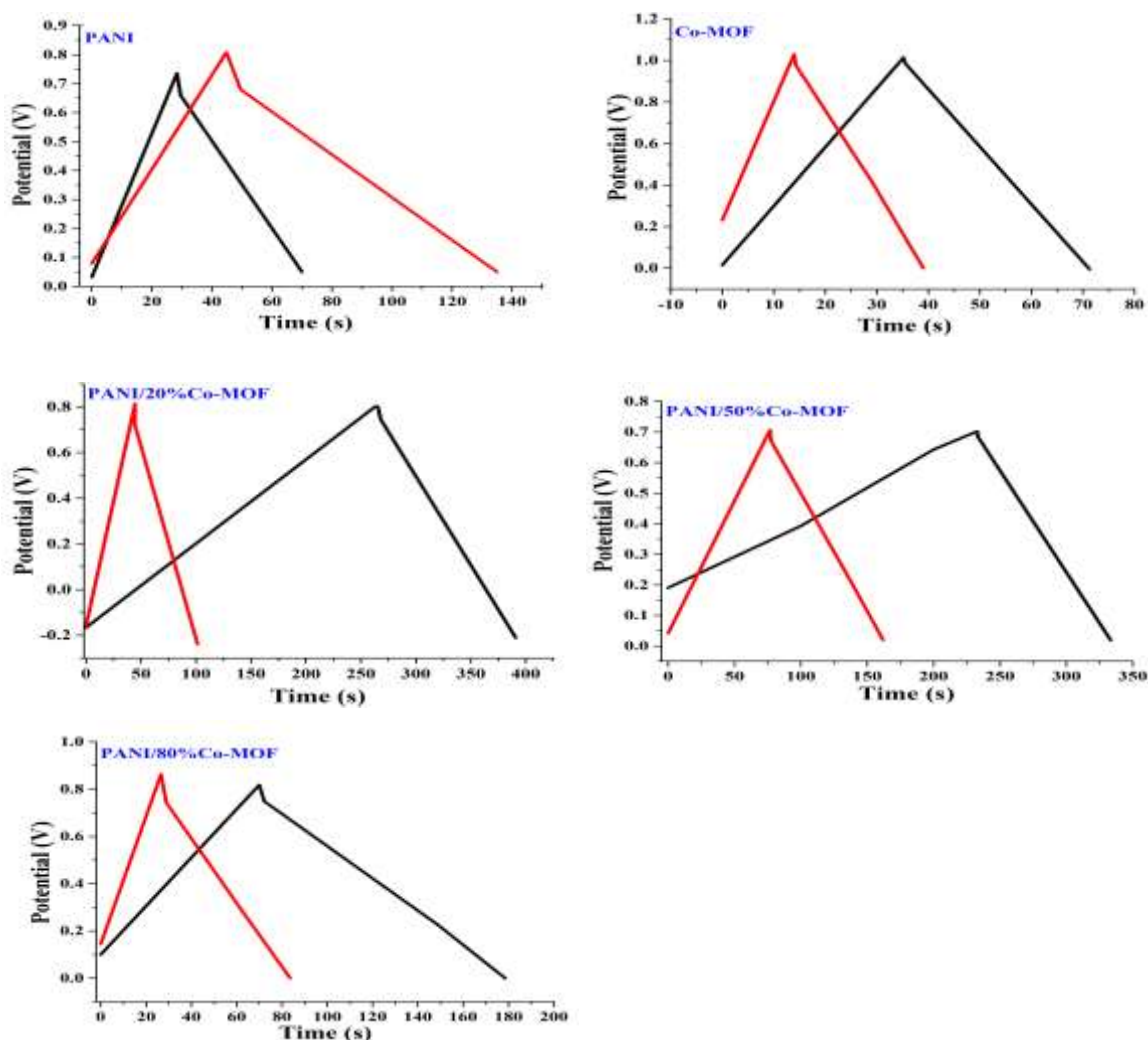
۳-۴-۲- شارژ/دشارژ

بررسی ویژگی شارژ-دشارژ گالوانواستاتیک روشی مناسب برای ارزیابی ظرفیت الکتروشیمیایی مواد مختلف است. رفتار شارژ/دشارژ الکتروودهای پلی‌آنیلین، چارچوب فلز-آلی کبالت و کامپوزیت‌های حاصل از آن‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است. بررسی رفتار شارژ/دشارژ در دانسیته‌های جریان ۱ آمپر بر گرم و ۲ آمپر بر گرم در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۲- تا ۰/۸+ ولت نسبت به الکتروود Ag/AgCl انجام شد. تمام منحنی‌های شارژ/دشارژ شکل مثلثی نسبتاً متقارنی را نشان می‌دهند که برگشت-پذیری فرایند شارژ/دشارژ ماده فعال را تایید می‌کند [۳۸ و ۳۹].

در برخی از منحنی‌های شارژ/دشارژ هنگامیکه پتانسیل معکوس می‌شود، مقاومت کلی سل افزایش یافته و افت اهمی^۱ اولیه بزرگی در طول فرایند دشارژ ایجاد می‌شود. بزرگ بودن مقدار افت اهمی نشان‌دهنده‌ی مقاومت داخلی بیشتر مواد الکتروود

^۱ Ohmic Drop

(عدم دارا بودن خاصیت برگشت‌پذیری و ویژگی‌های خازنی) است. مطابق نتایج به دست آمده افت اهمی کامپوزیت‌ها نسبت به پلی‌آنیلین کمتر شده است که نشان دهنده‌ی مقاومت درونی کمتر کامپوزیت‌ها در مقایسه با پلیمر اولیه می‌باشد. مقاومت درونی کم در وسایل ذخیره‌ی انرژی از اهمیت بالایی برخوردار است؛ زیرا در طول فرایند شارژ/دشارژ انرژی کمتری به فرم ناخواسته‌ی حرارت تولید خواهد شد [۴۰]. پارامترهای مختلفی از جمله: ظرفیت، توان و انرژی ویژه را می‌توان از منحنی‌های شارژ/دشارژ به دست آورد [۲۳]. تحت شرایط بررسی یکسان، ظرفیت ویژه‌ی چارچوب فلز-آلی کبالت، پلی‌آنیلین و کامپوزیت‌های PANI/20%Co-MOF، PANI/50%Co-MOF و PANI/80%Co-MOF به ترتیب ۳۵، ۱۱۲، ۱۲۰، ۱۴۴ و ۱۳۲ فاراد بر گرم محاسبه شد. به طور کلی الکتروود کامپوزیت‌ها به دلیل اثر سینرژیک بین پلیمر و چارچوب فلز-آلی ظرفیت ویژه‌ی بهتری نسبت به اجزاء خالص نشان داده‌اند.



شکل ۶- منحنی شارژ/دشارژ گالوانواستاتیک چارچوب فلز-آلی کبالت (Co-MOF)، پلی‌آنیلین (PANI)، PANI/20%Co-MOF، PANI/50%Co-MOF و PANI/80%Co-MOF در دانسیته‌های جریان ۱ آمپر بر گرم (منحنی‌های سیاه) و ۲ آمپر بر گرم (منحنی‌های قرمز) و محدوده‌ی پتانسیل -0.2 تا $+0.8$ ولت در الکترولیت $3M$ KNO_3 .

۵- نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی کامپوزیت‌های PANI/x%Co-MOF با روش ساده‌ی تهیه‌ی هیدروترمال چارچوب فلز-آلی کبالت در حضور پلی‌آنیلین به دست آمدند. چارچوب فلز-آلی کبالت به طور یکسان در بستر پلیمر پراکنده شده است. نتایج الکتروشیمیایی نشان داد ترکیبات به دست آمده دارای ظرفیت ویژه‌ی مناسبی در محدوده‌ی ۱۴۴-۱۲۰ فاراد بر گرم می‌باشند که نسبت به چارچوب فلز-آلی کبالت کارایی بهتری نشان داده و دارای پتانسیل مناسب جهت کاربرد به عنوان الکتروود در ابرخازن‌ها می‌باشند. کامپوزیت PANI/50%Co-MOF بهترین ظرفیت، ۱۴۴ فاراد بر گرم، را نشان داده است. این ترکیبات به دلیل رسانایی و تخلخل بالا گزینه‌های مناسبی برای کاربرد در ذخیره‌ی انرژی و زمینه‌های بیولوژیکی از جمله انتقال دارو، مهندسی بافت و کشت سلول می‌باشند.

۶- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه شهید چمران اهواز صمیمانه تشکر می‌نمایند.

۷- مراجع

- [1] L. Zhu, X-Q. Liu, H-L. Jiang, L-B. Sun, *Chemical Reviews*, **117** (2017) 8129.
- [2] X. Chen, R. Tong, Z. Shi, B. Yang, H. Liu, S. Ding, X. Wang, Q. Lei, J. Wu, W. Fang, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10** (2018) 2328.
- [3] Y. Li, R.T. Yang, *Langmuir*, **23** (2007) 12937.
- [۴] انبیاء، منصور؛ فریادرس، مجتبی؛ غفاری نژاد، علی، *مجله شیمی کاربردی*، شماره ۳۰ (۱۳۹۳) ص ۷۹.
- [5] D. Sheberla, J. C. Bachman, J. S. Elias, C-J. Sun, Y. Shao-Horn, M. Dinca, *Nature Materials*, **16** (2017) 220.
- [6] G. Xu, P. Nie, H. Dou, B. Ding, L. Li, X. Zhang, *Materials Today*, **20** (2017) 191.
- [7] K. M. Choi, H. M. Jeong, J. H. Park, Y-B. Zhang, J. K. Kang, O. M. Yaghi, *ACS Nano*, **8** (2014) 7451.
- [8] P. Wen, P. Gong, J. Sun, J. Wang, S. Yang, *Journal of Materials Chemistry A*, **3** (2015) 13874.
- [9] L. Wan, E. Shamsaei, C. D. Easton, D. Yu, Y. Yan, Y. Liang, X. Chen, Z. Abbasi, A. Akbari, X. Zhang, H. Wang, *Carbon*, **121** (2017) 330.
- [10] C. Qu, L. Zhang, W. Meng, Z. Liang, B. Zhu, D. Dang, S. Dai, B. Zhao, H. Tabassum, S. Gao, H. Zhang, W. Guo, R. Zhao, X. Huang, M. Liu, R. Zou, *Journal of Materials Chemistry A*, **6** (2018) 4003.
- [11] X. Xu, W. Shi, P. Li, S. Ye, C. Ye, H. Ye, T. Lu, A. Zheng, J. Zhu, L. Xu, M. Zhong, X. Cao, *Chemistry of Materials*, **29** (2017) 6058.
- [12] S. Nan, G. Yong, Z. Yun, Y. Yan, Y. Lin, M. Jin, C. Fan, Q. J. Xu, H. Yun, *Journal of Power Sources*, **316** (2016) 176.

- [13] S. B. Aliev, D. G. Samsonenko, E. A. Maksimovskiy, E. O. Fedorovskaya, S. A. Sapchenko, V. P. Fedin, *New Journal of Chemistry*, **40** (2016) 5306.
- [14] L. Wang, X. Feng, L. Ren, Q. Piao, J. Zhong, Y. Wang, H. Li, Y. Chen, B. Wang, *Journal of the American Chemical Society*, **137** (2015) 4920.
- [15] عبدی، سارا؛ نصیری، مسعود؛ حسن خانی، محمد، مجله شیمی کاربردی، شماره ۳۳ (۱۳۹۳) ص ۶۵
- [16] A. Ramanavicius, A. Ramanaviciene, A. Malinauskas, *Electrochimica Acta*, **51** (2006) 6025.
- [17] شبانی نوش آبادی، مهدی؛ کریمیان طاهری، فاطمه؛ جعفری، یاسر، مجله شیمی کاربردی، شماره ۴۰ (۱۳۹۵) ص ۳۳.
- [18] S. A. Ansari, H. Fouad, S.G. Ansari, M. Palashuddin, M. Hwan Cho, *Journal of Colloid and Interface Science*, **504** (2017) 276.
- [19] S. Liu, Y. Ma, M. Cui, X. Luo, *Sensor and Actuator B: Chemical*, **255** (2018) 2568.
- [20] T. Haiyan, L. Cheng, Y. Yunfan, W. Jinping, *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, **30** (2015) 71.
- [21] S. Nan Guo, Y. Zhu, Y. Yun Yan, Y. Lin Min, J. Chen Fan, Q. Jie Xu, H. Yun, *Journal of Power Sources*, **316** (2016) 176.
- [22] X. Feng, N. Chen, J. Zhou, Y. Li, Z. Huang, L. Zhang, Y. Ma, L. Wang, X. Yan, *New Journal of Chemistry*, **39** (2015) 2261.
- [23] S. Giri, D. Ghosh, C. Kumar Das, *Advanced Functional Materials*, **24** (2014) 1312.
- [24] S-Y. Lee, J-I. Kim, S-J. Park, *Energy*, **78** (2014) 298.
- [25] V. Hoa Nguyena, J-J. Shima, *Synthetic Metals*, **207** (2015) 110.
- [26] C. Pan, H. Gu, L. Dong, *Journal of Power Sources*, **303** (2016) 175.
- [27] K. Huang, Y. Xu, L. Wang, D. Wu, *RSC Advances*, **5** (2015) 32795.
- [28] Y. Wu, X. Song, S. Li, J. Zhang, X. Yang, P. Shen, L. Gao, R. Wei, J. Zhang, G. Xiao, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **58** (2018) 296.
- [29] C. Li, X. Lou, M. Shen, X. Hu, Z. Guo, Y. Wang, B. Hu, Q. Chen, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8** (2016) 15352.
- [30] H. Zhang, Y. Dai, H. Zhang, W. Wang, Q. Huang, Y. Chen, L. Pu, *International Journal of Electrochemistry Science*, **11** (2016) 6279.
- [31] N. Yang, H. Song, X. Wan, X. Fan, Y. Su, Y. Lv Y, *Analyst*, **140** (2015) 2656.
- [32] S. Shamaei, A.R. Abbasi, N. Noori, E. Rafiee, A. Azadbakht, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **431** (2013) 66.
- [33] S. Giri, D. Ghosh, C. Kumar Das, *Advanced Functional Materials*, **24** (2014) 1312.
- [34] E. Hee Jo, H. Dong Jang, H. Chang, S. Kyung Kim, J-H. Choi, C. Min Lee, *ChemSusChem*, **10** (2017) 2210.
- [35] H-P. Conga, X-C. Rena, P. Wang, S-H. Yu, *Energy & Environmental Science*, **6** (2013) 1185.

- [36] S. Dhibar, S. Sahoo, C. K. Das, R. Singh, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **24** (2013) 576.
- [37] S. Yu, D. Liu, S. Zhao, B. Bao, C. Jin, W. Huang, H. Chen, Z. Shen, *RSC Advances*, **5** (2015) 30943.
- [38] M-H. Bai, T-Y. Liu, F. Luan, Y. Li, X-X. Liu, *Journal of Materials Chemistry A*, **2** (2014) 10882.
- [39] G. Han, Y. Liu, L. Zhang, E. Kan, S. Zhang, J. Tang, W. Tang, *Scientific Reports*, **4** (2014) 4824.
- [40] P. R. Deshmukh, R. N. Bulakhe, S. N. Pusawale, S. D. Sartale, C. D. Lokhande, *RSC Advances*, **5** (2015) 28687.

