

ساخت نانوکامپوزیت چهارچوب آلای- فلزی بر پایه Cu / گرافن و بررسی رفتار ابرخازنی آن

مرضیه آزادفلاح^۱، آرمان صدقی^{۱*}، هادی حسینی^۲

^۱ گروه مهندسی مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین

^۲ گروه شیمی دانشگاه صنعتی شریف

* sedghi@eng.ikiu.ac.ir

چکیده:

هدایت بالا و سطح بالای قابل دسترسی به الکترولیت از پیش‌نیازهای اصلی مواد فعال مورد استفاده در ابرخازن‌ها برای دستیابی به کارایی الکتروشیمیایی بالاست. در سال‌های اخیر، چهارچوب‌های آلای-فلزی به دلیل سطح ویژه بالا و مناسب بودن اندازه تخلخل به عنوان مواد الکترودی در ابرخازن‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. با این حال استفاده از چهارچوب‌های آلای-فلزی به‌تنهایی در ابرخازن‌ها، بدلیل هدایت الکتریکی ضعیف، پایداری ناکافی و خواص مکانیکی پایین، اثر ظرفیت بالا و کارایی مناسب را خنثی می‌کند. در مقاله حاضر به روش سنتز هیدروترمال، چهارچوب‌های آلای-فلزی بر پایه مس تهیه شد و برای ارتقای هدایت این مواد، گرافن درحین سنتز افزوده شد. جهت بررسی ساختاری نانوکامپوزیت حاصله، از آنالیزهای XRD, FTIR و FESEM استفاده شد. برای بررسی رفتار ابرخازنی، آزمون‌های الکتروشیمیایی و ولتامتری چرخه‌ای و امپدانس الکتروشیمیایی و رفتار تکرارپذیری انجام شد. نمونه چهارچوب آلای-فلزی بر پایه مس دارای ظرفیت ویژه ۳۷۲ فاراد بر گرم بود، در حالی که کامپوزیت آن با گرافن دارای ظرفیت ۵۷۰ فاراد بر گرم بود. در این کامپوزیت‌ها، گرافن افزایش هدایت الکترودها، در دسترس‌پذیری بیشتر تخلخل‌ها و ذخیره بار را از طریق مکانیزم غیر فارادایی فراهم می‌آورد و چهارچوب‌های آلای-فلزی نیز با میزان تخلخل بالا، قابلیت تنظیم تخلخل و افزایش ظرفیت کل ذخیره بار را از طریق مکانیزم فارادایی فراهم می‌کند.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۰ آذر ۱۳۹۷

پذیرش: ۳۰ تیر ۱۳۹۸

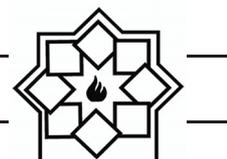
کلید واژه:

ابرخازن، نانوکامپوزیت،
چهارچوب‌های آلای-فلزی، گرافن

۱- مقدمه

روزافزون و ضروری به منابع انرژی زیست سازگار با توان بالا به‌خوبی احساس می‌شود. در این راستا، ابرخازن‌ها به دلیل خصوصیتی همچون تأمین پالسی توان، طول عمر چرخه‌ای بلند (بیشتر از ۱۰۰۰۰۰ چرخه)، اصول ساده و دینامیک سریع پخش بار الکتریکی، مورد توجه بسیاری واقع شده‌اند [۱-۳].

با گرم شدن زمین و محدودیت در منابع سوخت‌های فسیلی، جهان مستمراً به سمت استفاده از انرژی‌های جایگزین و پاک سوق داده شده است. با رشد سریع بازار در زمینه‌ی دستگاه‌های الکترونیکی قابل حمل و خودروهای الکتریکی هیبریدی، نیاز



در سال‌های اخیر، ساختار خازن‌ها توسعه یافته و ظرفیت خازنی آن‌ها به صدها یا هزاران فاراد رسیده است. این نسل از خازن‌ها به‌طور معمول به‌عنوان ابرخازن‌ها شناخته شده و برای اولین بار با استفاده از مواد کربنی با سطح ویژه‌ی بالا ساخته شدند. ظرفیت خازنی در این سیستم‌ها به‌منظور توازن بار در ماده‌ی کربنی با مکانیزم ذخیره بار در لایه دوگانه‌ی الکتریکی (در سطح مشترک محلول الکترولیت و کربن) حاصل می‌شود [۱۴]. ظرفیت خازنی نوع دیگری از ابرخازن‌ها (که از آن‌ها با عنوان شبه خازن‌ها یاد می‌شود) از طریق ذخیره‌ی بار توسط واکنش‌های سطحی اکسایش- کاهش حاصل می‌شود. [۱]

مواد الکتروودی یکی از فاکتورهای کلیدی تعیین‌کننده کارایی الکتروشیمیایی سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی است و انتخاب مواد الکتروودی نقش مهمی را در تشخیص رفتار الکتریکی ابرخازن‌های الکتروشیمیایی بازی می‌کند. هدایت بالا و سطح بالای قابل دسترسی به الکترولیت از پیش‌نیازهای اصلی مواد فعال مورد استفاده در ابرخازن‌ها برای دستیابی به کارایی الکتروشیمیایی بالا می‌باشند؛ بنابراین یک نیاز قوی برای توسعه آسان و مقرون‌به‌صرفه برای سنتز مواد پیشرفته کاربردی دارای خصوصیتی چون ثبات بالا، هدایت الکتریکی بالا، تخلخل دائمی با اندازه تخلخل قابل تنظیم و حجم تخلخل بالا وجود دارد. مواد الکتروودی مختلف با ساختارهای معروف توسعه یافتند که شامل مواد کربنی، اکسیدهای فلزی، پلیمرهای هادی و کامپوزیت‌های بر پایه گرافن هست [۲-۵].

در سال‌های اخیر، چهارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) [۸]

به دلیل سطح ویژه بالا و مناسب بودن اندازه تخلخل و ساختار قابل کنترل برای ابرخازن‌ها مورد استفاده قرار گرفته و به‌طور وسیعی ویژگی‌های ساختاری و سنتز آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است. چهارچوب‌های آلی-فلزی موادی متشکل از دو بخش اصلی گره و اتصال دهنده می‌باشند. گره‌ها عموماً خوشه‌هایی از فلزات بوده و اتصال دهنده‌ها هم معمولاً لیگاندهای آلی را شامل می‌شوند. ساختار این مواد می‌تواند به‌صورت یک، دو و یا سه‌بعدی باشد [۹ و ۱۰].

در تحقیقات گذشته از چهارچوب‌های آلی-فلزی Co₈- MOF-5 (Zn_{3.68}Co_{0.32}O(BDC)₃(DEF)_{0.75}) به‌عنوان الکتروود برای ابرخازن‌های لایه دوگانه الکتریکی استفاده شد [۱۱ و ۱۲]. پس از آن چهارچوب‌های آلی-فلزی دیگری بر پایه کبالت با رفتار شبه‌خازنی با ظرفیت ویژه‌ی ۲۰۶ فاراد بر گرم به دست آمد. توسط گروه مشابهی پژوهش‌های بیشتری در این زمینه انجام شد [۱۱ و ۱۳] و سه لیگاند آلی با طول‌های مولکولی متفاوت برای تنظیم اندازه حفرات چهارچوب آلی-فلزی بر پایه کبالت استفاده شدند. در پژوهش دیگری، گروه وی^۲ در نهایت از یک ساختار لایه‌لایه چهارچوب‌های آلی-فلزی بر پایه نیکل به‌عنوان الکتروود ابرخازن با ظرفیت ویژه‌ی بالای ۱۱۲۷ و ۶۶۸ فاراد بر گرم در نرخ‌های ۰/۵ و ۱۰ آمپر بر گرم و پایداری چرخه‌ای استفاده کردند. اخیراً چهارچوب‌های آلی-فلزی دیگری (UiO-66) بر پایه Zr بیشترین ظرفیت ویژه (۱۱۴۴ فاراد بر گرم) را از خود نشان دادند [۱۳].

با این حال استفاده از چهارچوب‌های آلی-فلزی به‌عنوان مواد الکتروودی به‌تنهایی در ابرخازن‌ها، هدایت الکتریکی ضعیف،

¹ Metal organic framework

² Wei



محلول‌ها با استفاده از آب مقطر تهیه شد. برای ساخت نانوکامپوزیت از کربوکسیلیک اسید سه تایی، نیترات مس سه آبه، گرافن و اتانول استفاده شد و برای ساخت الکتروود جهت انجام تست‌های الکتروشیمیایی از فوم نیکل (ضخامت ۱/۵ میلی متر و تخلخل ۹۵~۹۸٪)، پلی وینیلیدن فلورید (PVDF)، ان متیل ۲- پیرونیئیدول (NMP)، پتاسیم هیدروکسید استفاده شد.

۲-۲- سنتز نانوکامپوزیت چهارچوب آلی-فلزی مس / گرافن

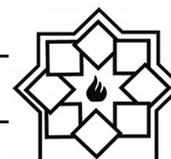
ابتدا ۲/۲۵ میلی مول نیترات مس در ۷/۵ میلی لیتر آب مقطر و ۱/۲۵ میلی مول کربوکسیلیک اسید سه تایی در ۷/۵ میلی لیتر اتانول حل شد، در ادامه هر دو محلول تهیه شده با یکدیگر ترکیب شده و به مدت ۱۵ دقیقه تحت امواج التراسونیک قرار گرفتند. سپس مقدار ۳ میلی گرم گرافن را به ترکیب قبلی اضافه کرده و به مدت سی دقیقه توسط همزن مغناطیسی همزده شد. ترکیب تهیه شده در تفلون اتوکلاو ریخته (اتوکلاو از جنس استیل ضدزنگ) و در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده تا رسوب حاصل شود. سپس رسوب حاصله سانتریفیوژ شد و چند بار با آب دیونیزه و اتانول شستشو داده شد. و در نهایت جهت خشک شدن در آن در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت و نانوکامپوزیت چهارچوب آلی-فلزی بر پایه مس/گرافن (CUMG) تهیه شد. فلوجارت این مرحله در شکل ۱ مشاهده می‌شود. جهت مقایسه، چهارچوب آلی-فلزی بر پایه مس (CUM) همانند مراحل بالا بدون افزودن گرافن تهیه شد.

پایداری ناکافی و خواص مکانیکی نامرغوب را در پی داشته و اثرات ظرفیت بالا و کارایی مناسب را خنثی می‌کند [۱۴]. به همین جهت برای رفع مشکلات چهارچوب‌های آلی-فلزی و رفع مشکلات مربوط به الکترودهای مورد استفاده در ابرخازن‌های لایه دوگانه الکتريکی و شبه خازن‌ها، مواد الکتروودی به صورت کامپوزیتی مورد استفاده قرار می‌گیرند؛ که برای ارتقا هدایت چهارچوب‌های آلی-فلزی، آن‌ها با مواد رسانا همانند کربن سیاه، گرافن و پلی آنیلین ترکیب می‌شوند که ترکیب آن‌ها با زنجیره‌های پلیمری مقاومت الکتريکی چهارچوب‌های آلی-فلزی را کاهش می‌دهد؛ ولی سطح ویژه چهارچوب‌های آلی-فلزی را نیز کاهش می‌دهد. برای بهبود نرخ انتقال الکترون بیشتر و استفاده از سطح ویژه چهارچوب‌های آلی-فلزی، ترکیب گرافن با چهارچوب‌های آلی-فلزی یک مسیر مؤثر است که از معایب این روش نیز آلوده شدن ورقه‌های گرافن است. لذا در پژوهش حاضر برای ارتقای هدایت این مواد و جلوگیری از آلوده شدن ورقه‌های گرافن، چهارچوب‌های آلی-فلزی به روش سنتز همزمان با گرافن ترکیب شده و رفتار الکتروشیمیایی کامپوزیت چهارچوب‌های آلی-فلزی/گرافن در مقایسه با چهارچوب آلی-فلزی مورد بررسی قرار گرفت که با بهره‌مندی از خواص هم‌افزایی کامپوزیت و افزایش هدایت الکتريکی چهارچوب‌های آلی-فلزی با گرافن و پلی پایرول، بهره‌مندی از ویژگی‌های مثبت هر یک از آن‌ها، به عملکرد و کارایی بهتر دست‌یافت.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد مصرفی

در این کار از مواد مصرفی با خلوص بالا استفاده شد و همه



۳-۲- تهیه الکتروود کار

تهیه شده به روشش پاشش روی فوم نیکل ریخته شد و در آون به مدت ۲۰ ساعت تحت دمای ۷۰ درجه سانتیگراد خشک شد. در ادامه فوم نیکل پرس شد و جهت انجام تست سه الکتروودی استفاده شد. وزن ماده فعال الکتروودهای تهیه شده ۳ میلی گرم بود.

برای تهیه الکتروود کار، ابتدا فوم نیکل با سطح مقطع ۱ سانتی متر مربع برش داده شد. ماده فعال الکتروودی، کربن سیاه و PVDF با نسبت (۸۵:۱۰:۵) ترکیب شده و توسط حلال NMP به صورت یک جوهر درآمده و سپس جوهر



شکل ۱- فلوچارت تهیه نانوکامپوزیت چهارچوب آلی فلزی بر پایه مس / گرافن.

و عملکرد آنها در یک سامانه سه الکتروودی با دستگاه پتانسیواستات Biologic مدل VSP-300 انجام شد. در انجام همه تست‌های الکتروشیمیایی، از محلول پتاسیم هیدروکسید (KOH) ۶M به عنوان الکترولیت، الکتروود مرجع (Ag/AgCl(KCl(s)) با محلول KCl اشباع و الکتروود کمکی از جنس ورقه پلاتینی و الکتروود تهیه شده به عنوان الکتروود کار استفاده شد [۱۴].

در این کار آنالیز پراش اشعه ایکس برای شناخت فازها توسط دستگاه PHILIPS مدل PW1730 با لامپ Cu-K α در بازه زاویه ۵ تا ۷۰ درجه انجام شد. آزمون FTIR با دستگاه اسپکتروفتومتر Thermo و در محدوده عدد موج ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} انجام شد. برای مشاهده مورفولوژی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی ساخت شرکت TESCAN مدل MIRA3 استفاده شد. آنالیزهای الکتروشیمیایی برای بررسی کارایی الکتروودهای ساخته شده



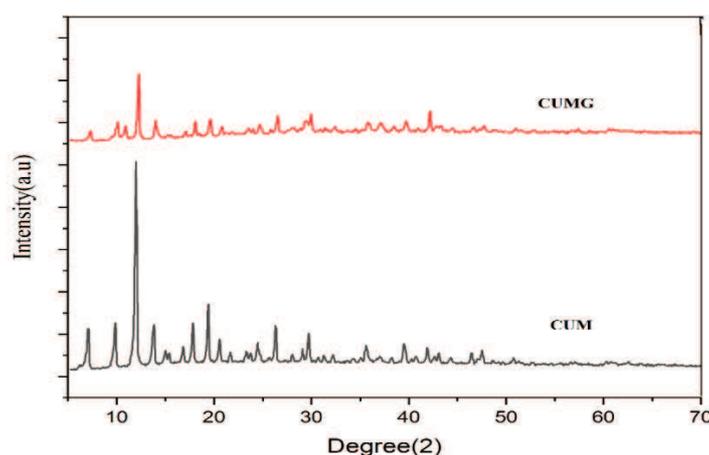
۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز XRD

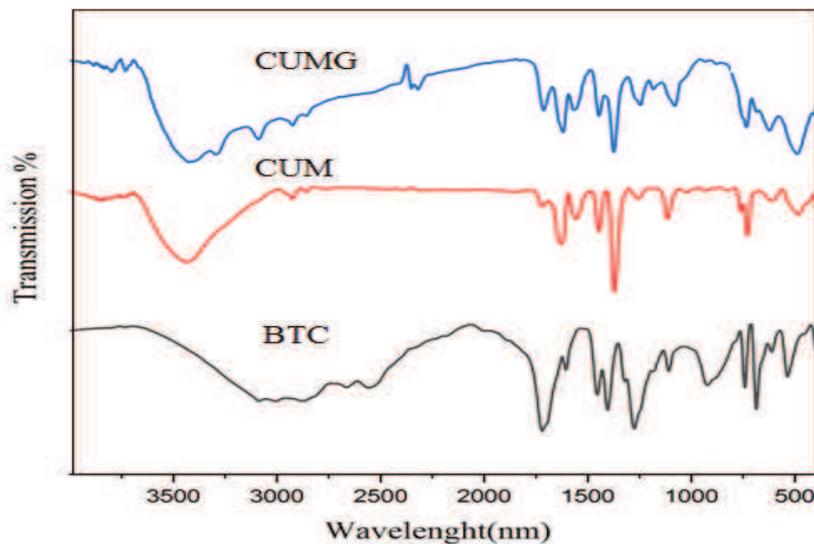
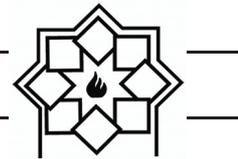
در شکل ۴ الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) برای دو نمونه CUM و CUMG نشان داده شده است. در نمونه CUM پیک‌های پراش در زوایای $7/08$ ، $9/8$ و $12/02$ به ترتیب مربوط به صفحات پراش (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۲۱۱) بوده و به خوبی با ساختار معکبی HKUST-1 [۱۵-۱۴] مطابقت داشته و اثبات کننده این امر هست که CUM ساختار کریستالی خود را در کامپوزیت حفظ می‌کند و هیچ تخریبی در ساختار CUM ایجاد نمی‌شود. همچنین در نمونه CUMG یک مقداری شیفیت پیک نسبت به CUM وجود دارد که نشان دهنده بلندتر بودن طول پیوندها در CUMG است.

۳-۲- آنالیز FTIR

شکل ۳ آنالیز طیف سنجی مادون قرمز فوریه (FTIR) را برای نمونه‌های CUM، BTC و CUMG نشان می‌دهد. وجود پیوند جذبی در ناحیه $1700-1300 \text{ cm}^{-1}$ در نمودار به منطقه اثرانگشت BTC اختصاص داده شده است. پیوندها در 1380 cm^{-1} به پیوند کششی متقارن گروه‌های کربوکسیلیک مرتبط بوده و پیوندهای جذبی بین 1300 cm^{-1} و 1700 cm^{-1} در نمونه CUM مربوط به پیوندهای کششی نامتقارن گروه‌های کربوکسیلیک BTC است [۱۶]. در نانوکامپوزیت CUMG، تمامی پیوندهای جذبی CUM مشاهده شد و نشان دهنده حفظ موقعیت CUM در نانوکامپوزیت است. پیک‌های مشخص در 1046 cm^{-1} و 1298 به ترتیب به ارتعاشات C-H و ارتعاشات کششی C-N نسبت داده شد و در نانوکامپوزیت CUMG تمامی پیک‌ها و پیوندهای مربوط به CUM و BTC و گرافن به خوبی قابل مشاهده است [۱۴].



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس XRD نمونه‌های CUM و CUMG.



شکل ۳- طیف مادون قرمز (FTIR) نمونه‌های CUMG و CUM, BTC.

۳-۳- آنالیز FESEM

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه‌های CUM (الف-ب) و CUMG (ج-د) در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشخص است چهارچوب‌های آلی- فلزی با هندسه هشت ضلعی منظم و لبه‌های مشخص و تیز سنتز شده است. و زمانی که گرافن به ساختار افزوده شده، ذرات هشت ضلعی به ساختار لایه لایه ای و گل مانند تغییر شکل داده‌اند. این نتایج نشان دهنده تاثیر گرافن بر ساختار CUM و ایجاد تغییر مورفولوژیک و رسیدن به سطح ویژه موثرتر شده است. همچنین جالب است که گرافن به صورت قطعات کوچکی تبدیل شده است تا در شکل گیری CUM شرکت کند و سپس در طول فرایند واکنش هیدروترمال به فرم کاهنده تبدیل شده که به طور قابل توجهی سطح ویژه، هدایت الکتریکی و فعالیت اکسید-احیا مواد را افزایش می دهد [۱۴ و ۱۶].

۴-۳- آنالیزهای الکتروشیمیایی

۴-۳-۱- آنالیز CV

ولتامتری چرخه‌ای برای بررسی برگشت پذیری الکتروشیمیایی و محاسبه ظرفیت ویژه ابرخازن ها بکاربرده شد. با استفاده از منحنی ولتامتری چرخه‌ای (جریان در برابر ولتاژ) می‌توان ظرفیت ابرخازن تهیه شده را محاسبه نمود، که این عمل با محاسبه سطح نمودار و تقسیم بر میزان ولتاژ و نرخ اسکن محاسبه شد (رابطه ۱) [۱۵].

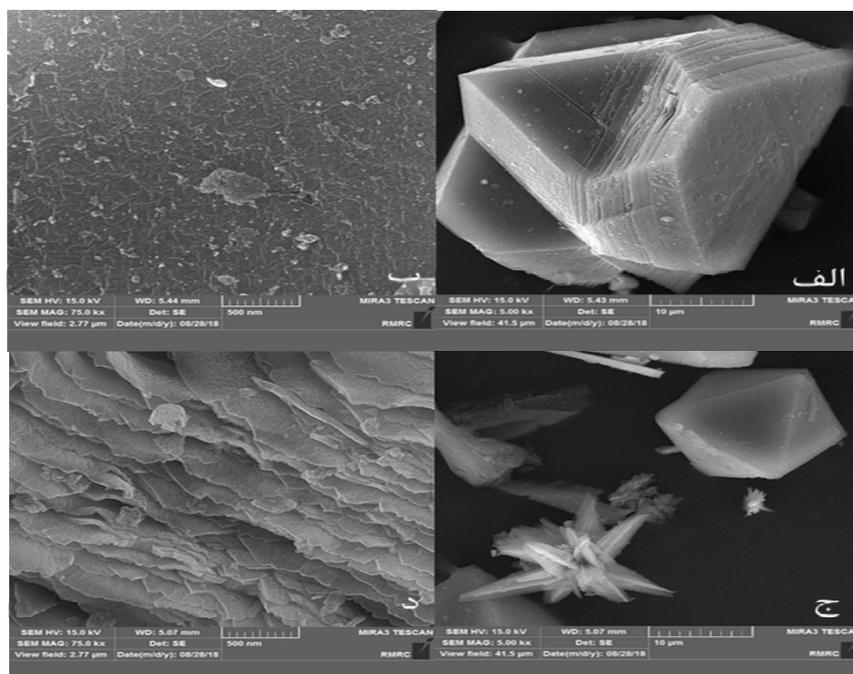
$$C = \int \frac{IdV}{s\Delta V} \quad (1)$$

ولتامتری چرخه‌ای الکترودهای CUM و CUMG در شکل ۵-الف آورده شده‌است. گستره پتانسیل ۰/۱- تا ۰/۶ ولت و سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه انتخاب شد. شکل‌های هیستریزس گونه (پیک‌های آندی و کاتدی) این ولتاموگرام‌ها بیانگر رفتار شبه خازنی و هیبریدی الکترودهای تهیه شده است. ظرفیت ویژه نمونه CUM در نرخ روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه ۳۷۲ فاراد بر گرم بود، در حالی که

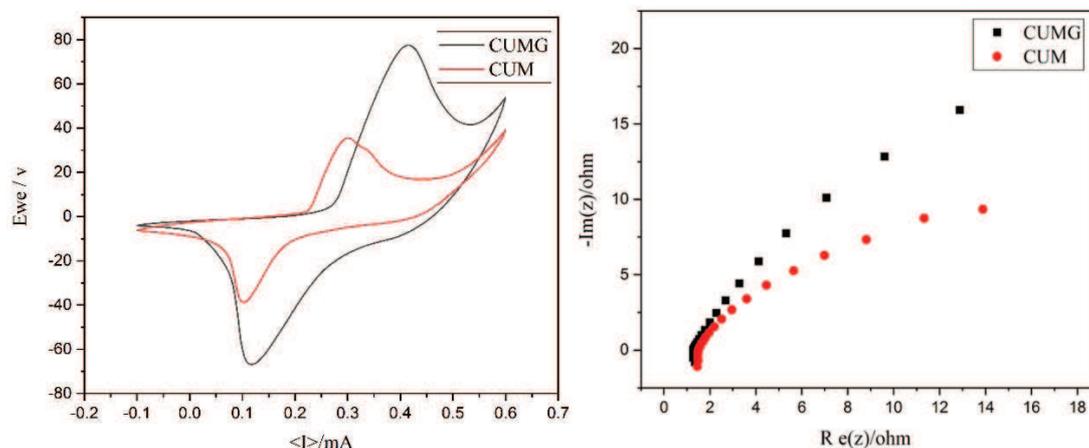


الکتريکی و بهره‌وری از سطح ویژه مناسب چهارچوب‌های آلی- فلزی است.

کامپوزیت آن با گرافن دارای ظرفیت ۵۷۰ فاراد بر گرم بود. که نشان دهنده عملکرد موثر گرافن در افزایش هدایت



شکل ۴- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه‌های CUM (الف-ب) و CUMG (ج-د).

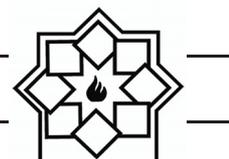


شکل ۵- الف) منحنی نایکویست الکترودهای CUM و CUMG در دامنه فرکانس ۰ mHz تا ۱۰۰ kHz، ب) ولتاژتاری چرخه‌ای الکترودهای CUM و CUMG در سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه.

مقادیر امپدانس وسایل ذخیره انرژی در فرکانس‌های مختلف است. شکل ۶ منحنی نایکویست الکترودها را در

۳-۴-۲- آنالیز EIS

طیف سنجی امپدانس یکی از مهمترین روش‌های تعیین



- York, N.Y.: Kluwer Academic, Plenum Publishers, 1999.
- [2] R. Gallay, PhD Thesis, University of Mondragon, 2012.
- [3] A. Burke, "Ultracapacitors: Why, how, and where is the technology", *Power Sources*, Vol. 91, pp.37-50, 2000.
- [4] B.A. Xiaofei Li, Master of Science Thesis, University of McMaster, 2012.
- [5] A.D. Kumarappa, PhD Thesis, University of McMaster, 2012.
- [6] G. Pandolfo and A.F. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors", *Power Sources*, Vol. 157, pp.11-27, 2006.
- [7] L. Zhang Li, PhD Thesis, National University of Singapore, 2010.
- [8] L. Wang, Y. Han, X. Feng, J. Zhou, P. Qi, B. Wang, "Metal-organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors", *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 307, pp. 361-381, 2016.
- [9] مرسلی، ع، "چهارچوب‌های فلز-آلی متخلخل (معرفی و روش‌های سنتز)"، انتشارات دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ۱۳۹۰.
- [10] D. Li, D. Yan, X. Zhang, J. Li, T. Lu, L.

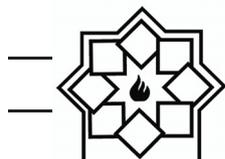
دامنه فرکانس ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz در پتانسیل ۰/۵ ولت نسبت به الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید به نمایش می‌گذارد. همان طور که در شکل مشخص است کلیه منحنی‌ها از نظر ظاهری مشابه می‌باشند. نیم دایره موجود در سمت چپ و در فرکانس‌های بالا به فرایند ذخیره بار در سطح تماس الکتروود/الکتروولیت دلالت دارد [۱۷]. این نیم دایره با خطی با شیب ۴۵ تا ۹۰ درجه ادامه می‌یابد که هر چه قطر نیم دایره کوچک تر باشد، فرایند انتقال بار با سهولت بیشتری انجام می‌پذیرد. قطر نیم دایره برای نمونه‌ی کامپوزیتی CUMG به مراتب کمتر از نمونه‌ی CUM است. همچنین نمونه‌ی کامپوزیتی با شیب خط نزدیک تر به ۹۰ درجه عملکرد خازنی بهتری را از خود به نمایش می‌گذارد [۱۴].

۴- نتیجه‌گیری

طبق نتایج در نانو کامپوزیت CUMG، افزودن گرافن منجر به افزایش هدایت الکترودها، پخش‌شدگی بیشتر چهارچوب‌های آلی-فلزی، در دسترس‌پذیری بیشتر تخلخل‌ها و افزایش ظرفیت شده است. همچنین میزان افت کارایی پس از ۱۰۰۰ سیکل برای نمونه CUM حدود ۲۰ درصد بوده و برای نمونه CUMG ۵ درصد بوده است که نشان از پایداری بسیار بهتر نمونه کامپوزیتی و تاثیر مثبت افزودن گرافن دارد.

مراجع

- [1] B. E. Conway, "Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications". New



- One-Step Synthesis of Flowerlike Graphene@HKUST-1 for Enzyme-Free Detection of Hydrogen Peroxide in Biological Samples", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 8, pp. 32477–32487, 2016.
- [16] P. Wen, et al. "Design and synthesis of Ni-MOF/CNT composites and rGO/carbon nitride composites for an asymmetric supercapacitor with high energy and power density", *Materials Chemistry A*, Vol.3.26, pp. 13874-13883, 2015.
- [17] M. Jahan, L. Zhaolin, and P. L. Kian. "A Graphene oxide and copper-centered metal organic framework composite as a tri-functional catalyst for HER, OER, and ORR", *Advanced Functional Materials*, Vol. 23, pp. 5363-5372, 2013.
- [18] M. Y. Ghotbi, B.Feli, M. Azadfalah, & M. Javaheri, "Ultra high performance N-doped carbon catalysts for the ORR derived from the reaction between organic-nitrate anions inside a layered nanoreactor", *RSC Advances*, Vol. 5, pp. 92577-92584, 2015.
- Pan, "Porous CuO/reduced graphene oxide composites synthesized from metal-organic frameworks as anodes for high-performance sodium-ion batteries", *Colloid and Interface Science*, Vol. 497, pp. 350-358, 2017.
- [11] Y. Zhao, Z. Song, X. Li, Q. Sun, N. Cheng, S. Lawes, X. Sun, "Metal organic frameworks for energy storage and conversion", *Energy Storage Materials*, Vol. 2, pp. 35-62, 2016.
- [12] R. Diaz and et.al, "Co₈-MOF-5 as electrode for supercapacitors", *Materials letters*, Vol. 68, pp. 126-128, 2012.
- [13] D.Y. Lee, and et.al, "Supercapacitive property of metal–organic-frameworks with different pore dimensions and morphology", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 171, pp. 53-57, 2013.
- [14] K. M. Choi, H. M. Jeong, J. H. Park, Y. B. Zhang, J. K. Kang & O. M. Yaghi, "Supercapacitors of nanocrystalline metal–organic frameworks", *ACS Nano*, Vol. 8, pp. 7451-7457, 2014.
- [15] Q. Wang, Y. Yang, F. Gao, J. Ni, Y. Zhang, Z. Lin "Graphene Oxide Directed