



Semnan University

Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

Investigation of the Electrochemical Performance of Nitrogen-Doped Carbon-Cobalt/Nickel Oxide Nanocomposite Derived from Metal-Organic Framework

Zahra Ghorban Nasab^a, Mohammad Soleimani Lashkenari^{a*}, Majid Eshagh Nimvari^b, Fakhroddin Nazari^b

^a Fuel Cell Electrochemistry and Advanced Material Research Laboratory, Faculty of Engineering Modern Technologies, Amol University of Special Modern Technologies, Amol, Iran

^b Faculty of Engineering Modern Technologies, Amol University of Special Modern Technologies, Amol, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 19/Feb/2026

Revised: 19/May/2026

Accepted: 11/Jul/2026

Keywords:

Supercapacitor,
Metal-organic framework,
Carbon-metal oxide
nanocomposite,
Nitrogen-doped carbon,
Pyrolysis.

ABSTRACT

In this study, a carbon nanocomposite doped with nitrogen-cobalt/nickel oxide (NiCo@NC) derived from a metal-organic framework was synthesized using a controlled pyrolysis method and investigated as an electrode material for supercapacitor applications. The results of structural and morphological analyses including XRD, FTIR, FESEM, TEM, EDX and BET confirmed the successful formation of the NiCo@NC nanocomposite, the preservation of the morphology derived from the initial metal-organic framework and the creation of a porous structure with a specific surface area of 21.71 m² g⁻¹ and an average pore diameter of 4.87 nm. Electrochemical evaluations showed that the NiCo@NC nanocomposite exhibited remarkable supercapacitive performance in alkaline electrolyte medium. Cyclic voltammetry results indicated the dominant quasi-capacitive behavior and the active participation of faradaic reactions in the charge storage process. Galvanostatic charge-discharge test showed that this electrode provides a specific capacity equivalent to 553 F g⁻¹ at a current density of 1 A g⁻¹ and maintains an acceptable capacity of about 275 F g⁻¹ with increasing current density to 5 A g⁻¹. Electrochemical impedance analysis showed a decrease in the charge transfer resistance of the NiCo@NC electrode ($R_{ct} \approx 0.95 \Omega$) compared to the original metal-organic framework, indicating more efficient electron and ion transport in the nanocomposite structure. Also, the cyclic stability test showed that the prepared electrode retains about 109% of its initial capacity after 1000 charge-discharge cycles. Overall, the results of this study indicate that the NiCo@NC nanocomposite is a promising option for the development of advanced electrodes in energy storage systems, especially supercapacitors, due to its high specific capacitance, low charge transfer resistance, and good cyclic stability.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2026.40588.2430>

© 2026 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associate Professor of Chemical Engineering. E-mail address: m.soleimani@ausmt.ac.ir

How to cite this article: Ghorban Nasab, Z., Soleimani Lashkenari, M., Eshagh Nimvari, M. & Nazari, F. (2026). Investigation of the Electrochemical Performance of Nitrogen-Doped Carbon-Cobalt/Nickel Oxide Nanocomposite Derived from Metal-Organic Framework. *Applied Chemistry Today*, 21(79), 85-104. (in Persian)

بررسی عملکرد الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت کربن دوپ شده با نیتروژن - اکسید

کبالت/نیکل، مشتق شده از چارچوب آلی-فلزی

زهرا قربان نسب^۱، محمد سلیمانی لشکناری^{۱*}، مجید اسحق نیموری^۲، فخرالدین نظری^۲

^۱ آزمایشگاه تحقیقاتی الکتروشیمی پیل سوختی و مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی فناوری‌های نوین، دانشگاه تخصصی فناوری‌های نوین آمل، آمل،

ایران

^۲ دانشکده مهندسی فناوری‌های نوین، دانشگاه تخصصی فناوری‌های نوین آمل، آمل، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۱۱/۳۰ بازنگری مقاله: ۱۴۰۵/۰۲/۲۹ پذیرش مقاله: ۱۴۰۵/۰۴/۲۰	در این پژوهش، نانوکامپوزیت کربن دوپ شده با نیتروژن - اکسید کبالت/نیکل (NiCo@NC) مشتق شده از یک چارچوب آلی-فلزی، با استفاده از روش پیرولیز کنترل شده سنتز و به عنوان ماده الکترودی برای کاربردهای ابرخازنی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیزهای ساختاری و ریخت‌شناسی شامل TEM, FESEM, FTIR, XRD, BET و تشکیل موفق نانوکامپوزیت NiCo@NC، حفظ مورفولوژی مشتق شده از چارچوب آلی-فلزی اولیه و ایجاد ساختار متخلخل با سطح ویژه $21.71 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و قطر متوسط منافذ 4.87 nm را تأیید کردند. ارزیابی‌های الکتروشیمیایی نشان داد که نانوکامپوزیت NiCo@NC در محیط الکترولیت قلیایی عملکرد ابرخازنی قابل توجهی از خود نشان می‌دهد. نتایج ولتامتری چرخه‌ای بیانگر رفتار شبه‌خازنی غالب و مشارکت فعال واکنش‌های فارادیک در فرآیند ذخیره‌سازی بار بود. آزمون شارژ-دشارژ گالوانواستاتیک نشان داد که این الکتروود در چگالی جریان 1 A g^{-1} ظرفیت ویژه‌ای معادل 553 F g^{-1} ارائه می‌دهد و با افزایش چگالی جریان تا 5 A g^{-1} ، ظرفیت قابل قبولی در حدود 275 F g^{-1} را حفظ می‌کند. آنالیز امپدانس الکتروشیمیایی کاهش مقاومت انتقال بار الکتروود (NiCo@NC) $(R_{ct} \approx 0.95 \Omega)$ نسبت به چارچوب آلی-فلزی اولیه را نشان داد که بیانگر انتقال الکترونی و یونی کارآمدتر در ساختار نانوکامپوزیت است. همچنین آزمون پایداری چرخه‌ای نشان داد که الکتروود تهیه شده پس از ۱۰۰۰ چرخه شارژ-دشارژ، حدود ۱۰۹٪ از ظرفیت اولیه خود را حفظ می‌کند. در مجموع، نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت NiCo@NC، به دلیل ظرفیت ویژه بالا، مقاومت انتقال بار کم و پایداری چرخه‌ای مناسب، یک گزینه امیدبخش برای توسعه الکتروودهای پیشرفته در سامانه‌های ذخیره‌سازی انرژی به‌ویژه ابرخازن‌ها محسوب می‌شود.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2026.40588.2430>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

با افزایش سریع مصرف انرژی و محدودیت منابع سوخت‌های فسیلی، توسعه سامانه‌های کارآمد ذخیره‌سازی انرژی به یکی از چالش‌های اساسی در علوم و مهندسی مواد تبدیل شده است. در این میان، ابرخازن‌ها به دلیل چگالی توان بالا، سرعت شارژ-دشارژ سریع، طول عمر چرخه‌ای طولانی و ایمنی مناسب، به عنوان گزینه‌ای مکمل در کنار باتری‌ها مورد توجه گسترده قرار

گرفته‌اند [۱،۲]. با این حال، محدودیت اصلی ابرخازن‌های متداول، چگالی انرژی نسبتاً پایین آن‌هاست که به ماهیت مواد الکترودی و مکانیزم ذخیره‌سازی بار وابسته است [۳،۴،۵].

مکانیزم ذخیره‌سازی بار در ابرخازن‌ها به‌طور کلی به دو دسته اصلی تقسیم می‌شود: خازن‌های لایه دوگانه الکتریکی^۱ و خازن‌های شبه‌خازنی^۲. در مکانیزم لایه دوگانه، ذخیره بار از طریق تجمع الکترواستاتیکی یون‌ها در فصل مشترک الکترو-الکترولیت و بدون وقوع واکنش فارادیک انجام می‌شود که این رفتار معمولاً در مواد کربنی متخلخل مانند کربن فعال، گرافن و نانولوله‌های کربنی مشاهده می‌گردد [۶،۷]. در مقابل، در خازن‌های شبه‌خازنی، ذخیره بار ناشی از واکنش‌های اکسایش-کاهش سریع و برگشت‌پذیر در سطح یا نزدیک به سطح مواد فعال نظیر اکسیدهای فلزات واسطه و هیدروکسیدهای فلزی است که منجر به افزایش قابل توجه ظرفیت ویژه می‌شود [۸]. ترکیب این دو مکانیزم در قالب مواد کامپوزیتی یا نانوکامپوزیتی، راهبردی مؤثر برای دستیابی همزمان به چگالی توان و چگالی انرژی بالا به شمار می‌رود [۹،۱۰].

در سال‌های اخیر، چارچوب‌های آلی-فلزی^۳ به‌عنوان پیش‌ماده‌هایی نوین برای طراحی مواد الکترودی پیشرفته مورد توجه گسترده قرار گرفته‌اند. MOFها به دلیل سطح ویژه بسیار بالا، تخلخل قابل تنظیم، ساختار بلوری منظم و تنوع در انتخاب یون فلزی و لیگاند آلی، بستری ایده‌آل برای مهندسی مواد عملکردی فراهم می‌کنند [۱۱،۱۲،۱۳]. با این حال، اغلب MOFها به دلیل رسانایی الکتریکی پایین، به‌صورت مستقیم برای کاربردهای الکتروشیمیایی مناسب نیستند. از این رو، پیرولیز کنترل‌شده MOFها در اتمسفر خنثی به‌عنوان یک راهبرد کارآمد برای تبدیل آن‌ها به مواد کربنی رسانا و نانوکامپوزیت‌های فلزی-کربنی مطرح شده است [۱۴].

در فرآیند پیرولیز MOF، لیگاندهای آلی به ساختار کربنی متخلخل (اغلب دوپ‌شده با عناصر ناهمگن مانند نیتروژن) تبدیل می‌شوند و یون‌های فلزی موجود در چارچوب، به نانوذرات فلزی یا اکسیدهای فلزی توزیع‌یافته در بستر کربنی بدل می‌گردند. این ساختار مشتق‌شده، ضمن حفظ مورفولوژی و تخلخل اولیه MOF، از رسانایی الکتریکی بالاتر و پایداری شیمیایی بهتری برخوردار است [۱۵،۱۶]. مطالعات متعدد نشان داده‌اند که کربن‌های مشتق‌شده از MOF می‌توانند به‌طور همزمان نقش اسکلت رسانا و بستر متخلخل برای نفوذ یون‌های الکترولیت را ایفا کنند [۱۷].

در میان MOFهای مختلف، MOFهای دوفلزی به دلیل اثر هم‌افزایی بین یون‌های فلزی، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند. حضور همزمان دو فلز انتقالی می‌تواند منجر به بهبود فعالیت الکتروشیمیایی، افزایش تعداد مراکز فعال و تسهیل انتقال بار شود [۱۸]. به‌طور خاص، ترکیب نیکل و کبالت به دلیل رفتار شبه‌خازنی قوی هر دو عنصر و واکنش‌های اکسایش-کاهش سریع

¹ Electric Double Layer Capacitors (EDLCs)

² Pseudocapacitors

³ Metal–Organic Frameworks (MOFs)

آن‌ها، یکی از سامانه‌های بسیار مناسب برای الکترودهای ابرخازنی محسوب می‌شود. اکسیدهای دوفلزی نیکل/کبالت مانند NiCo_2O_4 به‌عنوان مواد فعال شبه‌خازنی، ظرفیت ویژه بالا و پایداری چرخه‌ای مطلوبی از خود نشان داده‌اند [۱۹].

ایده اصلی مهندسی نانوکامپوزیت در این پژوهش، مبتنی بر پیرولیز هدفمند یک چارچوب آلی-فلزی دوفلزی نیکل-کبالت (NiCoMOF) به‌منظور تولید نانوکامپوزیتی شامل اکسید دوفلزی نیکل-کبالت و ماتریس کربنی مشتق‌شده از لیگاند آلی (NiCo@NC) است. در این ساختار، فاز کربنی دپوشده نقش مسیر انتقال الکترون سریع و پایداریسازی نانوذرات فلزی را بر عهده دارد، در حالی که فاز اکسید فلزی دوفلزی به‌عنوان مراکز فعال واکنش‌های فارادیک عمل می‌کند. این هم‌نشینی ساختاری منجر به کاهش مقاومت انتقال بار، افزایش سطح فعال الکتروشیمیایی و بهبود نفوذ یون‌های الکتروولیت می‌شود. از منظر مکانیزم ذخیره‌سازی بار، نانوکامپوزیت‌های مشتق‌شده از MOF دوفلزی به‌طور همزمان از هر دو مکانیزم EDLC و شبه‌خازنی بهره می‌برند؛ به‌گونه‌ای که بخش کربنی مسئول ذخیره الکترواستاتیکی یون‌ها و فاز اکسید فلزی مسئول واکنش‌های فارادیک سریع است. این اثر هم‌افزایی، علت اصلی بهبود ظرفیت ویژه و پایداری چرخه‌ای گزارش‌شده برای این دسته از مواد در مقایسه با مواد کربنی یا اکسیدهای فلزی خالص می‌باشد. بر این اساس، توسعه نانوکامپوزیت‌های کربنی-اکسید فلزی مشتق‌شده از MOF‌های دوفلزی، به‌ویژه سامانه‌های مبتنی بر نیکل-کبالت، راهبردی علمی و مهندسی برای طراحی الکترودهای نسل جدید ابرخازن‌ها به شمار می‌رود. پژوهش حاضر نیز در همین راستا، با تمرکز بر پیرولیز MOF دوفلزی و حفظ همزمان ساختار کربنی لیگاند و فاز فعال اکسید فلزی، گامی مؤثر در جهت توسعه مواد الکتروودی با عملکرد بالا برای سامانه‌های ذخیره‌سازی انرژی برداشته است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد اولیه

نیتрат کبالت شش‌آبه ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، نیترات نیکل شش‌آبه ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، ۲-متیل‌ایمیدازول، پلی‌وینیلیدن فلوراید (PVDF)، کربن فعال و اسید اگزالیک همگی با درجه خلوص تحلیلی تهیه شدند و بدون انجام عملیات خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. آب دیونیزه در تمام مراحل سنتز و شست‌وشوی نمونه‌ها به کار رفت. الکتروولیت مورد استفاده شامل محلول یک مولار اسید سولفوریک (H_2SO_4) بود.

۲-۲- سنتز NiCoMOF

NiCoMOF با استفاده از روش سنتز محلولی در دمای محیط تهیه شد. در ابتدا برای ساختن محلول A مقدار ۱۱۶۴ میلی‌گرم از نیترات کبالت ۶ آبه در ۶۰ میلی‌لیتر آب حل شد. سپس ۵۸۲ میلی‌گرم نیترات نیکل ۶ آبه به آن اضافه شد و روی همزن مغناطیسی به مدت ۵ دقیقه قرار گرفت. سپس برای ساختن محلول B، ۱۹۶۸ میلی‌گرم ۲-متیل‌ایمیدازول در ۲۰ میلی‌لیتر

آب حل شد و ۱۰ دقیقه محلول روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس محلول A به یکبار روی محلول B ریخته شد و دوباره ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. بعد به مدت ۲۴ ساعت در شیکر قرار داده شد. پس از پایان زمان واکنش، رسوب حاصل با استفاده از سانتریفیوژ جمع‌آوری و چندین بار به‌طور متناوب با آب دیونیزه و اتانول شست‌وشو داده شد تا یون‌ها و لیگاندهای واکنش‌ناده حذف شوند. در نهایت، نمونه در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شد و پودر NiCoMOF به دست آمد [۲۰].

۳-۲- سنتز NiCo@NC

به‌منظور تهیه NiCo@NC، پودر NiCoMOF سنتز شده تحت فرآیند پیرولیز کنترل‌شده قرار گرفت. پیرولیز در کوره لوله‌ای و در اتمسفر نیتروژن با نرخ دبی ۱۲۰ میلی‌لیتر بر دقیقه انجام شد. نمونه ابتدا با نرخ گرمایش ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد گرم شده و سپس به مدت ۲ ساعت در این دما نگهداری شد. پس از پایان فرآیند حرارتی، نمونه به‌صورت طبیعی تا دمای محیط سرد گردید [۲۱، ۲۲]. در طی این فرآیند، لیگاند آلی MOF به ساختار کربنی متخلخل و رسنا (دوپ‌شده با نیتروژن) تبدیل شد، در حالی که یون‌های نیکل و کبالت به‌صورت نانوذرات فلزی یا اکسیدهای فلزی توزیع‌یافته در بستر کربنی تثبیت شدند. محصول نهایی برای انجام آزمون‌های شناسایی و الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت.

۴-۲- شناسایی ساختاری و ریخت‌شناسی

به‌منظور بررسی ساختار بلوری، شناسایی فازهای تشکیل‌شده و تأیید موفقیت فرآیند سنتز، آنالیز پراش پرتو ایکس (X-ray Diffraction, XRD) انجام شد. گروه‌های عاملی و پیوندهای شیمیایی موجود در نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) مورد شناسایی قرار گرفت. ریخت‌شناسی سطح، اندازه ذرات و یکنواختی توزیع فازها با بهره‌گیری از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (Transmission Electron Microscopy, TEM) بررسی شد. همچنین، سطح ویژه، حجم و توزیع اندازه منافذ نمونه‌ها از طریق آزمون جذب-واجذب نیتروژن و بر اساس مدل برونائو-امت-تلر (Brunauer-Emmett-Teller, BET) تعیین گردید. در نهایت، ترکیب عنصری و نحوه توزیع عناصر در ساختار نانومواد به کمک آنالیز پراکندگی انرژی پرتو ایکس (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) و نقشه‌برداری عنصری (Elemental Mapping) مورد ارزیابی قرار گرفت.

۵-۲- آماده‌سازی الکتروود کاری

برای تهیه الکتروود کاری، ابتدا صفحات گرافیتی با ابعاد مشخص برش داده شدند و به‌منظور افزایش زبری سطح و بهبود چسبندگی ماده فعال، در محلول اسید اگزالیک پیش‌ تیمار شدند. سپس جوهر الکتروودی با ترکیب وزنی ۸۵٪ ماده فعال سنتز

شده، ۱۰٪ کربن فعال به عنوان عامل افزایش رسانایی و ۵٪ پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) به عنوان بایندر با غلظت ۸۰ میلی گرم در یک میلی لیتر تهیه شد. مخلوط حاصل پس از همگن سازی کامل در حلال نرمال متیل پیرولیدون (NMP)، به صورت یکنواخت بر روی بستر کربنی نشانده شد و الکترودها در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد خشک شدند. جرم ماده الکتروفعال از طریق اندازه گیری اختلاف جرم الکتروده قبل و بعد از نشانده ماده فعال محاسبه شد.

۲-۶- اندازه گیری های الکتروشیمیایی

آزمون های الکتروشیمیایی با استفاده از سیستم سه الکترودی و در دمای محیط انجام شد. الکتروده تهیه شده به عنوان الکتروده کاری، الکتروده Ag/AgCl به عنوان الکتروده مرجع و میله پلاتینی به عنوان الکتروده کمکی مورد استفاده قرار گرفتند. الکترولیت مورد استفاده محلول آبی یک مولار H_2SO_4 بود. رفتار ابرخازنی نمونه ها با استفاده از آزمون های ولتامتری چرخه ای (CV)، شارژ-دشارژ گالوانواستاتیک (GCD) و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) ارزیابی شد. آزمون CV در بازه پتانسیلی مشخص و با نرخ های روبش مختلف انجام گرفت. آزمون GCD در چگالی های جریان متفاوت جهت محاسبه ظرفیت ویژه انجام شد. آنالیز EIS در گستره فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز و با دامنه نوسان ۱۰ میلی ولت اعمال گردید تا مقاومت انتقال بار و ویژگی های انتقال یونی سیستم بررسی شود. ظرفیت ویژه الکترودها از داده های آزمون شارژ-دشارژ و با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید.

$$C_s = \frac{I \times \Delta T}{m \times \Delta v} \quad (1)$$

که در آن: C_s ظرفیت ویژه الکتروده ($F g^{-1}$)، I جریان اعمال شده در آزمون شارژ-دشارژ گالوانواستاتیک (A)، ΔT زمان تخلیه در فرآیند دشارژ (s)، m جرم ماده فعال الکتروده (g) و ΔV پنجره پتانسیل مؤثر در فرآیند دشارژ (V) می باشد.

۳- بحث و نتایج

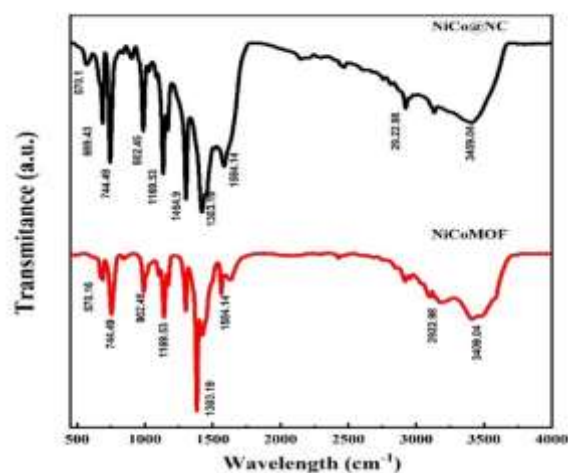
۳-۱- مطالعات ساختاری و ریخت شناسی

۳-۱-۱- آزمون FTIR

آزمون FTIR از جمله معمول ترین آزمون های شناسایی بوده که اطلاعات مهمی در مورد ساختار و پیکربندی شیمیایی و نوع گروه های عاملی سطحی ترکیب های سنتز شده در اختیار ما قرار می دهد. در این آنالیز، هر پیک نشان دهنده مقدار جذب در عدد موجی بوده و این عدد در هر پیک، گروه عاملی به خصوص در نمونه را نشان می دهد. در همین راستا ساختمان شیمیایی نانوذرات NiCo@NC و NiCoMOF در محدوده ی طول موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ مورد ارزیابی و تحقیق قرار گرفته و نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است.

در طیف FTIR نمونه NiCoMOF، باند پهن مشاهده شده در محدوده 3200 تا 3500 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه های O-H نسبت داده می شود که حضور مولکول های آب جذب شده یا حلال باقیمانده از فرآیند سنتز را تأیید می کند. پیک های واقع در محدوده 1500 تا 1600 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی پیوندهای C=N در حلقه های ایمیدازولی لیگاند آلی بوده و تشکیل موفق چارچوب آلی-فلزی را نشان می دهند. همچنین، باندهای مشاهده شده در محدوده 1400 تا 1450 cm^{-1} به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H آلیفاتیک و آروماتیک نسبت داده می شوند که از حضور ساختار آلی لیگاند در چارچوب MOF حکایت دارد.

در طیف NiCo@NC، کاهش یا تضعیف شدت پیک های مشخصه لیگاند آلی در مقایسه با NiCoMOF مشاهده می شود که ناشی از تجزیه حرارتی لیگاندها و تبدیل آنها به ساختار کربنی در طی فرآیند پیرولیز است. باند پهن در محدوده 400 تا 600 cm^{-1} به ارتعاشات کششی پیوندهای فلز-اکسیژن (Ni-O و Co-O) اختصاص دارد که بیانگر تشکیل فازهای فلزی یا اکسیدهای فلزی نیکل و کبالت در بستر کربنی است. علاوه بر این، حضور پیک های جذبی در حدود 3400 و 3133 cm^{-1} به ارتعاشات O-H مربوط بوده و می تواند به جذب رطوبت سطحی یا گروه های هیدروکسیلی باقیمانده نسبت داده شود. پیک مشاهده شده در حدود 2922 cm^{-1} به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H زنجیره های کربنی اشاره دارد، در حالی که باندهای واقع در 1421 و 1028 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات پیوندهای C-C و C-H و ساختارهای کربنی نسبت داده می شوند. همچنین، پیک های مشخص در ناحیه های 902 ، 689 و 570 cm^{-1} به ارتعاشات مربوط به پیوندهای فلزی نیکل و کبالت مربوط بوده و حضور موفق این عناصر در ساختار نانوکامپوزیت را تأیید می کنند. در مجموع، نتایج آنالیز FTIR نشان دهنده تشکیل موفق چارچوب آلی-فلزی NiCoMOF و تبدیل مؤثر آن به نانوکامپوزیت NiCo@NC در اثر پیرولیز است. تغییرات جزئی در موقعیت و شدت پیک ها را می توان به برهم کنش بین فاز کربنی، گونه های فلزی نیکل و کبالت و بازآرایی ساختاری ناشی از فرآیند حرارتی نسبت داد که این موضوع با گزارش های پیشین در این زمینه همخوانی دارد [۲۳].



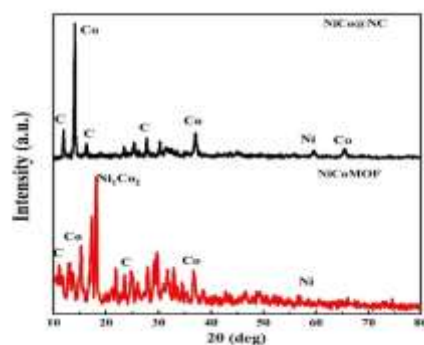
شکل ۱. طیف FTIR مربوط به NiCo@NC و NiCoMOF

۳-۱-۲- آزمون XRD

آنالیز XRD به عنوان یکی از روش های استاندارد و قابل اعتماد برای بررسی ساختار بلوری، شناسایی فازها، تعیین هندسه شبکه و ارزیابی میزان بلورینگی مواد مورد استفاده قرار می گیرد. در این روش، الگوی پراش حاصل از برهم کنش پرتو ایکس با صفحات بلوری نمونه ثبت شده و با داده های مرجع، امکان شناسایی فازهای کریستالی و تأیید تشکیل ساختارهای مورد نظر فراهم می شود. به دلیل حساسیت بالای این تکنیک به آرایش اتمی، XRD یکی از دقیق ترین روش ها برای بررسی تشکیل فاز و ساختار بلوری مواد به شمار می رود.

الگوهای XRD مربوط به نمونه های NiCoMOF و NiCo@NC در شکل ۲ ارائه شده است. در الگوی XRD نمونه NiCoMOF، پیک های پراش مشخصی در زوایای 2θ برابر با 14° ، 16° ، 18° و 22.5° مشاهده می شود که به ترتیب به صفحات بلوری (۰۲۲)، (۰۱۳)، (۲۲۲) و (۱۱۴) نسبت داده می شوند. حضور این پیک ها بیانگر تشکیل موفق ساختار بلوری چارچوب آلی-فلزی و نظم بلندبرد در شبکه کریستالی NiCoMOF است.

در مقابل، الگوی پراش نمونه NiCo@C تغییرات قابل توجهی را نسبت به نمونه اولیه نشان می دهد که ناشی از فرآیند پیرولیز و تبدیل ساختار NiCoMOF به فازهای فلزی/کربنی است. پیک های پراش مشاهده شده در زوایای حدود 44° ، 51° و 76° به ترتیب به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) نسبت داده می شوند که با فازهای فلزی نیکل و کبالت دارای ساختار مکعبی مرکزوجهی (fcc) مطابقت دارند. حضور این پیک ها تشکیل موفق نانوذرات فلزی نیکل و کبالت را در بستر کربنی تأیید می کند. علاوه بر این، پیک پهن مشاهده شده در حدود 25° به ساختار کربنی آمورف یا نیمه بلوری نسبت داده می شود که نشان دهنده تشکیل بستر کربنی حاصل از تجزیه لیگاندهای آلی در طی فرآیند حرارتی است. کاهش شدت و پهن شدن پیک ها در الگوی نانوکامپوزیت، بیانگر کاهش اندازه بلورها و افزایش میزان بی نظمی ساختاری در مقیاس نانو می باشد. مقایسه الگوهای پراش به دست آمده با داده های مرجع استاندارد (JCPDS) نشان می دهد که موقعیت و شدت پیک های مشاهده شده تطابق مناسبی با الگوهای مرجع فازهای نیکل، کبالت و کربن دارند. انطباق شاخص های میلر پیک ها با داده های استاندارد، تشکیل موفق نانوکامپوزیت NiCo@NC و حفظ ساختار بلوری فازهای فلزی پس از پیرولیز را تأیید می کند [۲۳؛ ۲۴].



شکل ۲. طیف XRD مربوط به نانوذرات NiCo@NC و NiCoMOF

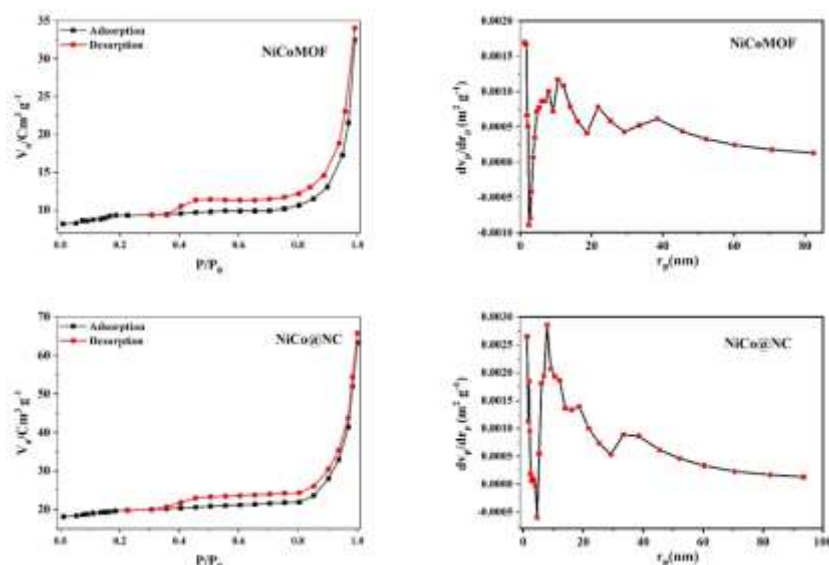
۳-۱-۳- BET آزمون

آنالیز جذب و واجذب نیتروژن به منظور بررسی ویژگی‌های سطحی شامل سطح ویژه، حجم کل منافذ و توزیع اندازه حفرات نمونه‌های سنتز شده انجام شد. ایزوترم‌های جذب-واجذب نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین ثبت گردیده و پارامترهای سطحی با استفاده از مدل BET محاسبه شدند. نیتروژن به عنوان جاذبی خنثی و غیرواکنشی، به طور گسترده برای ارزیابی دقیق ساختارهای متخلخل به کار گرفته می‌شود.

ایزوترم‌های جذب-واجذب نیتروژن و نمودارهای توزیع اندازه منافذ مربوط به نمونه‌های NiCoMOF و NiCo@NC در شکل ۳ نمایش داده شده‌اند و مقادیر کمی استخراج شده در جدول ۱ ارائه شده است. بر اساس نتایج BET، نمونه NiCoMOF دارای سطح ویژه‌ای برابر با $32/87 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ است، در حالی که این مقدار برای NiCo@NC به $71/21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ افزایش یافته است. افزایش قابل توجه سطح ویژه در نمونه پیرولیز شده را می‌توان به تشکیل ساختار کربنی متخلخل، ایجاد منافذ ثانویه و توزیع یکنواخت فازهای فلزی در بستر کربنی نسبت داد. حجم کل منافذ برای نمونه NiCoMOF برابر با $7/55 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ و برای NiCo@NC برابر با $16/36 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ به دست آمده است که نشان‌دهنده افزایش قابل توجه حجم منافذ پس از فرآیند پیرولیز می‌باشد. این افزایش بیانگر توسعه ساختار متخلخل و ایجاد مسیرهای نفوذی جدید در این ساختار است. بررسی توزیع اندازه حفرات نشان می‌دهد که نمونه NiCoMOF عمدتاً دارای منافذ مزوحفره‌ای با قطر متوسط حدود $5/98$ نانومتر است، در حالی که قطر متوسط منافذ در نانوکامپوزیت NiCo@NC به $87/4$ نانومتر کاهش یافته است. همچنین، مقادیر اندازه منافذ به ترتیب برابر با $7/55 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ برای NiCoMOF و $0/086 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ برای NiCo@NC محاسبه شده‌اند. کاهش قطر متوسط منافذ همراه با افزایش حجم و سطح ویژه نشان می‌دهد که ساختار نانوکامپوزیت شامل تعداد بیشتری از منافذ ریز و فعال است که می‌تواند دسترسی یون‌ها به سایت‌های فعال را تسهیل کند. در مجموع، نتایج آنالیز BET بیانگر آن است که نانوکامپوزیت NiCo@NC نسبت به نمونه اولیه NiCoMOF دارای سطح ویژه بالاتر، حجم منافذ بیشتر و توزیع مناسب‌تری از منافذ مزوحفره‌ای است. این ویژگی‌ها نقش مهمی در افزایش سطح تماس الکتروکاتود-الکترولیت و بهبود فرآیندهای انتقال جرم و ذخیره‌سازی بار ایفا می‌کنند که این موضوع با نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی نیز هم‌خوانی دارد [۲۵].

جدول ۱. پارامترهای آزمون BET

نمونه/پارامتر	حجم کلی [$\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ g}^{-1}$]	سطح ویژه [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]	اندازه منافذ [$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$]	قطر منافذ [nm]
NiCoMOF	۷/۵۵	۳۲/۸۷	۰/۰۴۹	۵/۹۸
NiCo@NC	۱۶/۳۶	۷۱/۲۱	۰/۰۸۶	۴/۸۷



شکل ۳. نمودار جذب و واجذب نیتروژن و توزیع منافذ مربوط به NiCoMOF و NiCo@NC

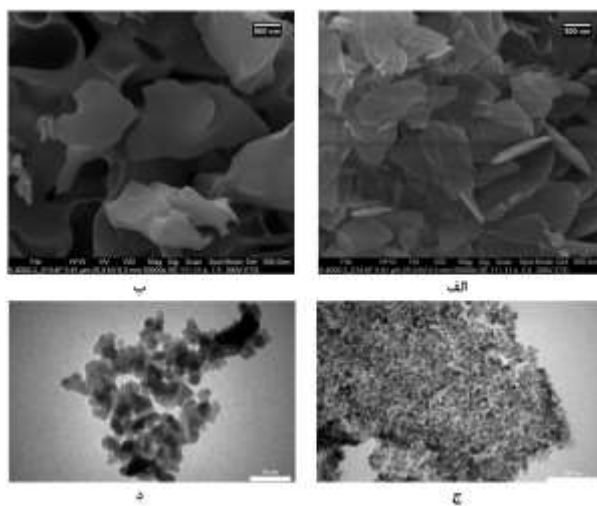
۳-۱-۴- آزمون FESEM

به منظور بررسی مورفولوژی سطح و تغییرات ساختاری ناشی از فرآیند پیرولیز، تصاویر FESEM از نمونه‌های NiCoMOF و NiCo@NC در بزرگنمایی یکسان (۵۰۰ nm) مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۴ ارائه شده است. تصویر FESEM مربوط به نمونه NiCoMOF نشان‌دهنده ساختاری متشکل از صفحات نازک، ورقه‌ای و نسبتاً منظم است که به صورت تجمع یافته روی یکدیگر قرار گرفته‌اند (شکل ۴ (الف)). این صفحات دارای لبه‌های مشخص و سطوح نسبتاً صاف بوده و مورفولوژی مشاهده شده با ساختار بلوری چارچوب‌های آلی-فلزی مبتنی بر لیگاندهای ایمیدازولی همخوانی دارد. تجمع ورقه‌ها در کنار یکدیگر موجب ایجاد فضاهای بین‌لایه‌ای شده است که می‌تواند نقش مؤثری در ایجاد منافذ مزوحفره‌ای ایفا کند. یکنواختی نسبی اندازه و شکل صفحات، بیانگر رشد کنترل شده بلورها در فرآیند سنتز NiCoMOF است. در تصویر FESEM مربوط به نمونه NiCo@NC (شکل ۴ (ب))، تغییرات قابل توجهی در مورفولوژی نسبت به نمونه اولیه مشاهده می‌شود. ساختار ورقه‌ای اولیه تا حد زیادی حفظ شده است، اما سطح صفحات زبرتر، نامنظم‌تر و دارای پیچ‌خوردگی‌های بیشتری است. این تغییرات ناشی از تجزیه لیگاندهای آلی و تشکیل بستر کربنی در طی فرآیند پیرولیز می‌باشد. همچنین، فشرده‌تر شدن ساختار و ایجاد ناهمواری‌های سطحی، بیانگر تشکیل شبکه‌ای کربنی با سایت‌های فعال متعدد است. حفظ چارچوب کلی ساختار در کنار افزایش زبری سطح و کاهش یکنواختی صفحات، نشان می‌دهد که فرآیند پیرولیز منجر به فروپاشی کامل ساختار MOF نشده، بلکه به تشکیل نانوکامپوزیتی مشتق از MOF با ساختار سلسله‌مراتبی منجر شده است. این ویژگی می‌تواند به افزایش سطح تماس الکتروود-الکترولیت و بهبود انتقال الکترون کمک کند. مقایسه مستقیم تصاویر FESEM نشان می‌دهد که تبدیل NiCoMOF به NiCo@NC با حفظ مورفولوژی کلی و در عین حال ایجاد تغییرات ریزساختاری مؤثر همراه بوده است. افزایش زبری سطح

و ایجاد نقص‌های ساختاری در NiCo@NC با نتایج آنالیز BET (افزایش سطح ویژه و حجم منافذ) و XRD (تشکیل فازهای فلزی/کربنی) کاملاً سازگار است.

۳-۱-۵- آنالیز TEM

به‌منظور بررسی ریزساختار داخلی و نحوه توزیع فازهای فعال در NiCo@NC، تصاویر TEM در بزرگنمایی ۵۰ و ۲۰۰ نانومتر تهیه شد که نتایج آن در شکل ۴ (ج) و (د) ارائه شده است. مطابق تصویر TEM، نمونه NiCo@NC از تجمع نانوذرات نسبتاً یکنواخت با اندازه‌های نانومتری تشکیل شده است که به‌طور پیوسته در یک بستر تیره‌تر پراکنده شده‌اند. نواحی تیره‌تر تصویر به حضور نانوذرات فلزی نیکل و کبالت با عدد اتمی بالاتر نسبت داده می‌شود، در حالی که نواحی روشن‌تر به بستر کربنی مشتق شده از چارچوب آلی-فلزی مربوط هستند. این کنتراست مشخص، تشکیل موفق نانوکامپوزیت فلز-کربن را تأیید می‌کند. نانوذرات فلزی مشاهده شده دارای اندازه‌ای در محدوده چندین نانومتر بوده و بدون تجمع شدید یا رشد دانه‌ای قابل توجه در سطح بستر کربنی توزیع شده‌اند. این توزیع یکنواخت نشان می‌دهد که بستر کربنی نقش مؤثری در مهار رشد نانوذرات و جلوگیری از کلوخه‌ای شدن آن‌ها در طی فرآیند پیرولیز ایفا کرده است. چنین ساختاری موجب افزایش تعداد سایت‌های فعال و بهبود پایداری ساختاری نانوکامپوزیت می‌شود. در مجموع، تصاویر TEM تأیید می‌کنند که نانوساختار NiCo@NC دارای ساختاری متشکل از نانوذرات فلزی نیکل و کبالت به‌خوبی پراکنده شده در یک ماتریس کربنی متخلخل است. این ریزساختار سلسله‌مراتبی نقش کلیدی در بهبود رسانایی الکترونی، افزایش دسترسی یون‌ها به سایت‌های فعال و ارتقای عملکرد الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت ایفا می‌کند.

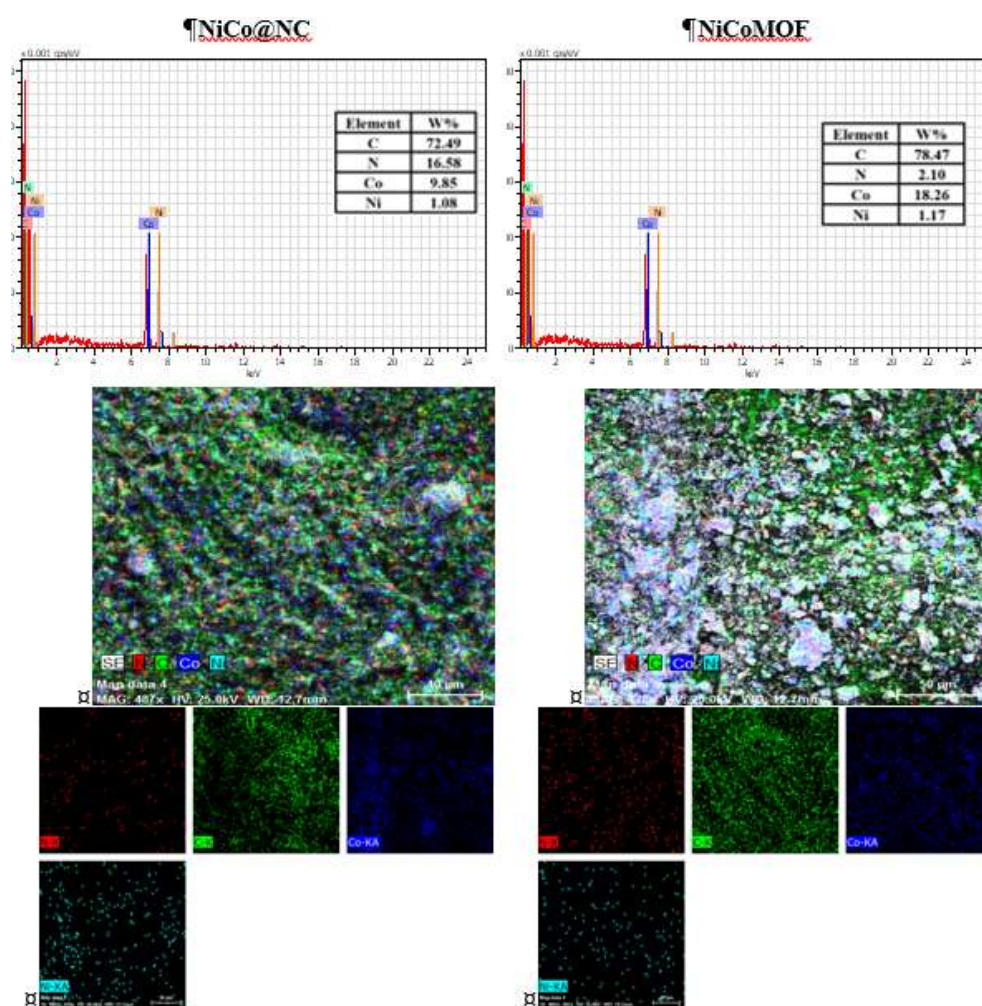


شکل ۴. FESEM مربوط به (الف) NiCoMOF (ب) NiCo@NC و TEM مربوط به (ج) و (د) NiCo@NC

۳-۱-۶- آزمون EDX

به‌منظور بررسی ترکیب عنصری و ارزیابی خلوص نمونه‌های NiCoMOF و NiCo@NC، آنالیز EDX انجام شد. این تکنیک امکان شناسایی کیفی و نیمه‌کمی عناصر موجود در نمونه و بررسی یکنواختی توزیع آن‌ها را فراهم می‌سازد. نتایج آنالیز EDX

به همراه درصد وزنی عناصر شناسایی شده در شکل ۵ ارائه شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، نمونه NiCoMOF شامل عناصر نیکل (Ni)، کبالت (Co)، کربن (C) و نیتروژن (N) است که حضور این عناصر با ساختار چارچوب آلی-فلزی مبتنی بر لیگاند ایمیدازولی کاملاً سازگار می باشد. در نانوکامپوزیت NiCo@NC نیز عناصر اصلی تشکیل دهنده شامل C، Ni، Co و N شناسایی شده اند که تأییدکننده حفظ ترکیب عنصری مورد انتظار پس از فرآیند پیرولیز است. عدم مشاهده عناصر ناخالص قابل توجه در طیف های EDX نشان دهنده خلوص مناسب نمونه های سنتز شده است. علاوه بر آنالیز طیفی، نقشه برداری عنصری برای NiCo@NC به منظور بررسی نحوه توزیع عناصر در سطح نمونه انجام شد. نتایج آنالیز نقشه های نشان می دهد که عناصر Ni، Co، C و N به طور یکنواخت در سراسر ساختار نانوکامپوزیت توزیع شده اند و تجمع موضعی یا فاز مجزای قابل تشخیصی مشاهده نمی شود. این توزیع همگن عناصر می تواند نقش مهمی در بهبود انتقال الکترون، افزایش تعداد سایت های فعال و ارتقای عملکرد الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت ایفا کند. در مجموع، نتایج آنالیز EDX و نقشه برداری عنصری، تشکیل موفق نانوکامپوزیت NiCo@NC با ترکیب عنصری مورد انتظار و پراکندگی یکنواخت عناصر فعال را تأیید می کند که با سایر نتایج شناسایی ساختاری و مورفولوژیکی نیز هم خوانی دارد.



شکل ۵. طیف EDX و نقشه برداری عنصری نانوذرات NiCo@NC و NiCoMOF

۳-۲- مطالعات الکتروشیمیایی

۳-۲-۱- تحلیل ولتاژمتری چرخه‌ای مقایسه‌ای

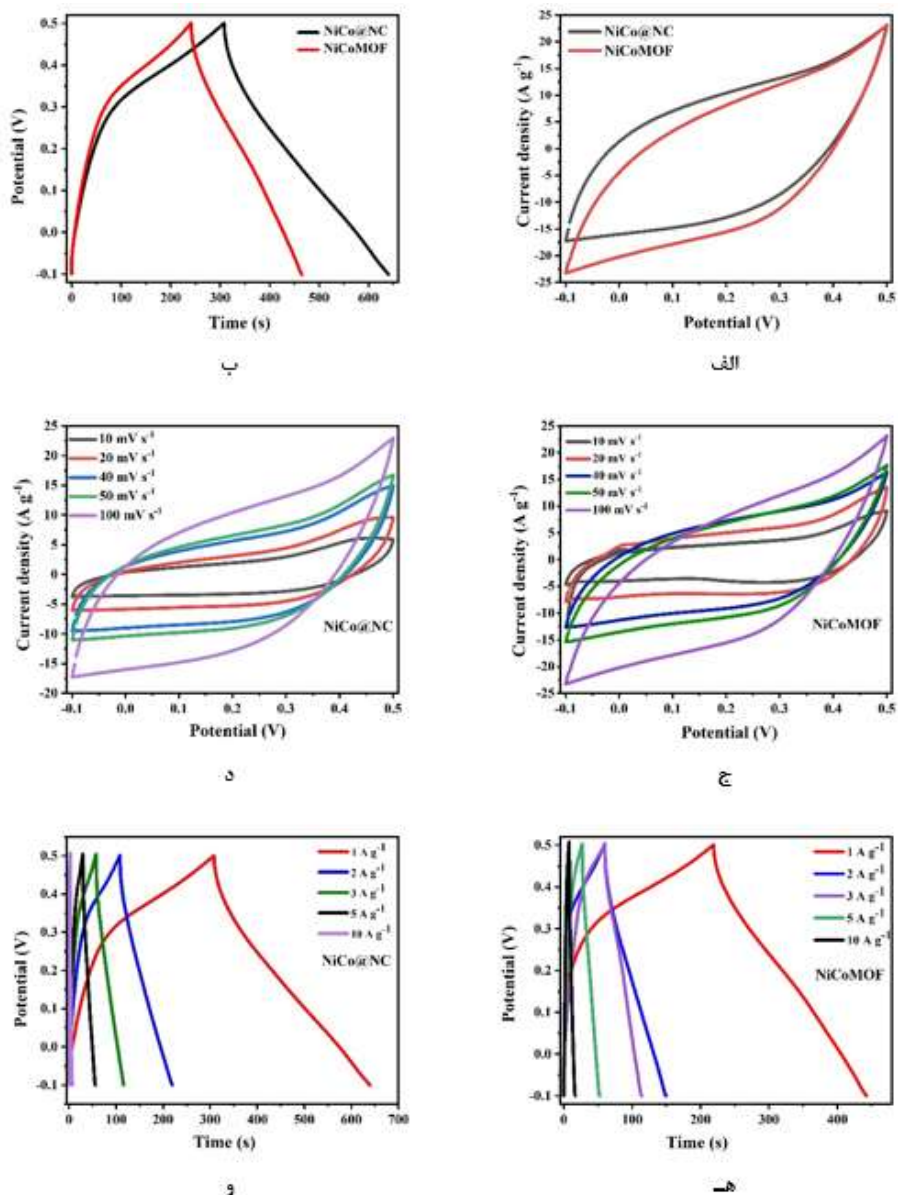
به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی و مقایسه عملکرد ذخیره‌سازی بار الکترودهای NiCoMOF و NiCo@NC، آزمون CV در بازه پتانسیل ۰/۱- تا ۰/۵ ولت انجام شد. منحنی‌های CV مقایسه‌ای این دو الکترو در شکل ۶ (الف) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر دو الکترو رفتار شبه‌خازنی غالب همراه با مؤلفه‌های فارادیک از خود نشان می‌دهند که این موضوع ناشی از واکنش‌های اکسایش-کاهش برگشت‌پذیر گونه‌های نیکل و کبالت است. با این حال، مساحت زیر منحنی CV الکترو NiCo@NC کمی بزرگ‌تر از نمونه NiCoMOF است که بیانگر ظرفیت ذخیره‌سازی بار بالاتر و تعداد بیشتر سایت‌های فعال الکتروشیمیایی در نانوکامپوزیت می‌باشد. همچنین، شکل یکنواخت‌تر و تقارن بهتر منحنی CV در NiCo@NC نشان‌دهنده سینتیک سریع‌تر انتقال بار و برگشت‌پذیری مناسب‌تر واکنش‌های الکتروشیمیایی نسبت به نمونه اولیه است.

به منظور ارزیابی کمی عملکرد ابرخازنی، آزمون GCD در دانسیته جریان یکسان 1 A g^{-1} برای هر دو الکترو انجام شد. منحنی‌های GCD مقایسه‌ای (شکل ۶ (ب)) نشان می‌دهند که الکترو NiCo@NC زمان تخلیه طولانی‌تر نسبت به الکترو NiCoMOF دارد که این موضوع بیانگر ظرفیت ویژه بالاتر آن (553 F g^{-1} نسبت به 373) است.

برای بررسی پایداری سینتیکی و وابستگی رفتار الکتروشیمیایی به نرخ روبش، آزمون CV در نرخ‌های روبش مختلف (mV s^{-1}) ۱۰ تا ۱۰۰ برای هر یک از الکتروها انجام شد. منحنی‌های CV مربوط به الکترو NiCo@NC در شکل ۶ (ج) نشان می‌دهند که با افزایش نرخ روبش، شکل کلی منحنی‌ها حفظ شده و افزایش یکنواخت چگالی جریان رخ می‌دهد که بیانگر انتقال سریع الکترون و نفوذ مناسب یون‌ها در ساختار الکترو است. در مقابل همان‌طور که در شکل ۶ (د) نشان داده شده است، الکترو NiCoMOF با افزایش نرخ روبش، انحراف بیشتری از شکل ایده‌آل از خود نشان می‌دهد که می‌تواند به محدودیت‌های نفوذ یونی و رسانایی کمتر در ساختار MOF نسبت داده شود. حفظ شکل منحنی‌ها در نرخ روبش‌های بالا برای NiCo@NC بیانگر رفتار شبه‌خازنی پایدار و پاسخ دینامیکی مناسب این نانوکامپوزیت است.

عملکرد الکتروها در دانسیته‌های جریان مختلف ($1, 2, 3, 5, 10 \text{ A g}^{-1}$) با استفاده از آزمون GCD مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در نمودارهای شکل ۶ (ه) و (و) مشاهده می‌شود، با افزایش دانسیته جریان، زمان تخلیه برای هر دو الکترو کاهش می‌یابد که رفتاری طبیعی در سیستم‌های ابرخازنی محسوب می‌شود. با این حال، الکترو NiCo@NC در تمامی دانسیته‌های جریان، زمان تخلیه طولانی‌تری نسبت به NiCoMOF از خود نشان می‌دهد که بیانگر حفظ بهتر ظرفیت در نرخ‌های جریان بالا است. این رفتار نشان می‌دهد که ساختار متخلخل، سطح ویژه بالاتر و بستر کربنی رسانای موجود در نانوکامپوزیت NiCo@NC نقش مؤثری در تسهیل انتقال یون و الکترون ایفا کرده است.

در مجموع، نتایج آزمون‌های CV و GCD نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت NiCo@NC در مقایسه با NiCoMOF از عملکرد الکتروشیمیایی برتری برخوردار است. افزایش مساحت منحنی‌های CV، زمان تخلیه طولانی‌تر در GCD، افت اهمی کمتر و حفظ عملکرد در نرخ‌های روبش و دانسیته‌های جریان بالا، همگی بیانگر اثر هم‌افزایی میان فازهای فلزی نیکل-کبالت و بستر کربنی رسانا در ساختار نانوکامپوزیت می‌باشد.



شکل ۶ (الف) منحنی‌های CV مقایسه‌ای الکترودهای NiCoMOF و NiCo@NC در بازه پتانسیل -۰/۱ تا ۰/۵ ولت و نرخ روبش ۵۰ mV s⁻¹، (ب) منحنی‌های GCD مقایسه‌ای الکترودهای NiCoMOF و NiCo@NC در دانسیته جریان ۱ A g⁻¹، منحنی‌های CV الکترودهای (ج) NiCoMOF و (د) NiCo@NC در نرخ‌های مختلف روبش از ۱۰ تا ۱۰۰ mV s⁻¹، منحنی‌های GCD الکترودهای (ه) NiCoMOF و (و) NiCo@NC در دانسیته‌های جریان مختلف از ۱ تا ۱۰ A g⁻¹.

عملکرد ابرخازنی الکتروود NiCo@NC با دیگر مواد الکتروودی مشابه در جدول ۲ مقایسه شده است. با توجه مقایسه صورت گرفته از ظرفیت بدست آمده در این پژوهش با مواد فعال الکتروودی مشابه می‌توان نتیجه گرفت عملکرد NiCo@NC رقابتی بوده و از ظرفیت مواد مشابه بالاتر می‌باشد.

جدول ۲. مقایسه عملکرد ابرخازنی ماده الکترودی این پژوهش با مواد مشابه

ردیف	ماده الکترودی	الکترولیت	ظرفیت	مرجع
۱	کامپوزیت کربن/اکسیدگرافن	سدیم هیدروکسید یک مولار	۳۶۰ فاراد بر گرم در یک آمپر بر گرم	[۲۶]
۲	کبالت با چارچوب آلی فلزی	سدیم هیدروکسید یک مولار	۳۳۴ فاراد بر گرم در یک آمپر بر گرم	[۲۷]
۳	کربن/اکسیدگرافن	سدیم سولفات یک مولار	۹۴ فاراد بر گرم در ۰,۲ آمپر بر گرم	[۲۸]
۴	کامپوزیت کربنی	پلیمر ژل فسفریک اسید	۳۵۰ فاراد بر گرم در یک آمپر بر گرم	[۲۹]
۵	نانو لوله های کربنی/منیزیم اکسید	سدیم سولفات یک مولار	۲۰۱ فاراد بر گرم در یک آمپر بر گرم	[۳۰]
۷	نیکل کبالت/اکسید گرافن با چارچوب آلی فلزی	سدیم هیدروکسید شش مولار	۶۵ فاراد بر گرم در ده آمپر بر گرم	[۳۱]
۸	نیکل منیزیم با چارچوب آلی فلزی	سدیم هیدروکسید شش مولار	۶۹۲ فاراد بر گرم در یک آمپر بر گرم	[۳۲]
۹	کربن دوپ شده با نیتروژن - اکسید کبالت/نیکل	اسید سولفوریک یک مولار	۵۵۳ فاراد بر گرم در یک آمپر بر گرم	پژوهش حاضر

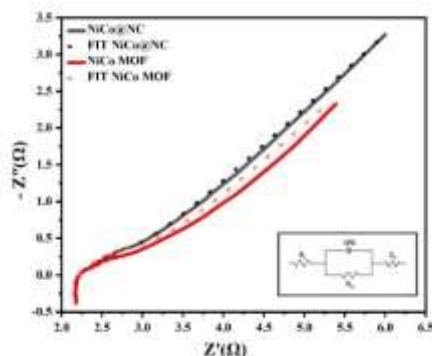
۳-۲-۲- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

به‌منظور بررسی مقاومت‌های الکتروشیمیایی، سینتیک انتقال بار و رفتار نفوذ یونی در الکترودهای NiCoMOF و نانوکامپوزیت NiCo@NC، آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در شرایط ولتاژ مدار باز، با دامنه نوسان ۱۰ میلی‌ولت و در بازه فرکانسی ۳۵ mHz تا ۱۰۰ kHz انجام شد. نمودارهای نایکوئیست حاصل در شکل ۷ و پارامترهای استخراج‌شده از برازش مدار معادل در جدول ۲ ارائه شده‌اند. در ناحیه فرکانس‌های بالا، نقطه تقاطع منحنی با محور حقیقی معرف مقاومت اهمی سامانه (Rs) است که شامل مقاومت الکترولیت، مقاومت تماس بین ماده فعال و جمع‌کننده جریان و مقاومت ذاتی الکتروده می‌باشد. مطابق داده‌های جدول ۱، مقدار Rs برای الکتروده NiCoMOF برابر با $2/201 \Omega$ و برای نانوکامپوزیت NiCo@NC برابر با Ω مطابق داده‌های جدول ۱، مقدار Rs برای الکتروده NiCoMOF برابر با $2/201 \Omega$ و برای نانوکامپوزیت NiCo@NC برابر با Ω می‌باشد. به‌دست آمده است. نزدیکی این مقادیر نشان می‌دهد که شرایط الکترولیت و مقاومت‌های تماس برای هر دو الکتروده تقریباً یکسان بوده و تفاوت عملکرد الکتروشیمیایی نمونه‌ها عمدتاً ناشی از ویژگی‌های ساختاری و الکترونی مواد فعال است. نیمه‌دایره مشاهده‌شده در ناحیه فرکانس‌های بالا و میانی به مقاومت انتقال بار (Rct) در فصل مشترک الکتروده-الکترولیت مربوط می‌شود. همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، مقدار Rct برای نانوکامپوزیت NiCo@NC برابر با $0/95 \Omega$ است که نسبت به مقدار متناظر آن برای NiCoMOF ($1/19 \Omega$) کاهش قابل‌توجهی نشان می‌دهد. این کاهش حدود ۲۰ درصدی در مقاومت انتقال بار، بیانگر تسهیل فرآیندهای فارادیک و انتقال الکترون سریع‌تر در ساختار NiCo@NC است که می‌تواند به حضور ماتریس کربنی رسانا، توزیع یکنواخت فازهای نیکل و کبالت و اثر هم‌افزایی بین این دو فلز نسبت داده شود. در مدار معادل،

به جای خازن ایده آل از عنصر فاز ثابت (CPE) استفاده شده است که بیانگر رفتار خازنی غیرایده آل ناشی از زبری سطح، تخلخل و ناهمگنی ساختاری الکترودها می باشد. مقدار پارامتر Q برای الکتروکد NiCoMOF برابر با 0.059 و برای نانوکامپوزیت NiCo@NC برابر با 0.044 گزارش شده است. مقدار کمتر Q در NiCo@NC نشان دهنده یکنواختی بهتر پاسخ خازنی و توزیع مناسب تر سایت های فعال الکتروشیمیایی در ساختار نانوکامپوزیت است. در ناحیه فرکانس های پایین، مشاهده خطی با شیب نزدیک به 45° به امپدانس واربرگ (W) و فرآیند نفوذ یونی در الکتروکد مربوط می شود. بر اساس داده های جدول ۲، مقدار پارامتر ZW برای نانوکامپوزیت NiCo@C برابر با $2/8 \Omega \cdot s^{-1/2}$ است که نسبت به مقدار متناظر آن برای ($2/9 \Omega \cdot s^{-1/2}$) NiCoMOF افزایش نشان می دهد. این افزایش مقاومت نفوذی می تواند ناشی از پیچیدگی بیشتر مسیرهای نفوذ یونی در ساختار نانوکامپوزیت، حضور هم زمان فازهای کربنی و اکسیدهای فلزی و همچنین افزایش تراکم سایت های فعال شبه خازنی باشد که در عین بهبود انتقال الکترون، موجب محدودیت نسبی در نفوذ یون ها در فرکانس های پایین می شود. با وجود افزایش مقاومت نفوذی، کاهش قابل توجه مقاومت انتقال بار (R_{ct}) در نانوکامپوزیت نقش غالب تری در بهبود عملکرد کلی الکتروکد ایفا می کند. این موضوع نشان می دهد که فرآیند ذخیره سازی بار در NiCo@NC بیش از آنکه توسط نفوذ یونی کنترل شود، تحت تأثیر سینتیک سریع انتقال الکترون و واکنش های شبه خازنی سطحی قرار دارد. این تفسیر با نتایج به دست آمده از آزمون های ولتامتری چرخه ای و شارژ-دشارژ گالوانواستاتیک، از جمله افزایش چگالی جریان و زمان تخلیه طولانی تر، کاملاً هم خوانی دارد. در مجموع، نتایج آنالیز EIS نشان می دهد که نانوکامپوزیت NiCo@NC اگرچه مقاومت نفوذی بالاتری نسبت به NiCoMOF دارد، اما به دلیل مقاومت انتقال بار کمتر و رسانایی الکترونی بالاتر، عملکرد ابرخازنی برتری از خود نشان می دهد. این رفتار بیانگر اثر هم افزایی بین بستر کربنی رسانا و فازهای فعال نیکل-کبالت در کنترل هم زمان سینتیک الکترونی و فرآیندهای ذخیره سازی بار است.

جدول ۲: پارامترهای محاسبه شده ی امپدانس الکتروشیمیایی برای دو الکتروکد NiCo@NC و NiCoMOF

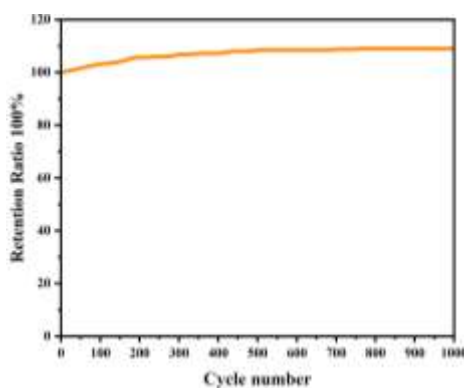
الکتروکد	R_s	Q	R_{ct}	$Z_W (\Omega \cdot s^{-1/2})$
NiCoMOF	۲/۲۰۱	۰/۰۵۹	۱/۱۹	۱/۹
NiCo@NC	۲/۲۰۴	۰/۰۴۴	۰/۹۵	۲/۸



شکل ۷. طیف EIS الکترودهای NiCo@NC و NiCoMOF به همراه تصویر مدار معادل استفاده شده در برازش منحنی

۳-۲-۳- پایداری چرخه‌ای

به منظور ارزیابی پایداری ساختاری و الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت NiCo@NC و بررسی قابلیت استفاده طولانی مدت آن به عنوان الکتروکد ابرخازنی، آزمون پایداری چرخه‌ای از طریق انجام چرخه‌های متوالی شارژ-دشارژ گالوانوستاتیک در چگالی جریان 1 A g^{-1} و در بازه پتانسیلی $0/1$ تا $0/5$ ولت انجام شد. تغییرات ظرفیت ویژه الکتروکد بر حسب تعداد چرخه‌ها تا ۱۰۰۰ چرخه در شکل ۸ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که ظرفیت ویژه الکتروکد NiCo@NC نه تنها افت محسوسی در طول چرخه‌ها ندارد، بلکه پس از ۱۰۰۰ چرخه شارژ-دشارژ، به حدود 109% مقدار اولیه افزایش می‌یابد. این پدیده که در بسیاری از مواد شبه‌خازنی و نانوکامپوزیت‌های مشتق شده از MOF گزارش شده است، معمولاً به عنوان فرآیند فعال سازی الکتروشیمیایی تدریجی تفسیر می‌شود و نشان دهنده بهبود دسترسی یون‌های الکترولیت به مراکز فعال الکتروشیمیایی در طول چرخه‌ها است. افزایش تدریجی ظرفیت را می‌توان به چند عامل اصلی نسبت داد: نخست، نفوذ تدریجی الکترولیت به درون تخلخل‌های ریز و مزوحفره‌ای ساختار کربنی مشتق شده از MOF که در چرخه‌های اولیه به طور کامل فعال نشده‌اند. دوم، فعال شدن تدریجی سایت‌های شبه‌خازنی مربوط به گونه‌های نیکل و کبالت و بهبود برگشت پذیری واکنش‌های اکسایش-کاهش سطحی در طول چرخه‌ها. سوم، پایداری مکانیکی و شیمیایی بستر کربنی دوپ شده با نیتروژن که از تجمع، حل شدن یا تخریب نانوذرات فلزی جلوگیری کرده و موجب حفظ ساختار الکتروکد در فرآیندهای تکرار شونده شارژ-دشارژ می‌شود. در مجموع، حفظ و حتی افزایش ظرفیت ویژه الکتروکد NiCo@NC پس از ۱۰۰۰ چرخه شارژ-دشارژ، بیانگر پایداری چرخه‌ای بسیار مطلوب، برگشت پذیری واکنش‌های شبه‌خازنی و استحکام ساختاری نانوکامپوزیت است. این ویژگی‌ها، در کنار ظرفیت ویژه بالا و مقاومت انتقال بار کم، نانوکامپوزیت NiCo@NC را به گزینه‌ای مناسب برای کاربرد در سامانه‌های ذخیره سازی انرژی با عمر چرخه‌ای طولانی، به ویژه ابرخازن‌ها، تبدیل می‌کند.



شکل ۸. پایداری چرخه‌ای الکتروکد NiCo@NC

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، پیرولیز کنترل شده یک MOF دوفلزی نیکل-کبالت به عنوان راهبردی کارآمد برای هم‌زمان فاز کربنی رسانا و فاز فعال اکسید فلزی مورد استفاده قرار گرفت. این رویکرد منجر به تشکیل نانوکامپوزیت NiCo@NC با ساختار

متخلخل پایدار، توزیع یکنواخت عناصر در بستر کربنی دپ شده با نیتروژن شد که شرایط مناسبی را برای انتقال الکترون و نفوذ یون‌های الکترولیت فراهم می‌کند. نتایج الکتروشیمیایی نشان داد که نانوکامپوزیت حاصل، به واسطه اثر هم‌افزایی بین ماتریس کربنی و فاز اکسید دوفلزی، عملکردی برتر نسبت به MOF اولیه ارائه می‌دهد. ظرفیت ویژه بالا (553 F g^{-1}) در A g^{-1})، حفظ ظرفیت مناسب در چگالی جریان‌های بالاتر، کاهش مقاومت انتقال بار ($R_{ct} \approx 0.95 \Omega$) و پایداری چرخه‌ای مطلوب (افزایش ظرفیت تا ۱۰۹٪ پس از ۱۰۰۰ چرخه) همگی بیانگر بهبود هم‌زمان خواص سینتیکی و ذخیره‌سازی بار در این ساختار نانوکامپوزیتی هستند. به‌طور کلی، نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که استفاده از MOF های دوفلزی به‌عنوان پیش‌ماده، یک مسیر مؤثر و قابل تعمیم برای طراحی مواد الکترودی پیشرفته با عملکرد بالا است. نانوکامپوزیت NiCo@NC معرفی شده می‌تواند به‌عنوان گزینه‌ای امیدبخش برای توسعه نسل جدید الکترودهای ابرخازنی و سایر سامانه‌های ذخیره‌سازی انرژی مورد توجه قرار گیرد.

۵- مراجع

- [1] Kumar, Y. A., Roy, N., Ramachandran, T., Hussien, M., Moniruzzaman, M., & Joo, S. W. (2024). Shaping the future of energy: The rise of supercapacitors progress in the last five years. *Journal of Energy Storage*, 98, 113040.
- [2] Aghazadeh, M., & Ghanadi, M. M. (2016). Preparation of supercapacitor electrode material based on the cobalt hydroxide nanoplates via cathodic electrodeposition and investigation of its supercapacitive performance. *Applied Chemistry Today*, 11(40), 85-98. (in person)
- [3] Simon, P., & Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature materials*, 7(11), 845-854.
- [4] Şahin, M. E., Blaabjerg, F., & Sangwongwanich, A. (2022). A comprehensive review on supercapacitor applications and developments. *Energies*, 15(3), 674.
- [5] Damiri, S., Samiei, Z., & Pouretedal, H. R. (2024). Electrochemical Characteristics and Supercapacitance of the Self-Assembled Catocene Complex on Carbon Microfiber Electrode. *Applied Chemistry Today*, 19(73), 11-26. (in person)
- [6] Xiao, J., Han, J., Zhang, C., Ling, G., Kang, F., & Yang, Q. H. (2022). Dimensionality, function and performance of carbon materials in energy storage devices. *Advanced Energy Materials*, 12(4), 2100775.
- [7] Rahmanian, A., & Naji, L. (2021). Study the effects of synthetic parameters of electrochemical oxidation with ammonium sulfate on electrochemical behavior of carbon cloth. *Applied Chemistry Today*, 16(58), 63-76. (in person)
- [8] Lemian, D., & Bode, F. (2022). Battery-supercapacitor energy storage systems for electrical vehicles: a review. *Energies*, 15(15), 5683.

- [9] Khanari, H., Lashkenari, M. S., & Esfandian, H. (2024). Polythiophene/nitrogen-doped reduced graphene oxide nanocomposite as a hybrid supercapacitor electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 68, 27-34.
- [10] Faraji, M., & Naderi, S. (2018). MWCNT/Co₃O₄ nanocomposite deposited onto TiO₂ nanotubes for supercapacitor applications. *Applied Chemistry Today*, 13(47), 35-44. (in persion)
- [11] Yazdani, S., Lashkenari, M. S., & Mehri, F. (2024). Design a novel mixed-ligand Ni-MOF/MWCNT nanocomposite to enhance the electrochemical performance of supercapacitors. *Synthetic Metals*, 307, 117702.
- [12] Alipour, A. H., Lashkenari, M. S., Ghorbani, M., & Kafshgari, L. A. (2025). In-situ growth of NiS-Ni₃S₄ on dual-ligand Co-MOF as a new electrode for high-performance supercapacitors. *Scientific Reports*, 15(1), 39075.
- [13] Mirzajani, R., & Dianati, M. (2024). Selective Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water, Wastewater, Vegetables and Soil after HS- SPME Using Molecularly Imprinted Polymer / UMCM-1/ Deep Eutectic Solvent Fiber by GC-FID. *Applied Chemistry Today*, 19(73), 177-198. (in persion)
- [14] Mosaddegh, F., Esfandian, H., & Lashkenari, M. S. (2024). Synthesis of NiO/ZnO/GO nanocomposites derived from Ni-Zn-H₂BDC metal- organic framework for high-performance supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 502, 144860.
- [15] Chai, L., Li, R., Sun, Y., Zhou, K., & Pan, J. (2025). MOF-derived Carbon-Based Materials for Energy-Related Applications. *Advanced Materials*, 37(8), 2413658.
- [16] Khakpour, F., Ghafouri Taleghani, H., & Soleimani Lashkenari, M. (2023). Metal-organic framework/sulfur-doped graphene oxide nanocomposite for high efficiency electrochemical double-layer capacitors. *Applied Organometallic Chemistry*, 37(3), e6969.
- [17] Rehman, A. U., Ullah, S., Khan, N. A., Javed, M. S., Gurbanova, L., Ismail, M. A., Nazir, M. A. (2025). MOF-based composite materials for supercapacitors: design, performance, and challenges. *Chemistry-An Asian Journal*, 20(17), e00453.
- [18] Kumar, A., Satpathy, B. K., Goyal, P., Upadhyay, R., Kiapi, M. R. A., Jasuja, K., Misra, S. K. (2025). Bimetallic MOF-derived CuO-Co₃O₄ heterostructures as high-capacity electrodes for asymmetric supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 520, 165685.
- [19] Cao, F., Zhang, X., Yin, Q., Yang, C., Liu, J., Liu, N., & Liu, R. (2024). Synergistic effect of bimetallic NiCo-MOF on foamed nickel for application in high-performance supercapacitors. *CrystEngComm*, 26(4), 484-493.
- [20] Qin, L., Liu, S., Qin, S., Liao, L., He, M., & Yu, J. (2022). MOF derived porous Ni/Co@ C nanocomposite as electromagnetic wave absorber with optimized impedance matching. *Composites Communications*, 33, 101196.

- [21] Li, F., Xia, H., & Ni, Q.-Q. (2021). Co, Ni-coordinated ZIF derived nitrogen doped carbon network with encapsulated alloy for microwave absorption. *Diamond and Related Materials*, 120, 108669.
- [22] Bi, Y., Ma, M., Liao, Z., Tong, Z., Chen, Y., Wang, R., Wu, G. (2022). One-dimensional Ni@Co/C@ PPy composites for superior electromagnetic wave absorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 605, 483-492.
- [23] Pan, A., Sun, X., Che, Y., Wang, Y., & Du, H. (2025). Reducing the excitation binding energy of covalent-organic frameworks via partial-confined NiCo-NC as internal nanoreactors for photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 697, 137944.
- [24] Hu, M., Zhao, D., Yan, X., Wang, Y., Zhang, J., Hu, X., Liu, P. (2025). Enhanced peroxymonosulfate activation for antibiotic and heavy metal removal using ZIF-67-derived magnetic Ni/Co-LDH@ NC: Bimetallic electronic synergy and oxygen vacancy effects. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 362, 124753.
- [25] Abbas, M. Q., Javeria, H., Shuhuan, C., Khan, J., Nazir, A., Ibrahim, S., & Du, Z. (2025). High-performance novel ZIF-67 and ZIF-67@ MWNTs composite adsorbents for efficient removal of pharmaceutical contaminant from water: Exceptional capacity and excellent reusability. *Separation and Purification Technology*, 355, 129645.
- [26] Zhang, Y., Zhu, B., Cai, X., Yuan, X., Zhao, S., Yu, J., & Qin, R. (2021). Rapid in situ polymerization of polyacrylonitrile/graphene oxide nanocomposites as precursors for high-strength carbon nanofibers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(14), 16846-16858.
- [27] Du, W., Bai, Y. L., Yang, Z., Li, R., Zhang, D., Ma, Z., & Xu, J. (2020). A conductive anionic Co-MOF cage with zeolite framework for supercapacitors. *Chinese Chemical Letters*, 31(9), 2309-2313.
- [28] Shah, S. S., & Aziz, M. A. (2024). Properties of electrode materials and electrolytes in supercapacitor technology. *Journal of Chemistry and Environment*, 3(1), 10-56946.
- [29] Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M., & Wu, N. (2013). Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. *Nanoscale*, 5(1), 72-88.
- [30] Nepal, M., Gudavalli, G. S., & Dhakal, T. P. (2025). MnO₂ nanoflowers electrodeposited on vertically aligned CNTs as binder-free electrodes for high-rate supercapacitors. *ACS omega*, 10(4), 3439-3448.
- [31] Cao, Y., Wu, M., Chen, Y., & Feng, X. (2025). Synthesis of 2D NiCo-MOF/GO/CNTs flexible films for high-performance supercapacitors. *Soft Matter*, 21(4), 604-612.
- [32] Zhong, Q., Liu, W., Yang, Y., Pan, W., Wu, M., Zheng, F., & Niu, H. (2021). Conductive NiMn-based bimetallic metal-organic gel nanosheets for supercapacitors. *Materials Advances*, 2(13), 4362-4369.