



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**



**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Εφαρμογή διμεταλλικών Metal Organic Frameworks (MOFs) σε  
υπερπυκνωτές**

ΤΟΥ

**ΚΛΟΚΑΝΑ ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΥ**

Επιβλέπων καθηγητής  
**ΧΡΗΣΤΟΣ ΑΡΓΥΡΟΥΣΗΣ**

**Αθήνα 2023**

---

---

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω των επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας, Χρήστο Αργυρούση, καθηγητή της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου, για την καθοδήγηση και την βοήθεια, που μου προσέφερε, καθόλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας στο εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών. Επίσης, πολύτιμη βοήθεια και προσοχή, μου παρείχαν η Χριστίνα Αγγελάρα, MSc, ο Δρ. Χρήστος Βαΐτσης και η υποψήφια διδάκτορας Μαρία Μεχίλη, τόσο σε επιστημονικό επίπεδο όσο και σε πρακτικό επίπεδο για την επίλυση διαφόρων προβλημάτων κατά την διάρκεια των πειραμάτων στο εργαστήριο. Τέλος, ευγνώμων είμαι για την ψυχολογική υποστήριξη των συμφοιτητών μου, οι οποίοι βρίσκονταν στο εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών και εκπονούσαν τις δικές τους διπλωματικές εργασίες.

---

## Περίληψη

Τα MOFs αποτελούν πρωτοπόρα υλικά, τα οποία έχουν εξαιρετικές ιδιότητες, όπως η μεγάλη ειδική επιφάνεια, οι ποικίλες δομές, που λαμβάνουν στον χώρο, η εύκολη διαμόρφωση των πόρων τους και η γρήγορη και εύκολη παραγωγή τους. Τα MOFs έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές, ενώ μελετάται και η χρήση τους ως ηλεκτρόδια σε υπερπυκνωτές. Η συγκεκριμένη εργασία μελετά τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των διμεταλλικών MOFs διενεργώντας τρεις ηλεκτροχημικούς ελέγχους, την κυκλική βολταμετρία, την γαλβανοστατική φόρτιση και εκφόρτιση και την ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης. Η συμπεριφορά των κελιών υπερπυκνωτών αξιολογείται ποιοτικά από την απόκλιση της μορφής των διαγραμμάτων των διαφόρων ελέγχων από την ιδανική μορφή, καθώς και ποσοτικά μέσω των τιμών της χωρητικότητας αναγμένη στην μάζα του ενεργού υλικού, της πυκνότητας ενέργειας, της πυκνότητας ισχύος και της αντίστασης του συστήματος. Παράλληλα, μελετήθηκε η επίδραση του ηλεκτρολύτη στην αποτελεσματικότητα της συσκευής χρησιμοποιώντας υδατικό ηλεκτρολύτη KOH 1M και οργανικό gel ηλεκτρολύτη PVA / H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Επίσης, κατασκευάστηκαν ασύμμετροι υπερπυκνωτές συνδυάζοντας την ψευδοχωρητική συμπεριφορά με το φαινόμενο της ηλεκτρικής διπλής στιβάδας (EDL). Πιο αποτελεσματικός συμμετρικός υπερπυκνωτής αναδείχθηκε εκείνος με τα ηλεκτρόδια CoMn MOFs και με gel ηλεκτρολύτη έχοντας ειδική χωρητικότητα 37.4mFg<sup>-1</sup> σε ρεύμα 0.20mA. Αντίστοιχα, πιο αποδοτικός ασύμμετρος υπερπυκνωτής ήταν εκείνος με κάθοδο CoMn MOF, άνοδο MWCNTs και ηλεκτρολύτη KOH 1M με ειδική χωρητικότητα 53.9mFg<sup>-1</sup> σε ρεύμα 0.25mA.

**Λέξεις-Κλειδιά:** metal organic frameworks (MOFs), υπερπυκνωτές, κυκλική βολταμετρία (CV), ψευδοχωρητικότητα (PC), ηλεκτρική διπλή στιβάδα (EDL).

---

## Abstract

MOFs are novel materials with exceptional properties, such as increased specific surface area, easily tailored pores, they take diverse structures in space and their production is quick and easy. MOFs are used in various applications, while their use as electrode materials in supercapacitors is also being studied. This work studies the electrochemical properties of bimetallic MOFs by performing three electrochemical tests, cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge and electrochemical impedance spectroscopy. The behaviour of supercapacitor cells is evaluated qualitatively by the deviation of the form of the diagrams, of the various electrochemical tests, from the ideal form, as well as quantitatively through the values of the capacity reduced to the mass of the active material, the energy density, the power density and the resistance of the system. Moreover, the effect of the electrolyte on the device efficiency was studied using 1M KOH aqueous electrolyte and PVA / H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> organic gel electrolyte. Asymmetric supercapacitors, also, were fabricated combining pseudocapacitive behaviour with the electric double layer (EDL) phenomenon. The most effective symmetric supercapacitor was the one with CoMn MOF electrodes and with the gel electrolyte exhibiting a specific capacitance of 37.4mFg<sup>-1</sup> at a current of 0.20mA. The most effective asymmetric supercapacitor was the one with CoMn MOF as cathode, MWCNTs as anode and KOH 1M as electrolyte exhibiting a specific capacitance of 53.9mFg<sup>-1</sup> at a current of 0.2mA.

**Keywords:** metal organic frameworks (MOFs), supercapacitors, cyclic voltammetry (CV), pseudocapacitance (PC), electrical double layer (EDL)

## Περιεχόμενα

<b>1. Εισαγωγή</b>	<b>2</b>
1.1 Υπερπυκνωτές	3
1.1.1 Δομή Πυκνωτών	3
1.1.2 Δομή Υπερπυκνωτών	5
1.1.3 Πυκνωτές ηλεκτρικού διπλού στρώματος (EDLCs)	6
1.1.4 Ψευδοπυκνωτές	11
1.1.5 Υβριδικοί / Ασύμμετροι / Συμμετρικοί Υπερπυκνωτές	13
1.2 Υλικά ηλεκτροδίων για τους υπερπυκνωτές	14
1.2.1 EDLC υλικά	14
1.2.2 Ψευδοχωρητικά υλικά	15
1.2.3 Υλικά για ασύμμετρους και υβριδικούς υπερπυκνωτές	16
1.3 Ηλεκτρολύτες	16
1.3.1 Υδατικοί Ηλεκτρολύτες	17
1.3.2 Οργανικοί Ηλεκτρολύτες	18
1.3.3 Ιοντικοί Ηλεκτρολύτες	18
1.3.4 Στερεής Κατάστασης Ηλεκτρολύτες	19
1.3.5 Οξειδοαναγωγικά Ενεργοί Ηλεκτρολύτες	19
1.4 Διαχωριστές	20
1.5 Συλλέκτες Ρεύματος	20
1.6 Αξιολόγηση αποτελεσματικότητας Υπερπυκνωτών	21
1.6.1 Κυκλική βολταμετρία	21
1.6.2 Γαλβανοστατική φόρτιση-εκφόρτιση	22
1.6.3 Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης	23
1.7 Εφαρμογές	24
<b>2. Metal Organic Frameworks</b>	<b>26</b>
2.1 Δομή MOFs	26
2.2 Μέθοδοι παρασκευής	27
2.2.1 Διαλυτοθερμική (Solvothermal) / Υδροθερμική Μέθοδος	27
2.2.2 Μέθοδος Διάχυσης	28
2.2.3 Μέθοδος Μικροκυμάτων	28
2.2.4 Μηχανοχημική Μέθοδος	29
2.2.5 Ηχοχημική Μέθοδος	29
2.2.6 Ηλεκτροχημική Μέθοδος	30
2.3 MOFs στους Υπερπυκνωτές (SCs)	31
2.3.1 Μονομεταλλικά και πολυμεταλλικά MOFs	31
2.3.2 Σύνθετα υλικά με MOFs	32
2.3.3 MOF @ Οξειδία / Υδροξείδια μετάλλων	33
2.3.4 MOF @ υλικά άνθρακα	33

2.3.5 MOF @ Αγώγιμο πολυμερές	35
2.3.6 Παράγωγα Οξειδία Μετάλλων από MOFs	35
2.3.7 Παράγωγα Ανθράκων από MOFs	36
2.4 Άλλες Εφαρμογές	37
2.4.1 Μεταφορά Φαρμάκων	37
2.4.2 Αποθήκευση Αερίων	38
2.4.3 Ρόφηση / Διαχωρισμός Αερίων	38
2.4.4 Κατάλυση	38
<b>3. Πειραματικό μέρος</b>	<b>40</b>
3.1 Σύνθεση MOFs	40
3.1.1 Αντιδραστήρια για την σύνθεση των MOFs	40
3.1.2 Εξοπλισμός σύνθεσης και χαρακτηρισμού MOFs	41
3.1.3 Σύνθεση CoMn MOF	41
3.1.4 Σύνθεση Ni <sub>2</sub> Co MOF	42
3.1.5 Σύνθεση NiCoMn <sub>0.25</sub> MOF	43
3.1.6 Σύνθεση Co <sub>2</sub> Zn MOF	44
3.1.7 Σύνθεση NiZn MOF	45
3.2 Ηλεκτροχημικά Πειράματα	46
3.2.1 Αντιδραστήρια για τα ηλεκτροχημικά πειράματα	46
3.2.2 Εξοπλισμός για τον ηλεκτροχημικό έλεγχο	46
3.2.3 Προετοιμασία Ηλεκτροδίων	46
3.2.4 Διατάξεις	47
3.2.5 Ηλεκτροχημικοί Μέθοδοι Ec-LAB	50
<b>4. Αποτελέσματα</b>	<b>55</b>
4.1 CoMn MOF	55
4.2 Ni <sub>2</sub> Co MOF	62
4.3 NiCoMn <sub>0.25</sub> MOF	69
4.4 Co <sub>2</sub> Zn MOF	77
4.5 NiZn MOF	83
4.6 CoMn MOF / MWCNTs	90
4.7 Ni <sub>2</sub> Co MOF / MWCNTs	93
4.8 CoMn MOF / GO	96
<b>Συμπεράσματα</b>	<b>99</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>100</b>

## Λίστα Εικόνων

Εικόνα 1.1: Διάγραμμα Ragone για ηλεκτροχημικά συστήματα μετατροπής ενέργειας, μηχανών καύσης, τουρμπινών και πυκνωτών [1]	3
Εικόνα 1.2: Δομή πυκνωτή παράλληλων πλακών [3]	5
Εικόνα 1.3: Δομή Υπερπυκνωτή [3]	5
Εικόνα 1.4: a) Μοντέλο Helmholtz, b) Μοντέλο Gouy-Chapman, c) Μοντέλο Stern [7]	8
Εικόνα 1.5: (a) Επίδραση του μεγέθους του κρυσταλλίτη του ηλεκτροδίου $\text{LiCoO}_2$ , (b) Διάγραμμα CV του $\text{Ni(OH)}_2$ [20]	11
Εικόνα 1.6: Οι 3 ψευδοχωρητικοί μηχανισμοί αποθήκευσης φορτίου, A) προσρόφηση, B) οξειδοαναγωγή, C) παρεμβολή [22]	12
Εικόνα 1.7: Διάφορα είδη ηλεκτρολυτών για τους υπερπυκνωτές [3]	17
Εικόνα 1.8: (a) CV του $\text{RuO}_2$ , PC υλικού [59] (b) CV ενός EDLC [22]	22
Εικόνα 1.9: Τυπικό διάγραμμα GCD για EDLCs και PCs [52]	23
Εικόνα 1.10: Τυπικό διάγραμμα EIS για υπερπυκνωτές [22]	24
Εικόνα 2.1: Ενδεικτικές δομές MOFs μεγάλου πορώδους [65]	26
Εικόνα 2.2: Υδροθερμική μέθοδος και μέθοδος μικροκυμάτων [72]	28
Εικόνα 2.3: Μηχανοχημική μέθοδος σύνθεσης MOF [73]	29
Εικόνα 2.4: Ηλεκτροχημική μέθοδος σύνθεσης MOF [73]	30
Εικόνα 3.1: $\text{CoMn}$ MOF	42
Εικόνα 3.2: $\text{Ni}_2\text{Co}$ MOF	43
Εικόνα 3.3: $\text{NiCoMn}_{0.25}$ MOF	44
Εικόνα 3.4: $\text{Co}_2\text{Zn}$ MOF	45
Εικόνα 3.5: $\text{NiZn}$ MOF	46
Εικόνα 3.6: Διάταξη συστήματος τριών ηλεκτροδίων	48
Εικόνα 3.7: Διατάξεις κελιών υπερπυκνωτών	49
Εικόνα 3.8: a) Η δεύτερη διάταξη κελιού υπερπυκνωτή, b) Η πρώτη διάταξη κελιού υπερπυκνωτή ολοκληρωμένη	49
Εικόνα 3.9: Ενδεικτική εικόνα του Ec-LAB για την CV μέθοδο	51
Εικόνα 3.10: Ενδεικτική εικόνα του Ec-LAB για την GCD μέθοδο	53
Εικόνα 3.11: Ενδεικτική εικόνα του Ec-LAB για την EIS μέθοδο	54
Εικόνα 4.1: XRD αναφοράς [107] (κόκκινη γραμμή) με πειραματικό XRD του $\text{CoMn}$ MOF (μαύρη γραμμή)	56
Εικόνα 4.2: $\text{CoMn}$ MOF CV τεστ συστήματος τριών ηλεκτροδίων	57
Εικόνα 4.3: $\text{CoMn}$ MOF Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη $\text{KOH}$ 1 M, a) CV, b) GCD, c) EIS	59
Εικόνα 4.4: $\text{CoMn}$ MOF Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη gel PVA / $\text{H}_3\text{PO}_4$ a) CV, b) GCD, c) EIS	61

Εικόνα 4.5: XRD αναφοράς [108] (έντονη μαύρη γραμμή) με πειραματικό XRD του Ni <sub>2</sub> Co MOF (απαλή μαύρη γραμμή)	63
Εικόνα 4.6: Ni <sub>2</sub> Co MOF CV τεστ συστήματος τριών ηλεκτροδίων	64
Εικόνα 4.7: Ni <sub>2</sub> Co MOF Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη KOH 1 M, a) CV, b) GCD, c) EIS	66
Εικόνα 4.8: Ni <sub>2</sub> Co MOF Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη gel PVA / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , a) CV, b) GCD, c) EIS	68
Εικόνα 4.9: XRD αναφοράς [83] (κόκκινη γραμμή) με πειραματικό XRD του NiCoMn <sub>0.25</sub> MOF (μαύρη γραμμή)	70
Εικόνα 4.10: NiCoMn <sub>0.25</sub> MOF CV τεστ συστήματος τριών ηλεκτροδίων	71
Εικόνα 4.11: NiCoMn <sub>0.25</sub> MOF Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη KOH 1 M, a) CV, b) GCD, c) EIS	73
Εικόνα 4.12: NiCoMn <sub>0.25</sub> MOF Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη gel PVA / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , a) CV, b) GCD, c) EIS	75
Εικόνα 4.13: XRD αναφοράς [109] (πορτοκαλί γραμμή) με πειραματικό XRD του Co <sub>2</sub> Zn MOF (μαύρη γραμμή)	77
Εικόνα 4.14: Co <sub>2</sub> Zn MOF CV τεστ συστήματος τριών ηλεκτροδίων	78
Εικόνα 4.15: Co <sub>2</sub> Zn MOF Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη KOH 1 M, a) CV, b) GCD, c) EIS	80
Εικόνα 4.16: Co <sub>2</sub> Zn MOF Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη gel PVA / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , a) CV, b) GCD, c) EIS	82
Εικόνα 4.17: XRD αναφοράς [110] (έντονη μαύρη γραμμή) με πειραματικό XRD του NiZn MOF (απαλή μαύρη γραμμή)	84
Εικόνα 4.18: NiZn MOF CV τεστ συστήματος τριών ηλεκτροδίων	85
Εικόνα 4.19: NiZn MOF Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη KOH 1 M, a) CV, b) GCD, c) EIS	87
Εικόνα 4.20: NiZn MOF Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη gel PVA / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , a) CV, b) GCD, c) EIS	89
Εικόνα 4.21: CoMn MOF/ MWCNTs Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη KOH 1 M, a) CV, b) GCD, c) EIS	92
Εικόνα 4.22: Ni <sub>2</sub> Co MOF / MWCNTs Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη KOH 1 M, a) CV, b) GCD, c) EIS	95
Εικόνα 4.23: CoMn MOF / GO Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη KOH 1 M, a) CV, b) GCD, c) EIS	98



## Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1.1: Σύγκριση μπαταριών, πυκνωτών και υπερπυκνωτών [8]	6
Πίνακας 1.2: Σύγκριση διαφόρων ειδών υπερπυκνωτών [27]	13
Πίνακας 3.1: Λίστα χημικών για την σύνθεση των MOFs	40
Πίνακας 4.1: Μέγεθος κρυσταλλίτη του CoMn MOF	55
Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα CV για CoMn MOF διάταξης τριών ηλεκτροδίων	61
Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα CV για CoMn MOF διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό και gel ηλεκτρολύτη	62
Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα GCD για CoMn MOF διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό και gel ηλεκτρολύτη	62
Πίνακας 4.5: Μέγεθος κρυσταλλίτη του Ni <sub>2</sub> Co MOF	63
Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα CV για Ni <sub>2</sub> Co MOF διάταξης τριών ηλεκτροδίων	68
Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα CV για Ni <sub>2</sub> Co MOF διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό και gel ηλεκτρολύτη	69
Πίνακας 4.8: Αποτελέσματα GCD για Ni <sub>2</sub> Co MOF διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό και gel ηλεκτρολύτη	69
Πίνακας 4.9: Μέγεθος κρυσταλλίτη του NiCoMn <sub>0.25</sub> MOF	70
Πίνακας 4.10: Αποτελέσματα CV για NiCoMn <sub>0.25</sub> MOF διάταξης τριών ηλεκτροδίων	75
Πίνακας 4.11: Αποτελέσματα CV για NiCoMn <sub>0.25</sub> MOF διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό και gel ηλεκτρολύτη	76
Πίνακας 4.12: Αποτελέσματα GCD για NiCoMn <sub>0.25</sub> MOF διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό και gel ηλεκτρολύτη	76
Πίνακας 4.13: Μέγεθος κρυσταλλίτη του Co <sub>2</sub> Zn MOF	77
Πίνακας 4.14: Αποτελέσματα CV για Co <sub>2</sub> Zn MOF διάταξης τριών ηλεκτροδίων	82
Πίνακας 4.15: Αποτελέσματα CV για Co <sub>2</sub> Zn MOF διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό και gel ηλεκτρολύτη	83
Πίνακας 4.16: Αποτελέσματα GCD για Co <sub>2</sub> Zn MOF διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό και gel ηλεκτρολύτη	83
Πίνακας 4.17: Μέγεθος κρυσταλλίτη του NiZn MOF	84
Πίνακας 4.18: Αποτελέσματα CV για NiZn MOF διάταξης τριών ηλεκτροδίων	89
Πίνακας 4.19: Αποτελέσματα CV για NiZn MOF διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό και gel ηλεκτρολύτη	89
Πίνακας 4.20: Αποτελέσματα GCD για NiZn MOF διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό και gel ηλεκτρολύτη	90
Πίνακας 4.21: Αποτελέσματα CV για CoMn MOF / MWCNTs διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό ηλεκτρολύτη	92

---

Πίνακας 4.22: Αποτελέσματα GCD για CoMn MOF / MWCNTs διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό ηλεκτρολύτη	93
Πίνακας 4.23: Αποτελέσματα CV για Ni <sub>2</sub> Co MOF / MWCNTs διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό ηλεκτρολύτη	95
Πίνακας 4.24: Αποτελέσματα GCD για Ni <sub>2</sub> Co MOF / MWCNTs διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό ηλεκτρολύτη	96
Πίνακας 4.25: Αποτελέσματα CV για CoMn MOF / GO διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό ηλεκτρολύτη	98
Πίνακας 4.26: Αποτελέσματα GCD για CoMn MOF / GO διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό ηλεκτρολύτη	99

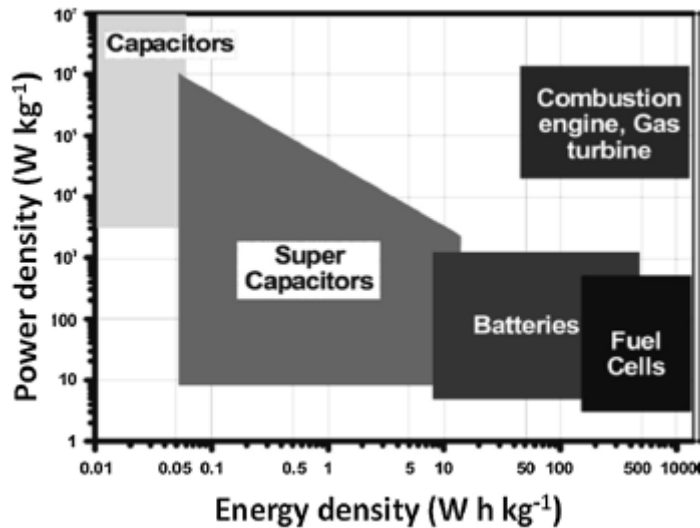
# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

---

# 1. Εισαγωγή

Ο σύγχρονος κόσμος έχει ανάγκη από μεγάλα ποσά ενέργειας, για να διατηρηθεί και να συνεχίζει τις λειτουργίες του. Η απαιτούμενη ενέργεια, τα τελευταία χρόνια, προέρχεται κατά κύριο λόγο από τα ορυκτά καύσιμα, γεγονός το οποίο επιφέρει σημαντικές επιπτώσεις όχι μόνο στις ζωές των ανθρώπων αλλά και στους υπόλοιπους ζωντανούς οργανισμούς και το περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα, τα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων συνεχώς μειώνονται με αποτέλεσμα να δημιουργούνται προβλήματα στην οικονομία, καθώς η έλλειψη φθηνής ενέργειας επηρεάζει όλους τους τομείς την ανθρώπινης δραστηριότητας. Παράλληλα, η καύση των ορυκτών καυσίμων παράγει μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα και άλλων αερίων του θερμοκηπίου, με αποτέλεσμα την υπερθέρμανση του πλανήτη και την έντονη παρουσία της κλιματικής αλλαγής. Για την μείωση του αντικτύπου των ορυκτών καυσίμων στον πλανήτη, η επιστήμη έχει στραφεί σε εναλλακτικούς τρόπους αποθήκευσης ενέργειας, επικεντρώνοντας τις μελέτες στην κατασκευή μπαταριών, κυψέλες καυσίμων και υπερπυκνωτών (SCs).

Οι υπερπυκνωτές έχουν γίνει το επίκεντρο αρκετών ερευνών, επειδή έχουν μεγάλη ειδική χωρητικότητα ( $C_{sp}$ ), μεγάλο κύκλο ζωής, υψηλή πυκνότητα ισχύος ( $P_g$ ) και γεφυρώνουν το χάσμα πυκνότητας ενέργειας ( $E_g$ ), που υπάρχει μεταξύ των συμβατικών πυκνωτών και των κυψελών καυσίμου, μπαταριών. Οι υπερπυκνωτές έχουν είδει χρησιμοποιηθεί για πρακτικές εφαρμογές, σε κινητά τηλέφωνα, ψηφιακές κάμερες, υπολογιστές, υβριδικά και ηλεκτρικά οχήματα. Παρόλα τα πλεονεκτήματα, που εμφανίζουν οι υπερπυκνωτές, υπάρχουν περιθώρια για την περαιτέρω βελτίωση και αποτελεσματικότερη λειτουργία τους, με σκοπό την αύξηση των πυκνότητα ισχύος και πυκνότητα ενέργειας σε επίπεδο συγκρίσιμο με αυτό των μηχανών εσωτερικής καύσης, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα Ragone (Εικόνα 1.1) [1].



Εικόνα 1.1. : Διάγραμμα Ragone για ηλεκτροχημικά συστήματα μετατροπής ενέργειας, μηχανών καύσης, τουρμπινών και πυκνωτών [1]

## 1.1 Υπερπυκνωτές

### 1.1.1 Δομή Πυκνωτών

Οι συμβατικοί πυκνωτές αποτελούν μια παθητική ηλεκτρική συσκευή με δύο τερματικά και αποθηκεύουν την ηλεκτρική ενέργεια με την μορφή ηλεκτρικού πεδίου. Η πιο συνηθισμένη και απλούστερη μορφή ενός πυκνωτή είναι εκείνη των παράλληλων πλακών. Η συγκεκριμένη διάταξη διαμορφώνεται από δύο αγώγιμα υλικά, ηλεκτρόδια, τοποθετημένα παράλληλα μεταξύ τους σε απόσταση  $d$  και ενδιάμεσά τους βρίσκεται το διηλεκτρικό μέσο, το οποίο εμποδίζει την ροή ρεύματος από το ένα ηλεκτρόδιο στον άλλο, δρώντας ως μονωτής. Το διηλεκτρικό μέσο μπορεί να είναι το κενό, ο αέρας, κάποιο πολυμερές ή κεραμικό. Με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού στον πυκνωτή, στην επιφάνεια κάθε πλάκας συσσωρεύεται αντίθετο φορτίο με την άλλη πλάκα. Έτσι, στην επιφάνεια κάθε αγωγού υπάρχει ίσο και αντίθετο φορτίο και λόγω διαφοράς δυναμικού δημιουργείται ηλεκτρικό πεδίο. Όταν ο πυκνωτής συσσωρεύσει την πλήρη ποσότητα φορτίου, που μπορεί, τότε ο πυκνωτής είναι φορτισμένος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας. Στην περίπτωση

της εκφόρτισης το φορτίο φεύγει από τα ηλεκτρόδια και κινείται στο κύκλωμα παρέχοντας ενέργεια, μέχρι την ηλεκτρική ουδετεροποίηση των ηλεκτροδίων [2]. Η χωρητικότητα  $C$  (F) του πυκνωτή ορίζεται ως ο λόγος του φορτίου  $Q$  (C) προς το δυναμικό  $V$  (V).

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1.1)$$

Η εξίσωση (1.1) με περαιτέρω επίλυση μετατρέπεται στην παρακάτω σχέση:

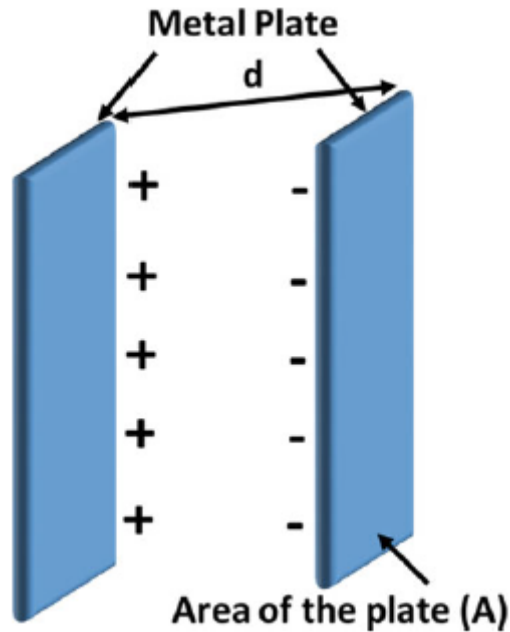
$$C = \frac{\epsilon A}{d} = \epsilon_0 k \frac{A}{d} \quad (1.2)$$

όπου  $\epsilon$  είναι η διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού μέσου ( $\text{Fm}^{-1}$ ),  $A$  η επιφάνεια των ηλεκτροδίων ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ),  $\epsilon_0$  η διηλεκτρική σταθερά του κενού ( $\text{Fm}^{-1}$ ) και  $k$  η σχετική διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού μέσου συγκριτικά με εκείνη του κενού. Όπως φαίνεται και από την παραπάνω εξίσωση η χωρητικότητα ενός πυκνωτή επηρεάζεται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του και από την φύση του διηλεκτρικού μέσου. Η ενέργεια, η οποία μπορεί να αποθηκευτεί σε έναν πυκνωτή, δεν είναι απεριόριστη και καθορίζεται από το δυναμικό διηλεκτρικής κατάρρευσης (dielectric breakdown voltage). Το δυναμικό αυτό καθορίζεται από την διηλεκτρική αντοχή  $U_d$  του κάθε διηλεκτρικού μέσου, σύμφωνα με την σχέση  $V_{bd} = U_d d$  [3]. Η μέγιστη ενέργεια, που μπορεί να αποθηκεύσει ένας πυκνωτής υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 = \frac{1}{2} \frac{\epsilon A}{d} (U_d d)^2 = \frac{1}{2} \epsilon A d U_d^2 \quad (1.3)$$

όπου  $E$  η αποθηκευμένη ενέργεια (J),  $C$  η χωρητικότητα (F),  $V$  το δυναμικό (V),  $\epsilon$  η διηλεκτρική σταθερά ( $\text{Fm}^{-1}$ ),  $A$  η επιφάνεια των ηλεκτροδίων ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ),  $d$  η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων (m) και  $U_d$  η διηλεκτρική αντοχή ( $\text{Vm}^{-1}$ ).

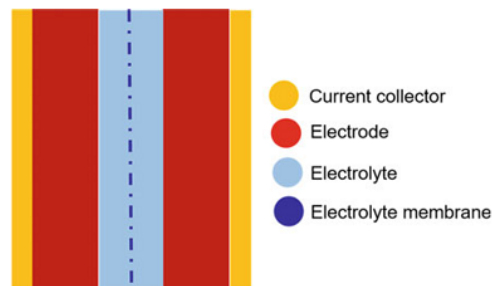
Οι συμβατικοί πυκνωτές εμφανίζουν χαμηλή πυκνότητα ενέργειας συγκριτικά με τις μπαταρίες και τις κυψέλες καυσίμου, γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι αποθηκεύουν μικρή ποσότητα ενέργειας. Η πυκνότητα ισχύος, αντίθετα, εμφανίζει πολύ υψηλές τιμές, γεγονός που συνεπάγεται την δυνατότητα των πυκνωτών να μεταφέρουν ηλεκτρική ενέργεια σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα.



Εικόνα 1.2. : Δομή πυκνωτή παράλληλων πλακών [3]

### 1.1.2 Δομή Υπερπυκνωτών

Οι υπερπυκνωτές ή ultra-πυκνωτές ή αλλιώς ηλεκτροχημικοί πυκνωτές, λειτουργούν με παρόμοιο τρόπο με εκείνο των συμβατικών πυκνωτών και έχουν πολύ κοντινή δομή με τους απλούς πυκνωτές. Οι βασικές διαφορές ανάμεσα σε έναν υπερπυκνωτή και σε έναν συμβατικό πυκνωτή, έγκεινται στην μεγάλη ειδική επιφάνεια των ηλεκτροδίων του υπερπυκνωτή, στον τρόπο αποθήκευσης της ενέργειας και στην μεγαλύτερη χωρητικότητά του [4,6]. Ένας υπερπυκνωτής αποτελείται από δύο αγωγικά υλικά, τους συλλέκτες ρεύματος, δύο ηλεκτρόδια και ένα διαχωριστικό μέσο, το οποίο βρίσκεται μεταξύ των ηλεκτροδίων.



Εικόνα 1.3. : Δομή Υπερπυκνωτή [3]

Το διαχωριστικό μέσο έχει διαβραχεί με ηλεκτρολύτη και αποτρέπει τα ηλεκτρόδια από το να έρθουν σε επαφή μεταξύ τους. Παράλληλα, το διαχωριστικό μέσο πρέπει να εμφανίζει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, να είναι διαπερατό στα ιόντα, να μην άγει ηλεκτρονιακά και να έχει μικρό πάχος, έτσι ώστε να επιτευχθεί το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα [5]. Οι υπερπυκνωτές σε γενικές γραμμές εμφανίζουν πολύ καλή  $P_g$  σε σχέση με τις μπαταρίες, αλλά υπολείπονται στην  $E_g$ . Συνεπώς, αποτελούν μία πολύ χρήσιμη συσκευή για εφαρμογές, που είναι αναγκαία ενέργεια σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Ταυτόχρονα, οι υπερπυκνωτές έχουν την δυνατότητα να φορτίζουν και να εκφορτίζουν με πάρα πολύ γρήγορο ρυθμό. Ο χρόνος ζωής τους είναι μεγαλύτερος από εκείνον των μπαταριών, καθώς δεν βασίζονται σε μη αναστρέψιμες οξειδοαναγωγικές δράσεις, οι οποίες καταστρέφουν το ηλεκτρόδιο, και έχουν την δυνατότητα λειτουργίας σε διάφορες θερμοκρασίες μέχρι και τους  $-40^{\circ}\text{C}$ , σε αντίθεση με τις μπαταρίες [7].

Πίνακας 1.1. : Σύγκριση μπαταριών, πυκνωτών και υπερπυκνωτών [8]

<b>Table I. Comparison between batteries, capacitors and supercapacitors</b>			
<b>Parameters</b>	<b>Batteries</b>	<b>Capacitors</b>	<b>Supercapacitors</b>
Weight	Large weight (10 g to > 10 kg)	Lower weight (1–100 g)	Lower weight (1–2 g)
Charge method	Current and voltage	Voltage across terminals i.e. from a battery	Voltage across terminal i.e. from a battery
Power delivered	Constant voltage over long time period	Rapid discharge, linear or exponential voltage decay	Rapid discharge, linear or exponential voltage decay
Charge/dis-charge time	Large	Less	Very less
Lifetime	150–1500 cycles	> 100 k cycles	> 100 k cycles
Chemical reactions	Chemicals are required	No chemicals required	No chemicals required
Temperature sensitive	More temperature sensitive	Excellent temperature performance	Excellent temperature performance

Οι υπερπυκνωτές χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο αποθήκευσης του φορτίου: στους electric double layer capacitors (EDLCs), τους pseudocapacitors (PCs) και τους υβριδικούς.

### 1.1.3 Πυκνωτές ηλεκτρικού διπλού στρώματος (EDLCs)

Οι EDLCs δεν αποθηκεύουν το φορτίο με δράσεις Faraday. Πιο συγκεκριμένα, οι ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις, που δημιουργούνται, ωθούν τα ιόντα του



ηλεκτρολύτη να συσσωρευτούν στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη και εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας του ηλεκτροδίου, λαμβάνει χώρα η αντιστρέψιμη προσρόφηση ιόντων στους πόρους του ηλεκτροδίου. Έτσι δημιουργείται η διπλή ηλεκτρική στιβάδα (electric double layer) [3,8-11]. Υπάρχουν τρία μοντέλα, τα οποία προσπαθούν να αναλύσουν το φαινόμενο αυτό: το μοντέλο Helmholtz, το μοντέλο Gouy-Charman και το μοντέλο Stern. Η απεικόνιση των μοντέλων γίνεται στην εικόνα 1.4, όπου  $\Psi_0$  το δυναμικό του ηλεκτροδίου,  $\Psi$  το δυναμικό, IHP το inner Helmholtz plane και OHP το outer Helmholtz plane [7, 12].

### Μοντέλο Helmholtz

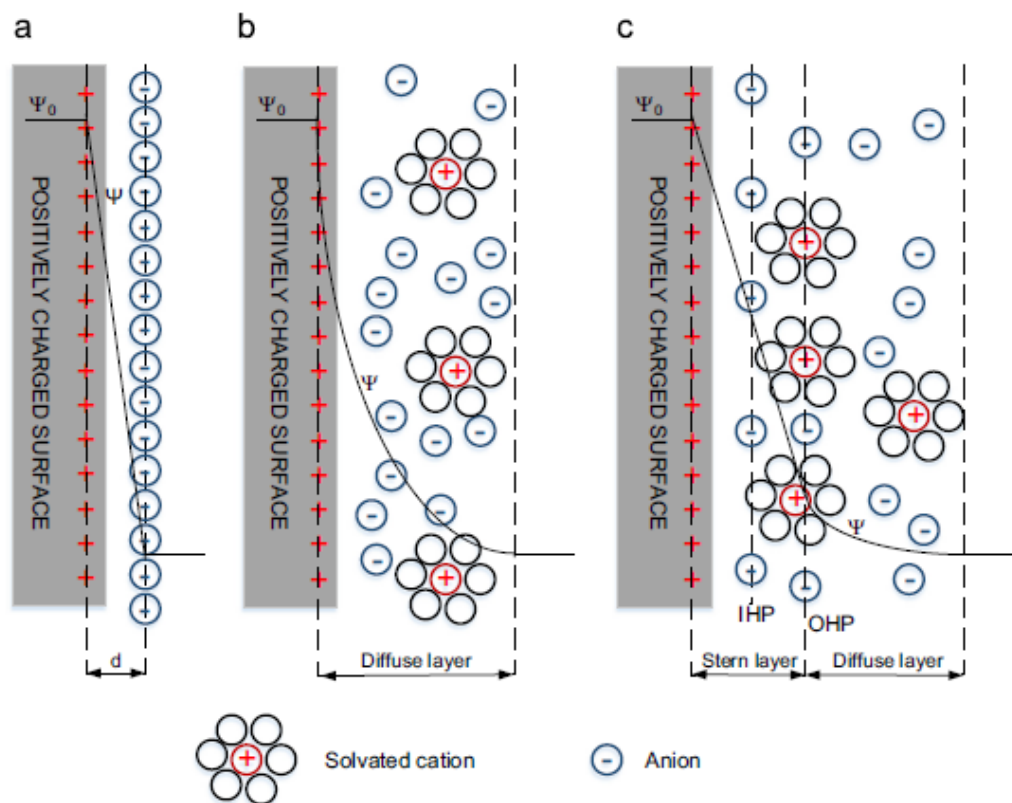
Το μοντέλο, που πρότεινε ο Helmholtz, είναι το απλούστερο από τα τρία και δεν καλύπτει ιδιαίτερος την κατανομή του φορτίου στις επιφάνειες των στρωμάτων, που δημιουργούνται στα δύο ηλεκτρόδια. Σύμφωνα με την ανάλυση του Helmholtz, το φορτίο του ηλεκτροδίου εξουδετερώνεται από ιόντα του ηλεκτρολύτη, αντίθετου προσήμου, των οποίων το κέντρο βρίσκεται σε απόσταση  $d$  από το ηλεκτρόδιο [7,9].

### Μοντέλο Gouy-Charman

Η θεωρία των Gouy-Charman βελτιώνει μερικώς το μοντέλο του Helmholtz, αλλά παραμένει ελαττωματική. Σύμφωνα με την θεωρία, που ανέπτυξαν, το αντίθετο ιοντικό φορτίο, που βρίσκεται στον ηλεκτρολύτη, έλκεται από τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η κίνηση, όμως, αυτή εμποδίζεται από την τυχαία θερμική κίνηση των ιόντων, η οποία προσπαθεί να εξισορροπήσει την συγκέντρωση στο διάλυμα. Έτσι, τα ιόντα διαχέονται μέσα στο διάλυμα και δημιουργείται μία στιβάδα διάχυσης (diffusion layer). Η κατανομή των ιόντων κοντά στην επιφάνεια ακολουθεί την κατανομή Boltzmann. Τα προβλήματα, τα οποία εμφανίζει το συγκεκριμένο μοντέλο είναι το γεγονός ότι το πάχος της στιβάδας διάχυσης υπολογίζεται μεγαλύτερο από την πραγματικότητα, τα ιόντα θεωρούνται σημειακά φορτία, αφηλώντας το μέγεθός τους και μπορούν να πλησιάσουν απεριόριστα την επιφάνεια [7,9,12-15].

## Μοντέλο Stern

Το μοντέλο, το οποίο πρότεινε ο Stern, ουσιαστικά είναι ο συνδυασμός των δύο προηγούμενων, των Helmholtz και Gouy-Charman. Ο Stern λαμβάνει υπόψη το μέγεθος των ιόντων, τα οποία μπορούν να πλησιάσουν την επιφάνεια μέχρι ενός σημείου. Στο μοντέλο Stern υπάρχουν δύο στιβάδες. Η πρώτη ονομάζεται στιβάδα Stern (Stern layer) ή συμπαγής στιβάδα (compact layer), στην οποία υπάρχουν ειδικά προσροφημένα, από το ηλεκτρόδιο, ιόντα δημιουργώντας το IHP και τα μη ειδικά προσροφημένα αντίθετα ιόντα, τα οποία σχηματίζουν το OHP. Παράλληλα, υπάρχει και η στιβάδα διάχυσης, όπως είχαν παρουσιάσει οι Gouy-Charman [7,16,12].



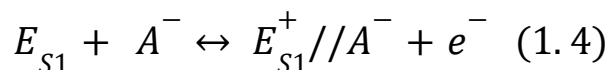
Εικόνα 1.4. : a) Μοντέλο Helmholtz, b) Μοντέλο Gouy-Charman, c) Μοντέλο Stern [7]

Τα μοντέλα, που αναφέρθηκαν παραπάνω, αν και προσεγγίζουν με ικανοποιητικό τρόπο την διαμόρφωση των διαφόρων στιβάδων, αδυνατούν στην πλήρη κατανόηση της κατανομής του φορτίου, ειδικά σε νανοπορώδη ηλεκτρόδια. Η ηλεκτρορρόφηση σε

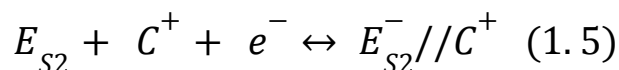
πόρους είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο, το οποίο δυσκολεύει την σε βάθος ανάλυση του συγκεκριμένου τρόπου αποθήκευσης φορτίου.

### Χωρητικότητα EDLC

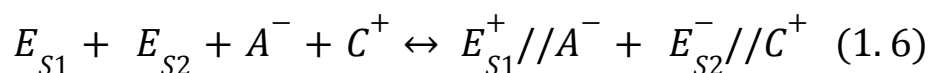
Η χωρητικότητα των EDLC προκύπτει από την κατανομή του φορτίου στην επιφάνεια μεταξύ των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη. Σε έναν φορτισμένο υπερπυκνωτή, τα ηλεκτρόνια, λόγω του εξωτερικού κυκλώματος, κινούνται από το θετικό ηλεκτρόδιο προς το αρνητικό, με αποτέλεσμα, στον ηλεκτρολύτη, τα κατιόντα να κινούνται προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο και τα ανιόντα προς την αντίθετη πλευρά με σκοπό την εξισορρόπηση του εξωτερικού φορτίου δημιουργώντας την διπλή ηλεκτρική στιβάδα. Κατά την εκφόρτισή του, τα ηλεκτρόνια ακολουθούν την κατεύθυνση από το αρνητικό ηλεκτρόδιο προς το θετικό και τα ιόντα μέσα στους πόρους αναμειγνύονται μεταξύ τους στον ηλεκτρολύτη. Σε αυτήν την περίπτωση δεν υπάρχει ανταλλαγή φορτίου μεταξύ του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου και, συνεπώς, η χωρητικότητα εξαρτάται από την επιφάνεια και το πορώδες του ηλεκτροδίου και την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Στο θετικό ηλεκτρόδιο η φόρτιση και η εκφόρτιση μπορούν να εκφραστούν με βάση την παρακάτω εξίσωση (η εξίσωση από τα αριστερά στα δεξιά είναι η φόρτιση και από την αντίθετη η εκφόρτιση) [3,17]



Αντίστοιχα η φόρτιση και η εκφόρτιση για το αρνητικό ηλεκτρόδιο είναι:



Άρα η συνολική φόρτιση και εκφόρτιση είναι:



όπου  $E_{S1}$  και  $E_{S2}$  το θετικό και το αρνητικό ηλεκτρόδιο, αντίστοιχα,  $C^{+}$  το κατιόν,  $A^{-}$  το ανιόν,  $e^{-}$  το ηλεκτρόνιο και  $//$  η διεπιφάνεια μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ιόντος.

Ένας σημαντικός παράγοντας για την χωρητικότητα ενός EDLC αποτελεί το πορώδες των ηλεκτροδίων. Τα ιόντα δεν έχουν την ίδια κινητικότητα στον ηλεκτρολύτη και μέσα στους πόρους του ηλεκτροδίου. Η κινητικότητα των ιόντων εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων, οι οποίοι αν είναι πολύ μικροί δεν είναι προσιτοί για τα ιόντα με αποτέλεσμα να μην συμβάλουν στην χωρητικότητα. Μελέτες έχουν δείξει ότι πόροι μικρότεροι των 0.5nm δεν είναι προσιτοί σε ένυδρα ιόντα και πόροι μικρότεροι του 1nm μπορεί να είναι πολύ μικροί για οργανικούς ηλεκτρολύτες. Αντίθετα, άλλες έρευνες υποστηρίζουν πως πόροι μικρότεροι του 1nm συνδράμουν στην αύξηση της χωρητικότητας, εξαιτίας την παραμόρφωσης του κελύφους διαλύτη και την συνεπακόλουθη μείωση της απόστασης μεταξύ των φορτίων μεταξύ τους. Αν και υπάρχουν αντικρουόμενες μελέτες όσο αναφορά το συγκεκριμένο θέμα, είναι αποδεκτό πως η ύπαρξη μεσοπόρων βοηθάει στην αποθήκευση του φορτίου και της χωρητικότητας του υπερπυκνωτή. Για την σχέση του μεγέθους των πόρων των ηλεκτροδίων με βάση τον άνθρακα και της χωρητικότητας έχουν αναπτυχθεί τρία μοντέλα [7,12,17,18]. Το πρώτο αφορά υλικά με βάση τον άνθρακα με κυλινδρικούς μεσοπόρους

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{b \ln\left(\frac{b}{b-D}\right)} \quad (1.7)$$

όπου  $b$  η ακτίνα του πόρου,  $D$  η απόσταση μεταξύ του ιόντος και της επιφάνειας του ηλεκτροδίου,  $\epsilon_0$  η διηλεκτρική σταθερά του κενού και  $\epsilon$  η διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού μέσου

Για μικροπορώδη υλικά, τα οποία έχουν ως βάση τον άνθρακα ισχύει

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{b \ln\left(\frac{b}{a_0}\right)} \quad (1.8)$$

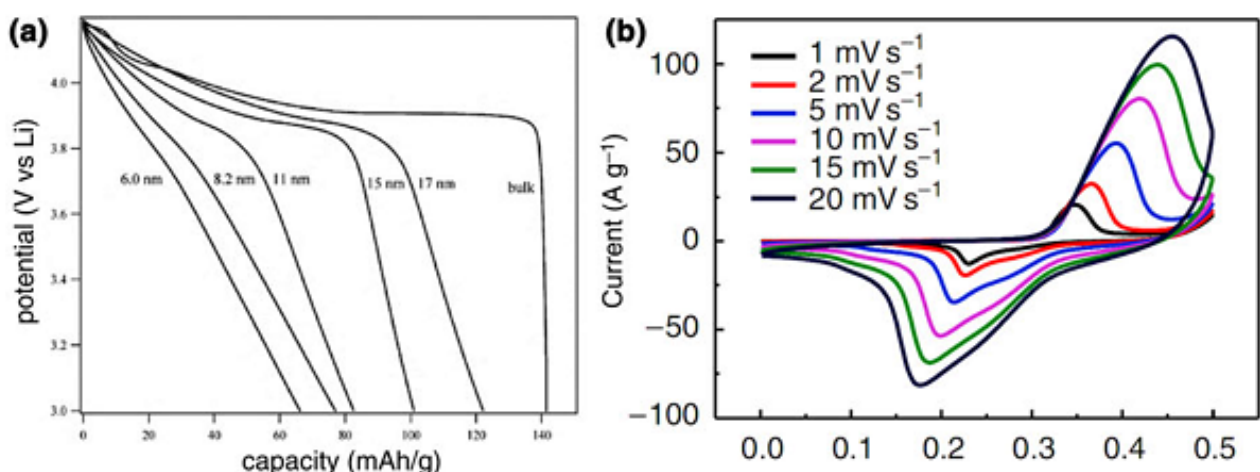
όπου  $a_0$  είναι το αποτελεσματικό μέγεθος του ιόντος (effective size).

Το τρίτο μοντέλο, το οποίο είναι το πιο ρεαλιστικό θεωρεί τον πόρο ως μια σχισμή και όχι ως κύλινδρο και η χωρητικότητα προκύπτει σύμφωνα με την εξίσωση

$$\frac{C_{tot}}{2A} = \frac{C_s}{A} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{b-a_0} \quad (1.9)$$

### 1.1.4 Ψευδοπυκνωτές

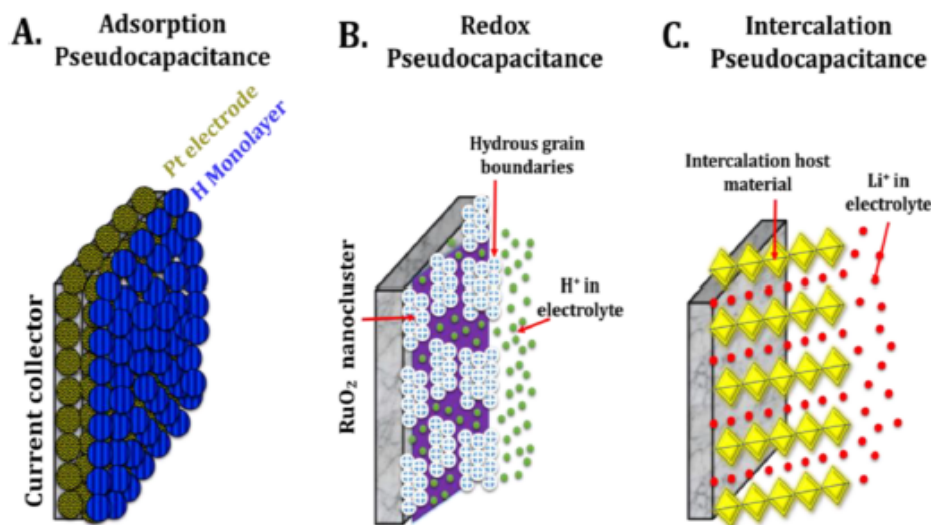
Οι ψευδοπυκνωτές (PCs), σε αντίθεση με τους EDLC, χρησιμοποιούν δράσεις Faraday για την αποθήκευση του φορτίου. Η αποθήκευση του φορτίου βασίζεται σε ταχύτατες και αναστρέψιμες οξειδοαναγωγικές δράσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου [19]. Η διαφορά με τις μπαταρίες έγκειται στο γεγονός ότι στις μπαταρίες οι οξειδοαναγωγικές δράσεις γίνονται στον κύριο όγκο του ηλεκτροδίου, και στο γεγονός ότι τα ψευδοχωρητικά υλικά εξάγουν διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας (CV) και φόρτισης-εκφόρτισης (GCD), τα οποία έχουν παρόμοια μορφή με εκείνα των EDLC ηλεκτροδίων. Παρόλα αυτά σε αρκετές μελέτες συγχέεται η έννοια των ψευδοχωρητικών υλικών με τα υλικά μπαταριών καθιστώντας το θέμα αμφιλεγόμενο. Σύμφωνα με τους Thierry Brousse και συνεργάτες [20] το  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί σε πειράματα και έχει παρουσιαστεί ως ψευδοχωρητικό ηλεκτρόδιο, ενώ παρουσιάζει αμιγώς συμπεριφορά μπαταρίας εμφανίζοντας έντονες οξειδοαναγωγικές κορυφές στο διάγραμμα CV, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.5b [21]. Υπάρχουν, όμως, κάποια υλικά τα οποία αν και έχουν συμπεριφορά μπαταρίας, σε κάποιο κρίσιμο μέγεθος εμφανίζουν ψευδοχωρητική συμπεριφορά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιου υλικού αποτελεί το  $\text{LiCoO}_2$ , το οποίο χρησιμοποιείται στις κλασικές μπαταρίες λιθίου. Όταν το μέγεθος του συγκεκριμένου υλικού μειωθεί από τα 17nm στα 6nm εμφανίζει γραμμική καμπύλη εκφόρτισης, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.5a [20].



Εικόνα 1.5. : (a) Επίδραση του μεγέθους του κρυσταλλίτη του ηλεκτροδίου  $\text{LiCoO}_2$ , (b) Διάγραμμα CV του  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  [20]

Τα υλικά, τα οποία εμφανίζουν συμπεριφορά μπαταρίας και μετά από ένα κρίσιμο μέγεθος στην νανοκλίμακα έχουν ψευδοχωρητική συμπεριφορά ονομάζονται εξωτερικά ψευδοχωρητικά (extrinsic pseudocapacitive) υλικά. Αντίστοιχα, τα υλικά τα οποία είναι ψευδοχωρητικά σε ένα εύρος μεγεθών και μορφολογιών ονομάζονται εγγενώς ψευδοχωρητικά (intrinsic pseudocapacitive), όπως είναι τα οξειδία  $\text{RuO}_2$  και  $\text{MnO}_2$  [20-22].

Οι βασικές μέθοδοι αποθήκευσης φορτίου στους ψευδοπυκνωτές είναι η προσρόφηση ιόντων, οι οξειδοαναγωγικές δράσεις και η παρεμβολή των ιόντων στο υλικό του ηλεκτροδίου. Αναλυτικότερα, η χωρητικότητα, που οφείλεται στην προσρόφηση, βασίζεται στην προσρόφηση των ιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σχηματίζοντας μία μονοστιβάδα, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.6. Κατά τις οξειδοαναγωγικές δράσεις η χωρητικότητα αποδίδεται στην μεταφορά φορτίου κοντά ή πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ο τελικός μηχανισμός αποθήκευσης του φορτίου βασίζεται στην παρεμβολή ιόντων του ηλεκτρολύτη στα κενά Van der Waals και στο πλέγμα του υλικού του ηλεκτροδίου [3,12,22-24].



Εικόνα 1.6. : Οι 3 ψευδοχωρητικοί μηχανισμοί αποθήκευσης φορτίου, Α) προσρόφηση, Β) οξειδοαναγωγή, C) παρεμβολή [22]

Οι ψευδοπυκνωτές σε γενικές γραμμές εμφανίζουν υψηλότερη χωρητικότητα και  $E_g$  από τους EDLC υπερπυκνωτές, υστερούν όμως στην διατήρηση της χωρητικότητας μετά από αρκετούς κύκλους φόρτισης εκφόρτισης [25,26].

### 1.1.5 Υβριδικοί / Ασύμμετροι / Συμμετρικοί Υπερπυκνωτές

Εκτός από τους EDLCs και PCs υπάρχουν και οι υβριδικοί υπερπυκνωτές. Οι συγκεκριμένοι υπερπυκνωτές αποτελούν ένα συνδυασμό μπαταρίας και υπερπυκνωτή, καθώς το ένα ηλεκτρόδιο είναι τύπου μπαταρίας και το άλλο είναι τύπου EDLC. Η αποθήκευση του φορτίου προέρχεται τόσο από δράσεις Faraday, οξειδοαναγωγή, όσο και από μη Faraday δράσεις, όπως ο μηχανισμός της διπλής ηλεκτρικής στιβάδας. Οι υβριδικοί υπερπυκνωτές χαρακτηρίζονται από υψηλή χωρητικότητα, πυκνότητα ενέργειας και πυκνότητα ισχύος και μπορούν να λειτουργήσουν σε ένα μεγάλο εύρος δυναμικών. Οι υβριδικοί υπερπυκνωτές ωφελούνται από τα πλεονεκτήματα των EDLC υλικών και των μπαταριών, περιορίζοντας, παράλληλα, τα μειονεκτήματά τους [3,27]. Εμφανίζουν, έτσι λοιπόν, έως και τρεις φορές μεγαλύτερη χωρητικότητα από τους EDL υπερπυκνωτές και τους ψευδοπυκνωτές [12].

Μια άλλη ευρύτερη κατηγορία υπερπυκνωτών, η οποία περιλαμβάνει τους υβριδικούς, είναι οι ασύμμετροι υπερπυκνωτές. Οι υπερπυκνωτές αυτοί χρησιμοποιούν ηλεκτρόδια, τα οποία μπορεί να διαφέρουν στον μηχανισμό αποθήκευσης του φορτίου, την μάζα εναπόθεσης του υλικού ή την φύση του υλικού. Οι ασύμμετροι υπερπυκνωτές μπορούν να συνδυάσουν ένα ψευδοχωρητικό υλικό με ένα EDLC, ένα ψευδοχωρητικό με ένα τύπου μπαταρίας με το κάθε ζευγάρι ηλεκτροδίων να αποδίδει διαφορετικά πλεονεκτήματα στον υπερπυκνωτή, όπως φαίνεται στον πίνακα 1.2 [27]. Αντίστοιχα, υπάρχουν και οι συμμετρικοί υπερπυκνωτές, οι οποίοι χρησιμοποιούν το ίδιο ακριβώς ηλεκτρόδιο ως άνοδο και κάθοδο.

Πίνακας 1.2. : Σύγκριση διαφόρων ειδών υπερπυκνωτών [27]

SCs types	Electrode materials	Charge storage mechanism	Merits/shortcomings
EDLC	Carbon materials for both electrodes	Charge absorption/desorption at the electrode–electrolyte interface	Good cycling performance and high power density; low energy density and specific capacitance
Pseudocapacitors	Metal oxides, conductive polymers and composites of pseudocapacitive materials with carbon materials	Reversible surface Faradic redox processes	High capacitance and high energy density; poor cycling performance and low working voltage
EDLC//pseudocapacitive-type ASCs	Carbon materials for anode and pseudocapacitive materials for cathode	One electrode with redox reactions and EDL absorption/desorption for another electrode without Faradic process	High power density, energy density and good cycling ability
All redox-type ASCs	Pseudocapacitive/battery-type materials for both electrodes	Redox reactions for both electrodes	High energy density and working voltage; high request of electrode materials match



---

## 1.2 Υλικά ηλεκτροδίων για τους υπερπυκνωτές

Τα υλικά, τα οποία θα χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια για τον υπερπυκνωτή συμβάλλουν σημαντικά στην αποτελεσματικότητα της συσκευής και καθορίζουν τον μηχανισμό αποθήκευσης του φορτίου και συνεπώς, το είδος του υπερπυκνωτή. Τα ηλεκτρόδια για να χρησιμοποιηθούν πρέπει να πληρούν ορισμένες προϋποθέσεις, όπως να είναι ηλεκτρικά αγώγιμα, να έχουν μεγάλη επιφάνεια, πορώδη δομή, να είναι οξειδοαναγωγικά ενεργά και χημικά και θερμικά σταθερά. Στους EDLCs βρίσκουν εφαρμογή διάφορες νανοδομές άνθρακα, όπως ενεργοί άνθρακες, το γραφένιο, οι νανοσωλήνες άνθρακα. Αντίστοιχα, στους PCs χρησιμοποιούνται οξείδια μετάλλων, αγώγιμα πολυμερή (CPs), MOFs [28].

### 1.2.1 EDLC υλικά

Βασική προϋπόθεση των EDLC ηλεκτροδίων αποτελούν η μεγάλη ειδική επιφάνεια και το πορώδες και το μέγεθος των πόρων, με σκοπό την ενίσχυση του μηχανισμού της διπλής ηλεκτρικής στιβάδας. Υλικά με τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά είναι οι ενεργοποιημένοι άνθρακες, οι οποίοι, παράλληλα, είναι φθινοί, έχουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και το μέγεθος και η κατανομή των πόρων είναι δυνατό να διαμορφωθούν με τον επιθυμητό τρόπο κατά το στάδιο της ενεργοποίησης του άνθρακα. Πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στο συγκεκριμένο στάδιο, καθώς υπερβολική ενεργοποίηση μπορεί να οδηγήσει στην αύξηση του όγκου των πόρων γεγονός, το οποίο συνεπάγεται την μείωση της πυκνότητας του υλικού και της αγωγιμότητάς του [29]. Επιπλέον, το ηλεκτρόδιο δεν πρέπει να έχει πόρους μικρότερους από την διάμετρο των ιόντων του ηλεκτρολύτη, διότι δεν συμβάλουν οι πόροι αυτοί στην αποθήκευση φορτίου και μειώνουν την χωρητικότητα του υπερπυκνωτή [30,31].

Διαδεδομένη είναι η χρήση νανοσωλήνων άνθρακα στους EDLCs, λόγω των πολύ καλών ηλεκτρικών ιδιοτήτων και της ειδικής επιφάνειας. Έχουν εφαρμοστεί στους υπερπυκνωτές τόσο οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (SWCNTs) όσο και οι πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) [17]. Σύμφωνα με έρευνα των Akihiko Fujiwara και συνεργατών μελετήθηκαν SWCNTs ως ηλεκτρόδια υπερπυκνωτή μαζί με



υδατικούς και οργανικούς ηλεκτρολύτες εμφανίζοντας ειδική χωρητικότητα  $\sim 92\text{Fg}^{-1}$  [32]. Εξίσου διαδεδομένο αποτελεί και το γραφένιο και το οξείδιο του γραφενίου, το οποίο εμφανίζει εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα, ειδική επιφάνεια, θερμική και χημική αντοχή και έχει χαμηλό κόστος [7]. Σε έρευνα, κατά την οποία πραγματοποιήθηκε σύνθεση γραφενίου από άλεση γραφίτη με σφαίρες, το προϊόν υποβλήθηκε σε ηλεκτροχημικά τεστ με χρήση ηλεκτρολύτη  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ , εμφανίζοντας ειδική χωρητικότητα  $205\text{F g}^{-1}$  και διατηρώντας το 90% της χωρητικότητας μετά από 5000 κύκλους [33].

### 1.2.2 Ψευδοχωρητικά υλικά

Τα πιο συνήθη υλικά, τα οποία χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια στους ψευδοπυκνωτές, είναι τα οξείδια των στοιχείων μετάπτωσης. Τα οξείδια εμφανίζουν υψηλή αγωγιμότητα, συμμετέχουν σε γρήγορες και αναστρέψιμες οξειδοαναγωγικές δράσεις και έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια όταν βρίσκονται στην νανοκλίμακα. Το οξείδιο του ρουθηνίου ( $\text{RuO}_2$ ) αποτελεί το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα, καθώς έχει μελετηθεί εκτενώς. Το  $\text{RuO}_2$  έχει εξαιρετική μηχανική, θερμική και χημική αντοχή, είναι ηλεκτρικά αγωγίμο και είναι οξειδοαναγωγικά ενεργό και σε κρυσταλλική και σε άμορφη μορφή. Η ένυδρη μορφή του οξειδίου του ρουθηνίου, κυρίως, χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο, αφού όσο μειώνεται το περιεχόμενο του νερού μειώνεται η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου [34]. Συγκεκριμένα, έρευνα έδειξε ότι την μέγιστη χωρητικότητα επέδειξε το  $\text{RuO}_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$  με τιμή ειδικής χωρητικότητας  $650\text{Fg}^{-1}$  και και την χαμηλότερη το  $\text{RuO}_2 \cdot 0.12\text{H}_2\text{O}$  με χωρητικότητα  $25\text{Fg}^{-1}$  [35]. Αν και το ρουθηνίο εμφανίζει πολύ καλή απόδοση το υψηλό του κόστος το αποτρέπει από την ευρεία και βιομηχανική χρήση του. Ως εναλλακτική του  $\text{RuO}_2$  έχει χρησιμοποιηθεί, με ικανοποιητικά αποτελέσματα το οξείδιο του μαγγανίου ( $\text{MnO}_2$ ). Αν και η απόδοσή του  $\text{MnO}_2$  είναι χειρότερη συγκριτικά με εκείνη του  $\text{RuO}_2$  τα βασικά πλεονεκτήματά του είναι το χαμηλό κόστος και το γεγονός ότι είναι φιλικό προς το περιβάλλον [34]. Επιπλέον έχουν χρησιμοποιηθεί το οξείδιο του νικελίου και του σιδήρου, καθώς και πολυμεταλλικά οξείδια, τα οποία εμφανίζουν το πλεονέκτημα των πολλών αριθμών οξείδωσης [31].

Μία άλλη κατηγορία υλικών, η οποία έχει βελτιώσει και επεκτείνει την μελέτη των PCs είναι τα αγώγιμα πολυμερή. Τα CPs είναι πολυμερή, τα οποία είναι αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος, λόγω της εναλλαγής μονών και διπλών δεσμών στην πολυμερική αλυσίδα [3]. Γενικά εμφανίζουν πολύ καλή ψευδοχωρητική συμπεριφορά και έχουν χαμηλότερο κόστος από τα οξειδία μετάλλων. Τα πιο διαδεδομένα CPs, τα οποία χρησιμοποιούνται είναι η πολυανιλίνη (PANI) και η πολυπυρρόλη (PPy). Τα δύο αυτά πολυμερή είναι αρκετά αγώγιμα, έχουν χαμηλό κόστος, είναι ελαφριά και έχουν γρήγορο μηχανισμό φόρτισης και εκφόρτισης [36]. Το σημαντικότερο πρόβλημα, το οποίο υπάρχει με την χρήση PANI είναι η μικρή σταθερότητα της χωρητικότητας μετά από αρκετούς κύκλους φόρτισης εκφόρτισης [37].

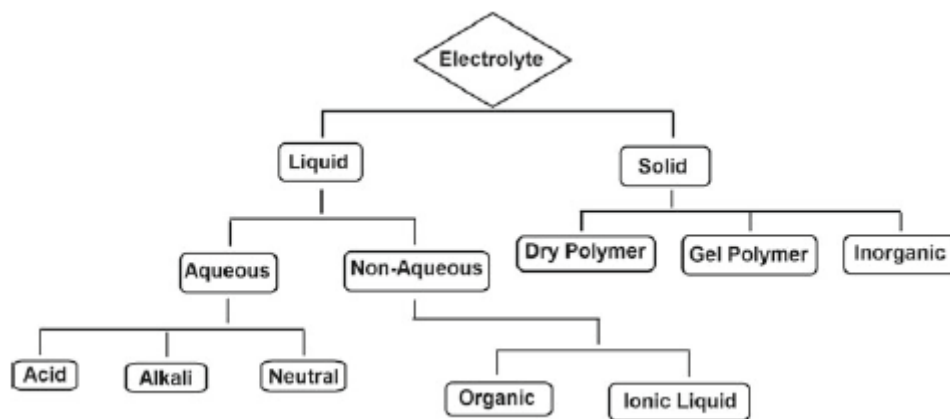
### 1.2.3 Υλικά για ασύμμετρους και υβριδικούς υπερπυκνωτές

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, οι υβριδικοί υπερπυκνωτές έχουν ένα ηλεκτρόδιο με μηχανισμό αποθήκευσης φορτίου EDLC και το άλλο ηλεκτρόδιο είναι τύπου μπαταρίας. Συνηθισμένος συνδυασμός ηλεκτροδίων για τέτοιου είδους υπερπυκνωτή είναι υλικά με βάση τον άνθρακα, όπως ενεργοποιημένη άνθρακες, CNTs, ή γραφένιο, μαζί με οξείδιο ή υδροξείδιο του νικελίου ή του κοβαλτίου, τα οποία αποτελούν καλές επιλογές για ηλεκτρόδια μπαταριών [27]. Αντίστοιχα, οι ασύμμετροι υπερπυκνωτές αποτελούνται, συνήθως, από ζευγάρι ενός EDLC ηλεκτροδίου και ενός με ψευδοχωρητική συμπεριφορά. Οι πιο διαδεδομένες επιλογές για τα ψευδοχωρητικά ηλεκτρόδια είναι τα μεταλλικά οξειδία των στοιχείων μετάπτωσης και τα αγώγιμα πολυμερή [38].

## 1.3 Ηλεκτρολύτες

Ο ηλεκτρολύτης, οποίος χρησιμοποιείται σε έναν υπερπυκνωτή καθορίζει σε σημαντικό βαθμό την απόδοσή του. Υπάρχουν ποικίλα είδη ηλεκτρολυτών με το συνηθέστερο να είναι οι υδατικοί ηλεκτρολύτες και να ακολουθούν οι οργανικοί, οι ιοντικοί, οι στερεάς κατάστασης και οι οξειδοαναγωγικά ενεργοί, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.7. Οι απαιτούμενες προϋποθέσεις, τις οποίες πρέπει να πληρεί ένας

ιδανικός ηλεκτρολύτης είναι η λειτουργία του σε ευρύ φάσμα δυναμικού, η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, η χημική και ηλεκτροχημική σταθερότητα, η φιλικότητα προς το περιβάλλον και το χαμηλό κόστος. Παράλληλα, οι ηλεκτρολύτες πρέπει να συμβαδίζουν με τα υπόλοιπα στοιχεία του υπερπυκνωτή. Πιο συγκεκριμένα, τα ιόντα πρέπει να έχουν το κατάλληλο μέγεθος, ώστε να είναι δυνατή η διέλευσή τους στους πόρους του ηλεκτροδίου και οι συλλέκτες ρεύματος πρέπει να έχουν υψηλή αντοχή στην διάβρωση σε περίπτωση, που χρησιμοποιείται πολύ όξινος ή βασικός ηλεκτρολύτης. Επειδή δεν υπάρχουν ιδανικοί ηλεκτρολύτες, οι οποίοι καλύπτουν όλες τις παραπάνω ανάγκες, κάθε ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται αναλόγως το είδος του υπερπυκνωτή και της εφαρμογής έχοντας πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα [3].



Εικόνα 1.7. : Διάφορα είδη ηλεκτρολυτών για τους υπερπυκνωτές [3]

### 1.3.1 Υδατικοί Ηλεκτρολύτες

Οι υδατικοί ηλεκτρολύτες αποτελούν τους πιο διαδεδομένους σε εργαστηριακές και ερευνητικές εφαρμογές, λόγω του χαμηλού κόστους, της εύκολης διαδικασίας σύνθεσής τους και του γεγονότος ότι είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Παράλληλα, έχουν εξαιρετική ιοντική αγωγιμότητα, η οποία μπορεί να είναι έως και μίας τάξης μεγέθους μεγαλύτερη από εκείνη των οργανικών ηλεκτρολυτών. Η αγωγιμότητα εξαρτάται από την συγκέντρωση και την θερμοκρασία. Βασικό μειονέκτημα αποτελεί το μικρό εύρος δυναμικών λειτουργίας, έως 1.3V, στο οποίο μπορούν να λειτουργήσουν χωρίς να επιτευχθεί η ηλεκτρόλυση του νερού. Ο περιορισμός αυτός έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται η  $E_g$ . Οι υδατικοί ηλεκτρολύτες μπορεί να είναι

---

όξινοι, αλκαλικοί ή ουδέτεροι με τους πιο συνηθισμένους κάθε κατηγορίας να είναι το  $H_2SO_4$ , το  $KOH$  και το  $Na_2SO_4$ , αντίστοιχα [39,40].

### 1.3.2 Οργανικοί Ηλεκτρολύτες

Οι οργανικοί ηλεκτρολύτες αποτελούνται από ανόργανα άλατα, τα οποία διαλύονται σε οργανικό διαλύτη. Σε αντίθεση με τους υδατικούς ηλεκτρολύτες, οι οργανικοί αυξάνουν δραματικά το εύρος του επιτρεπόμενου δυναμικού με όριο κοντά στα 2.8V. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας ενέργειας του υπερπυκνωτή. Παρόλα αυτά, έχουν μικρή ειδική χωρητικότητα, υψηλό κόστος και σχετικά μικρή αγωγιμότητα, η οποία οφείλεται στο μεγάλο ιξώδες των οργανικών διαλυτών. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην καθαρότητα και την έλλειψη υγρασίας στον ηλεκτρολύτη για να μην μικρύνει το διαθέσιμο εύρος δυναμικών λειτουργίας. Επιπλέον προβλήματα δημιουργούνται, εξαιτίας τους γεγονότος ότι είναι τοξικοί και εύφλεκτοι διεγείροντας θέματα ασφάλειας και περιορίζοντας την εφαρμογή τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο πιο συνηθισμένος οργανικός ηλεκτρολύτης αποτελεί ο συνδυασμός του ανόργανου άλατος  $TEABF_4$  με το ακετονιτρίλιο (ACN) ή το ανθρακικό προπυλένιο (PC) [41-43].

### 1.3.3 Ιοντικοί Ηλεκτρολύτες

Οι ιοντικοί ηλεκτρολύτες αποτελούνται από άλατα με χαμηλό σημείο τήξης, μικρότερο από  $100^\circ C$ . Οι συγκεκριμένοι ηλεκτρολύτες έχουν υψηλή θερμική, χημική και ηλεκτροχημική αντοχή και δεν είναι εύφλεκτοι. Παράλληλα, δίνουν την δυνατότητα λειτουργίας πάνω από τα 3V, εκλείπουν, όμως, υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας, λόγω του υψηλού τους ιξώδους και είναι ακριβά. Οι συνηθέστεροι ιοντικοί ηλεκτρολύτες βασίζονται στα κατιόντα ιμιδαζόλιο, αμμώνιο, πυρρολιδίνιο, του θείου και του φωσφόρου [44].

---

### 1.3.4 Στερεής Κατάστασης Ηλεκτρολύτες

Οι στερεής κατάστασης ή ψεύδο-στερεής κατάστασης ηλεκτρολύτες έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς απλοποιούν την διάταξη του υπερπυκνωτή και συνεπώς είναι κατάλληλη για τα προϊόντα στην αγορά. Διακρίνονται για τις εξαιρετικές μηχανικές, θερμικές και χημικές αντοχές τους, και για την διπλή λειτουργία τους, τόσο ως αγωγοί ιόντων όσο και ως διαχωριστές των ηλεκτροδίων. Χάρη στις ιδιότητές τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ιδιαίτερα υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες και περιορίζονται οι πιθανότητες ατυχήματος ή βλάβης της συσκευής [45]. Σημαντικό μειονέκτημα των συγκεκριμένων ηλεκτρολυτών αποτελεί η περιορισμένη διαθέσιμη επιφάνεια επαφής με τα ηλεκτρόδια με αποτέλεσμα η χωρητικότητα να είναι μικρή. Κατά κύριο λόγο έχουν μελετηθεί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες είτε της μορφής στερεών πολυμερών (ξηροί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες) ή της μορφής gel, αναφερόμενοι και ως ψεύδο-στερεής κατάστασης ηλεκτρολύτες. Οι ξηροί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες αποτελούνται από ένα πολυμερές και ένα άλας, απουσία διαλύτη, επιτρέποντας την κίνηση των ιόντων μέσω του πολυμερούς. Αντίθετα, οι gel πολυμερικοί ηλεκτρολύτες αποτελούνται από ένα πολυμερές και έναν υδατικό διαλύτη και παρουσιάζουν υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα από τους ξηρούς, καθώς η κίνηση των ιόντων γίνεται μέσω του διαλύτη. Στην περίπτωση χρήσης νερού ως διαλύτη εμφανίζονται προβλήματα μηχανικής και θερμικής αντοχής, μειώνοντας την απόδοση του υπερπυκνωτή [46].

### 1.3.5 Οξειδοαναγωγικά Ενεργοί Ηλεκτρολύτες

Οι οξειδοαναγωγικά ενεργοί ηλεκτρολύτες ερευνήθηκαν με σκοπό την αύξηση της χωρητικότητας των ψευδοπυκνωτών. Η αποθήκευση του φορτίου δεν γίνεται μόνο κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, λόγω των διαφόρων δράσεων, που πραγματοποιούνται, αλλά και από τις δράσεις Faraday, οι οποίες γίνονται στον ηλεκτρολύτη. Πιο συνηθισμένοι ηλεκτρολύτες αυτής της κατηγορίας είναι οι ηλεκτρολύτες, οι οποίοι έχουν ιώδιο και γίνεται η οξειδοαναγωγή του ιωδίου [46,47].

---

## 1.4 Διαχωριστές

Ο διαχωριστής ενός υπερπυκνωτή είναι, συνήθως, μία πορώδης μεμβράνη μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Βασική λειτουργία του αποτελεί ο διαχωρισμός των ηλεκτροδίων, ώστε να αποφευχθεί ένα βραχυκύκλωμα. Σημαντικό, επίσης, είναι ο διαχωριστής να είναι διαπερατός από ιόντα, να είναι λεπτός και να διαβρέχεται από τον ηλεκτρολύτη [48]. Τα υλικά, τα οποία χρησιμοποιούνται για την σύνθεση ενός διαχωριστή είναι, κυρίως, πολυμερή, κεραμικά και χαρτί κυτταρίνης. Η επιλογή του υλικού εξαρτάται από την εφαρμογή του υπερπυκνωτή. Οι διαχωριστές από πολυμερή, με πιο συνηθισμένο το πολυπροπυλένιο, εμφανίζουν πολύ καλή χημική και μηχανική αντοχή και είναι φθηνοί. Δεν μπορούν, όμως, να χρησιμοποιηθούν σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς μπορεί να καταστραφούν ή να υποστούν κάποια δυσμορφία υπονομεύοντας την απόδοση του υπερπυκνωτή. Αντίθετα, οι κεραμικοί διαχωριστές μπορούν να βρουν εφαρμογή σε υψηλές θερμοκρασίες. Ένα άλλο πλεονέκτημα των κεραμικών είναι η ευκαμπτότητα, καθιστώντας τους καλή επιλογή για καταναλωτικά προϊόντα. Οι πιο διαδεδομένοι διαχωριστές, οι οποίοι έχουν χρησιμοποιηθεί και σε βιομηχανική κλίμακα είναι υλικά βασισμένα σε χαρτί κυτταρίνης [49]. Τέλος, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, είναι εφικτή η χρήση στερεάς ή ψεύδο-στερεάς κατάστασης ηλεκτρολύτες ως διαχωριστές.

## 1.5 Συλλέκτες Ρεύματος

Οι συλλέκτες ρεύματος, όπως και τα υπόλοιπα στοιχεία ενός υπερπυκνωτή, επηρεάζουν την επίδοση και αποτελεσματικότητά του. Λειτουργία των δύο συλλεκτών ρεύματος αποτελεί η συλλογή ηλεκτρονίων από τα ηλεκτρόδια και η μεταφορά τους στο εξωτερικό κύκλωμα. Ως συλλέκτες ρεύματος χρησιμοποιούνται συνήθως μεταλλικά υλικά με πιο συνηθισμένα να είναι ο χαλκός, το αλουμίνιο και ο ανοξείδωτος χάλυβας. Ο συλλέκτης πρέπει να είναι ηλεκτρικά αγωγίμος, να είναι χημικά σταθερός και να έχει υψηλή αντοχή στην διάβρωση, καθώς υπάρχει πιθανότητα διάβρωσης μετά από πολλούς κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης της συσκευής [50]. Παράλληλα, πρέπει να είναι θερμικά σταθερός και καλός αγωγός της

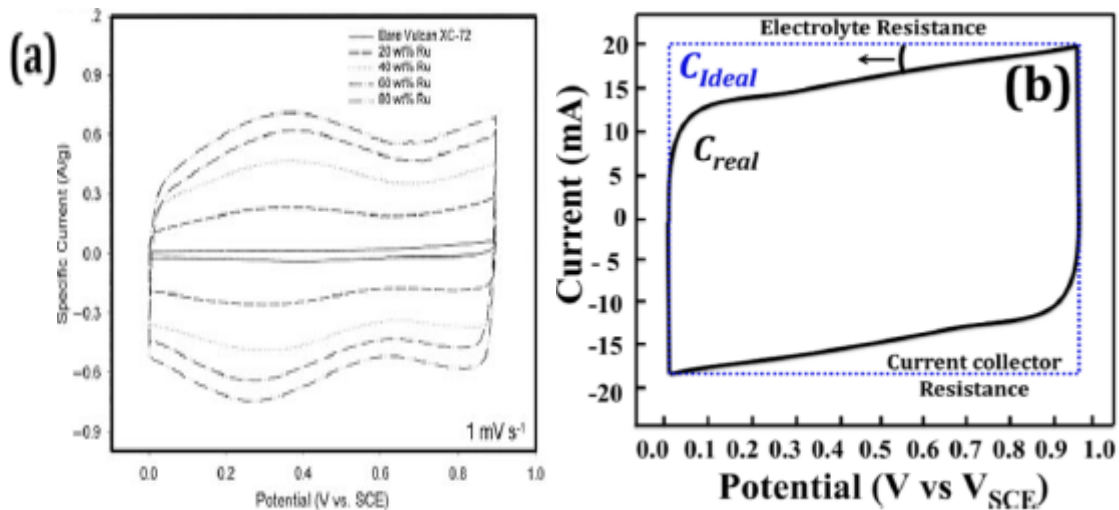
θερμότητας, έτσι ώστε να μην επηρεαστεί η απόδοση του υπερπυκνωτή από την παραγόμενη θερμότητα κατά την διάρκεια της φόρτισης ή εκφόρτισης και να αποβάλλεται γρήγορα το συγκεκριμένο ποσό θερμότητας. Αναγκαίο είναι να ληφθεί υπόψη η γεωμετρία, το πάχος, το βάρος του συλλέκτη και το κόστος του υλικού [51].

## 1.6 Αξιολόγηση αποτελεσματικότητας Υπερπυκνωτών

Η αξιολόγηση ενός υπερπυκνωτή γίνεται με διάφορες μεθόδους, με πιο συνηθισμένες να είναι η κυκλική βολταμετρία (CV), η γαλβανοστατική φόρτιση εκφόρτιση (GCD) και η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (EIS).

### 1.6.1 Κυκλική βολταμετρία

Η κυκλική βολταμετρία αποτελεί την βασικότερη μέθοδο για την μελέτη ηλεκτροχημικών δράσεων. Στην συγκεκριμένη μέθοδο εφαρμόζεται ένα γραμμικά μεταβαλλόμενο δυναμικό μεταξύ του θετικού και του αρνητικού ηλεκτροδίου, στην περίπτωση διάταξης με δύο ηλεκτρόδια, ή μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας με το ηλεκτρόδιο αναφοράς, στην περίπτωση συστήματος με τρία ηλεκτρόδια [52]. Παράλληλα, ρυθμίζεται ο ρυθμός μεταβολής του δυναμικού,  $k$ , σε  $mVs^{-1}$ , και το διάστημα του δυναμικού λειτουργίας  $\Delta V$ . Καταγράφεται το στιγμιαίο ρεύμα και το αποτέλεσμα, το οποίο λαμβάνεται είναι το διάγραμμα του ρεύματος,  $I$ , συναρτήσεως του δυναμικού,  $E$ . Η αναμενόμενη μορφή του διαγράμματος είναι σχήμα ορθογωνίου για τα EDLC υλικά και σχήμα ορθογωνίου με πιθανόν μικρές οξειδοαναγωγικές κορυφές για τα ψευδοχωρητικά υλικά, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.8. Οι πιθανές αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά οφείλονται στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη και του συλλέκτη ρεύματος.



Εικόνα 1.8. : (a) CV του RuO<sub>2</sub>, PC υλικού [59] (b) CV ενός EDLC [22]

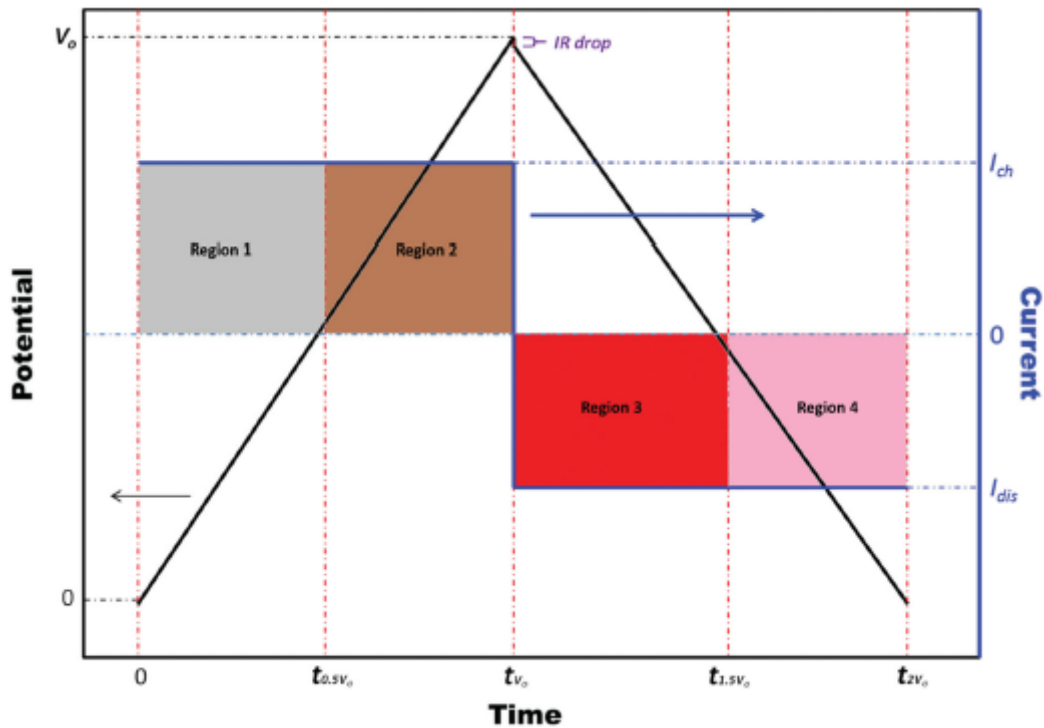
Με βάση το διάγραμμα της κυκλικής βολταμετρίας είναι εφικτό να υπολογιστεί η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου ή του υπερπυκνωτή.

### 1.6.2 Γαλβανοστατική φόρτιση-εκφόρτιση

Η μέθοδος GCD είναι πολύ σημαντική, καθώς παρέχει ποικίλες πληροφορίες για την ηλεκτροχημική λειτουργία του υπερπυκνωτή ή του ηλεκτροδίου εργασίας. Το σύστημα φορτίζεται και εκφορτίζεται επαναλαμβανόμενα με συνεχές ρεύμα με ή χωρίς χρονικές περιόδους μεταξύ της φόρτισης και της εκφόρτισης, στις οποίες η μέγιστη τάση,  $V_0$ , είναι σταθερή. Το διάγραμμα, το οποίο λαμβάνεται ως αποτέλεσμα είναι η συνάρτηση του δυναμικού με τον χρόνο. Με τον συγκεκριμένο έλεγχο μπορούν να υπολογιστούν η χωρητικότητα, η ισοδύναμη αντίσταση σειράς (ESR), μεγέθη τα οποία είναι απαραίτητα για τον υπολογισμό της πυκνότητας ενέργειας και πυκνότητας ισχύος. Παράλληλα, με την επαναλαμβανόμενη φόρτιση και εκφόρτιση διακρίνεται η κυκλική σταθερότητα του συστήματος και συνεπώς, η χωρητικότητα, η οποία διατηρείται μετά από ένα συγκεκριμένο αριθμό κύκλων [52,53]. Από την εικόνα 1.9, είναι εμφανές ότι το διάγραμμα του δυναμικού συναρτήσει του χρόνου έχει τριγωνική μορφή για τους EDLCs και PCs και διακρίνεται η ισοδύναμη αντίσταση σειράς μέσα από την πτώση IR.



$$R = \frac{\Delta V}{I} \quad (1.10)$$

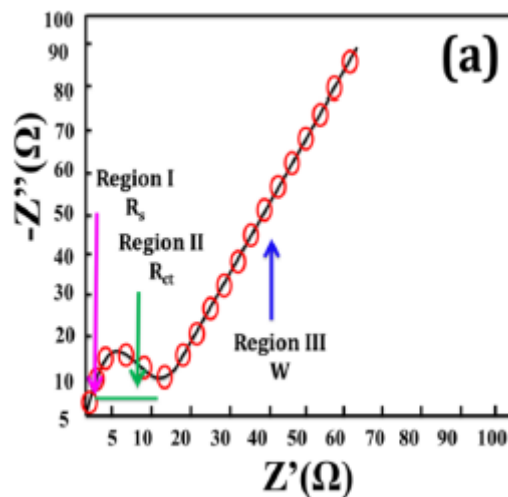


Εικόνα 1.9. : Τυπικό διάγραμμα GCD για EDLCs και PCs [52]

### 1.6.3 Ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης

Σε συνδυασμό με τις μεθόδους CV και GCD, εξίσου σημαντική είναι και η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης, EIS, για τον υπολογισμό διαφόρων μεγεθών του υπερπυκνωτή, όπως η χωρητικότητα και η σύνθετη αντίσταση, και την αξιολόγηση του υλικού των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη [52,54]. Τα αποτελέσματα λαμβάνονται με την χρήση εναλλασσόμενου ρεύματος μικρής τάσης σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων, που κυμαίνεται από 0.01Hz έως 100kHz [12]. Τα αποτελέσματα μπορούν να αποτυπωθούν σε δύο ειδών διαγράμματα. Το πρώτο είναι το διάγραμμα Bode, το οποίο αποτελεί συνάρτηση του φανταστικού μέρους της σύνθετης αντίστασης με την συχνότητα. Αναλύοντας το συγκεκριμένο διάγραμμα, συμπεραίνεται ότι όσο αυξάνεται η συχνότητα η χωρητικότητα μειώνεται και στις πολύ υψηλές συχνότητες, ο υπερπυκνωτής λειτουργεί αμιγώς ως αντίσταση, καθώς τα ιόντα του ηλεκτρολύτη δεν προλαβαίνουν να διεισδύσουν στους πόρους του ηλεκτροδίου [6]. Ο δεύτερος τρόπος ανάλυσης

των αποτελεσμάτων έχει την μορφή του διαγράμματος Nyquist, το οποίο αποτελεί συνάρτηση του φανταστικού μέρους της σύνθετης αντίστασης με το πραγματικό μέρος. Το διάγραμμα χωρίζεται σε τρεις περιοχές, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.10. Η περιοχή των υψηλών συχνοτήτων είναι ενδεικτική της ιοντικής αντίστασης του ηλεκτρολύτη και της αντίστασης του ηλεκτροδίου, η περιοχή των μεσαίων συχνοτήτων είναι ενδεικτική της αντίστασης μεταφοράς φορτίου και η περιοχή των μικρών συχνοτήτων είναι ενδεικτική της διάχυσης και της κινητικής των οξειδοαναγωγικών δράσεων, κυρίως στους ψευδοπυκνωτές [22]. Το διάγραμμα Nyquist ενός ιδανικού υπερπυκνωτή είναι μια γραμμή παράλληλη στον άξονα του φανταστικού μέρους. Στην πραγματικότητα, όμως η γραμμή δημιουργεί γωνία απόκλισης με τον πραγματικό άξονα από 45 έως 90 μοίρες [55].



Εικόνα 1.10. : Τυπικό διάγραμμα EIS για υπερπυκνωτές [22]

## 1.7 Εφαρμογές

Οι υπερπυκνωτές εξαιτίας των πολύ καλών ιδιοτήτων, οι οποίοι εμφανίζουν, και σε συνδυασμό με την ανάγκη εύρεσης εναλλακτικών τρόπων αποθήκευσης της ενέργειας, χρησιμοποιούνται σε διάφορους τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας και καθημερινότητας. Έχουν ευρεία εφαρμογή στα υβριδικά οχήματα σε συνεργασία με μπαταρίες και κελιά καυσίμου, για την επιτάχυνση του οχήματος και την ανάκτηση ενέργειας πέδησης [56,57]. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικά λεωφορεία, τα οποία φορτίζονται σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα, υπάρχει δυνατότητα φόρτισής τους στις στάσεις και καταναλώνουν λίγη ενέργεια [3]. Παράλληλα, εμφανίζονται σε

---

ντιζελοκίνητα τρένα παρέχοντας την απαιτούμενη ενέργεια για την εκκίνηση της μηχανής, ακόμη και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες [58].

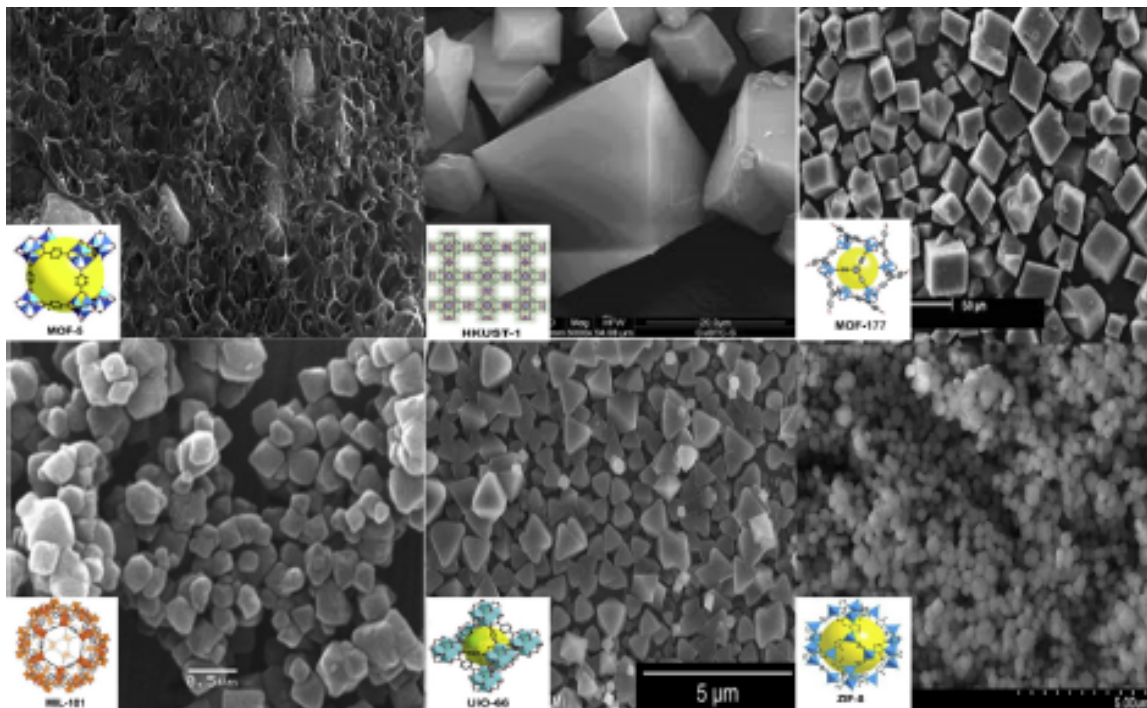
Μεγάλο μέρος των υπερπυκνωτών χρησιμοποιείται σε ηλεκτρονικά προϊόντα για καταναλωτές, ως εφεδρική πηγή για μνήμη των συσκευών ή ως κύρια πηγή ενέργειας. Τέτοια είναι τα ξυπνητήρια, οι μηχανές καφέ, φωτογραφικές μηχανές και βιντεοκάμερες, κινητά τηλέφωνα, φορητοί υπολογιστές και παιχνίδια, όπως τα επαναφορτιζόμενα αυτοκίνητα [56,59].

Τέλος, οι υπερπυκνωτές χρησιμοποιούνται ως εναλλακτική πηγή ενέργειας σε φωτοβολταϊκά και ανεμογεννήτριες. Οι υπερπυκνωτές φορτίζονται στην παρουσία ήλιου ή ανέμου, αντίστοιχα, και την νύχτα ή σε περίπτωση νηνεμίας ο φορτισμένος υπερπυκνωτής παρέχει την απαραίτητη ηλεκτρική ενέργεια [56,60].

## 2. Metal Organic Frameworks

### 2.1 Δομή MOFs

Τα Metal Organic Frameworks (MOFs), τα οποία συνιστούν μία υποκατηγορία των Porous Coordination Networks, αποτελούνται από κόμβους μετάλλων, ιόντων ή συμπλεγμάτων, οι οποίοι ενώνονται μεταξύ τους με οργανικούς συνδέτες. Τα MOFs εμφανίζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε διάφορα επιστημονικά πεδία, όπως σε καταλυτικές δράσεις, ηλεκτροχημικές εφαρμογές, στην αποθήκευση, την προσρόφηση και διαχωρισμό αερίων. Η ευρεία εφαρμογή των συγκεκριμένων κρυσταλλικών δομών οφείλεται στις ποικίλες διατάξεις, που λαμβάνουν στον χώρο, την μεγάλη ειδική επιφάνεια, το υψηλό πορώδες, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.1, την εύκολη μορφοποίηση της δομής και τον απλό, γρήγορο και οικονομικό τρόπο παραγωγής τους. Αναλόγως, τους οργανικούς συνδέτες και τα μέταλλα που θα χρησιμοποιηθούν για την σύνθεση των MOFs, καθώς και τις συνθήκες επεξεργασίας, (pH, θερμοκρασία, διαλύτης, χρόνος αντίδρασης) για την παραγωγή του τελικού προϊόντος, επιτυγχάνονται διαφορετικές μορφολογίες, σφαιρικές, κυβικές, κούφιες, ραβδοειδή στην μικρο και νάνο κλίμακα [61 - 64].



Εικόνα 2.1. : Ενδεικτικές δομές MOFs μεγάλου πορώδους [65]

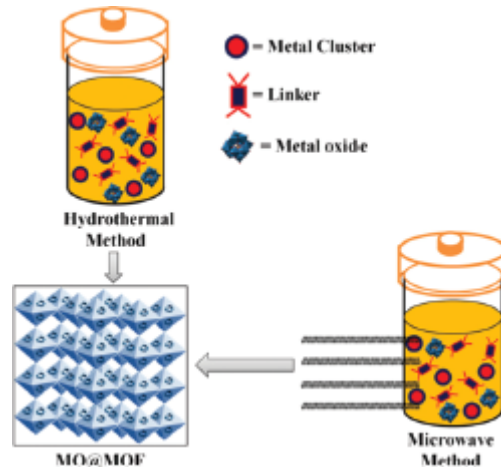
---

## 2.2 Μέθοδοι παρασκευής

Η σύνθεση των MOFs πραγματοποιείται με αρκετές μεθόδους με κάθε μία να έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Η δομή και η μορφολογία του τελικού προϊόντος εξαρτώνται από τις πρώτες ύλες και από τις συνθήκες, που επικρατούν κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Τα MOFs, ανάλογα με την εφαρμογή τους, κατασκευάζονται με μεθόδους διάχυσης, μικροκυμάτων, μηχανοχημείας, ηχοχημείας, ηλεκτροχημείας και διαλυτο-, υδροθερμικές τεχνικές, που είναι οι πιο διαδεδομένες.

### 2.2.1 Διαλυτοθερμική (Solvothermal) / Υδροθερμική Μέθοδος

Η διαλυθερμική και υδροθερμική αποτελούν τις πιο διαδεδομένες και συνήθεις μεθόδους, καθώς είναι απλοϊκές έχουν μικρό κόστος και έχουν σχετικά καλή απόδοση. Η διαδικασία σύνθεσης του MOF περιλαμβάνει την ανάμειξη των οργανικών συνδετών και των μετάλλων σε έναν διαλύτη σε αυτογενή πίεση και σε θερμοκρασία πάνω από το σημείο βρασμού του διαλύτη, που κυμαίνεται από 80 έως και 280°C, για την δημιουργία των κρυστάλλων MOF. Η μορφολογία και το μέγεθος των κρυστάλλων οφείλονται στην θερμοκρασία και τον χρόνο αντίδρασης, ο οποίος μπορεί να είναι από ώρες μέχρι κάποιες μέρες. Η διαφορά της υδροθερμικής από την διαλυθερμική μέθοδο έγκειται στην φύση του διαλύτη. Στην πρώτη περίπτωση ο διαλύτης είναι το νερό, ενώ στην δεύτερη είναι κάποιος οργανικός διαλύτης, όπως το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), το οποίο είναι αρκετά διαδεδομένο [66-71]. Στην εικόνα 2.2 φαίνεται η διαδικασία παραγωγής με την συγκεκριμένη μέθοδο.



Εικόνα 2.2. : Υδροθερμική μέθοδος και μέθοδος μικροκυμάτων [72]

## 2.2.2 Μέθοδος Διάχυσης

Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι δυνατό να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους ανάλογα με την φάση στην οποία βρίσκεται το μεταλλικό και το οργανικό μέρος του προς παρασκευή MOF. Στην περίπτωση διάχυσης υγρού-υγρού, το ανόργανο και το οργανικό μέρος του MOF διαλυτοποιούνται σε έναν υγρό διαλύτη και λόγω επιφανειακών αντιδράσεων σχηματίζονται κρύσταλλοι του προϊόντος. Συνήθως, είναι η ανάμειξη διεσπαρμένων οργανικών σε γέλη (gel) και διαλύματος μεταλλικών ιόντων ή συμπλεγμάτων για την έναρξη της πυρηνοποίησης και τελικά την κρυσταλλοποίηση του MOF. Η μέθοδος της γέλης προσφέρει μεγάλους σε μέγεθος μονοκρυστάλλους. Τέλος, η σύνθεση MOF μπορεί να γίνει και με την ανάμειξη ενός πτητικού διαλύματος με οργανικούς συνδέτες και ενός διαλύματος με τους κόμβους μετάλλων. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε χαμηλή θερμοκρασία και είναι πολύωρη. Σε κάθε περίπτωση λαμβάνονται κρύσταλλοι MOF, οι οποίοι μπορούν να αναλυθούν στο XRD [65,66].

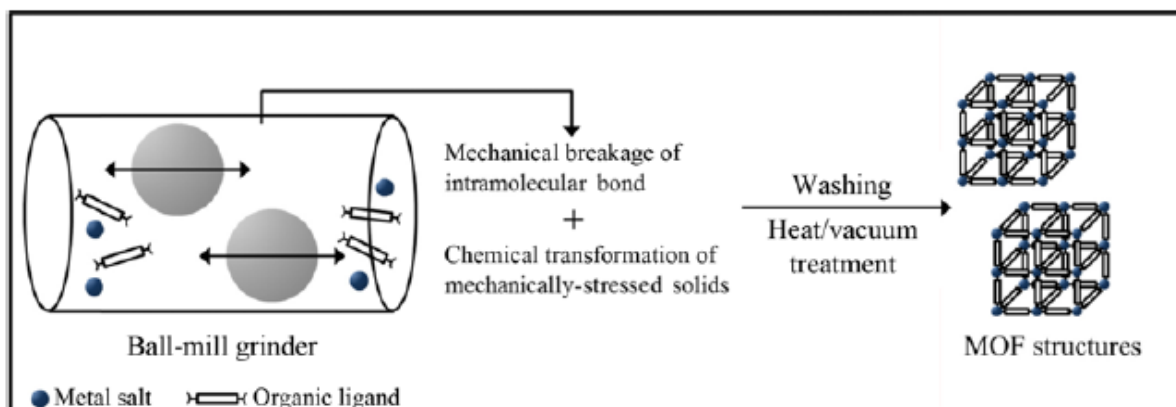
## 2.2.3 Μέθοδος Μικροκυμάτων

Η σύνθεση MOF με την βοήθεια μικροκυμάτων βασίζεται στην επίδραση της ακτινοβολίας πάνω σε κινούμενα ηλεκτρικά φορτία, τα οποία μπορεί να είναι ηλεκτρόνια, ιόντα, πολωμένα μόρια. Η ενέργεια, που παρέχεται στο διάλυμα οδηγεί

στην δημιουργία του προϊόντος στην νανοκλίμακα. Αν και η μέθοδος αυτή έχει μικρούς χρόνους αντίδρασης και μπορεί να δώσει MOFs μικρού μεγέθους με διαφορετική μορφολογία, δεν είναι εύκολη η αλλαγή συνθηκών ρυθμίζοντας την ακτινοβολία και πρέπει η θερμοκρασία και η πίεση να προσαρμόζονται ανάλογα με τον επιλεγμένο διαλύτη [67,69]

## 2.2.4 Μηχανοχημική Μέθοδος

Στην μηχανοχημική μέθοδο τα αντιδρώντα αλέθονται σε μύλο σφαιρών καταστρέφοντας με αυτόν τον τρόπο ενδομοριακούς δεσμούς και δημιουργώντας νέους δεσμούς μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και των οργανικών συνδέτων, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.3. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα απουσίας ή παρουσίας μικρής ποσότητας διαλύτη, για την επίσπευση της διαδικασίας, παράγοντας πολυκρυσταλλικά MOFs. Η διαδικασία είναι γρήγορη, φιλική προς το περιβάλλον και γίνεται σε θερμοκρασία δωματίου. Παρόλα αυτά υπάρχει περίπτωση παραγωγής παραπροϊόντων κατά την αντίδραση [70].



Εικόνα 2.3. : Μηχανοχημική μέθοδος σύνθεσης MOF [73]

## 2.2.5 Ηχοχημική Μέθοδος

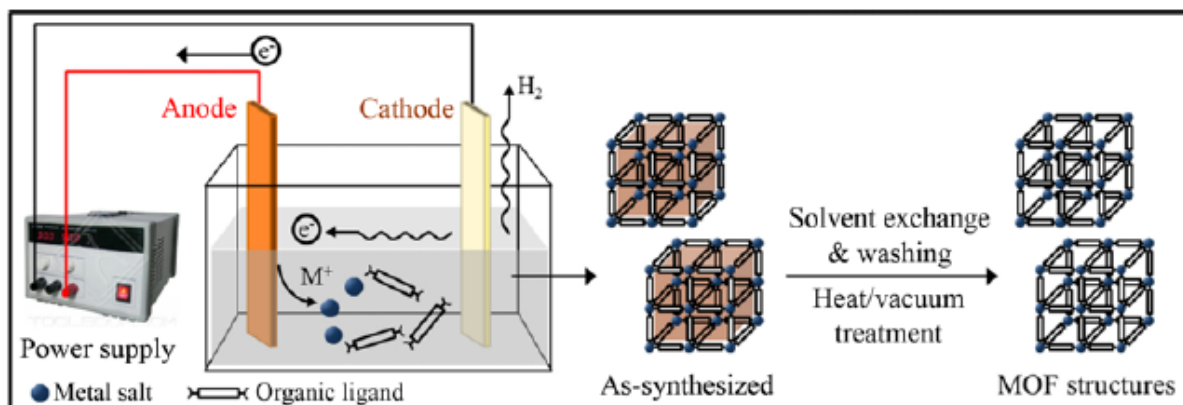
Η ηχοχημική σύνθεση γίνεται με την συνδρομή υπερήχων, οι οποίοι παρέχουν την απαραίτητη ενέργεια για την εκκίνηση της αντίδρασης. Οι υπέρηχοι δημιουργούν φυσαλίδες οι οποίες αυξάνουν σε μέγεθος και όταν φτάσουν το μέγιστο μέγεθος



καταστρέφονται. Παράλληλα, οι συνθήκες, τοπικά, βρίσκονται σε υψηλά επίπεδα με την θερμοκρασία κοντά στους  $\sim 5000\text{K}$  και την πίεση στα  $\sim 1000\text{bar}$  με αποτέλεσμα μετά την κατάρρευση των φυσαλίδων να απελευθερώνονται μεγάλα ποσά ενέργειας. Έτσι παρασκευάζονται κρυσταλλικά σωματίδια. Η μέθοδος έχει μικρούς χρόνους αντίδρασης, είναι οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον, παρουσιάζει, όμως, μικρή απόδοση [66,67,71,74].

## 2.2.6 Ηλεκτροχημική Μέθοδος

Η ηλεκτροχημική μέθοδος δεν χρησιμοποιείται μόνο για την εργαστηριακή σύνθεση MOF αλλά και την παραγωγή τους σε βιομηχανική κλίμακα. Στην συγκεκριμένη μέθοδο οι οργανικοί συνδέτες αναμιγνύονται με τον ηλεκτρολύτη, που βρίσκεται στο ηλεκτροχημικό λουτρό και τα μεταλλικά ιόντα λαμβάνονται από την οξείδωση της ανόδου. Με αυτόν τον τρόπο τα ιόντα έρχονται σε επαφή με τους συνδέτες για την ταχεία δημιουργία του τελικού προϊόντος. Παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν την ποιότητα του MOF, είναι η απόσταση μεταξύ ανόδου και καθόδου, η θερμοκρασία και το pH του λουτρού, η επιβαλλόμενη τάση, το είδος του ηλεκτρολύτη, η πυκνότητα ρεύματος [65,66,69]. Η διαδικασία παραγωγής φαίνεται στην εικόνα 2.4.



Εικόνα 2.4. : Ηλεκτροχημική μέθοδος σύνθεσης MOF [73]



---

## 2.3 MOFs στους Υπερπυκνωτές (SCs)

Τα τελευταία χρόνια μελετάται διεξοδικά η χρήση των MOFs και των παράγωγων τους ως υλικά για την κατασκευή ηλεκτροδίων για υπερπυκνωτές. Η υψηλή ειδική επιφάνεια, το μεγάλο πορώδες και η οξειδοαναγωγική συμπεριφορά καθιστούν τα MOFs ως πολύ καλούς υποψηφίους για ηλεκτρόδια σε ψευδοπυκνωτές και ασύμμετρους υπερπυκνωτές.

### 2.3.1 Μονομεταλλικά και πολυμεταλλικά MOFs

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω τα MOFs έχουν εξαιρετικές ιδιότητες για να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια σε υπερπυκνωτές και συνεπώς γίνονται πολλές δοκιμές για την αποτελεσματικότητά τους. Οι S. C. Wechsler και F. Z. Amir [75] χρησιμοποιούν νανοφύλλα νικελίου εξααμινοβενζολίου  $Ni_3(HAB)_2$  ως ηλεκτρόδια στο κελί του υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη  $Na_2SO_4$ . Τα αποτελέσματα, που έλαβαν από το GCD σε πυκνότητα ρεύματος  $0.1 mA cm^{-2}$  είναι ειδική χωρητικότητα  $279.1 F g^{-1}$  και μετά από 50000 κύκλους το ηλεκτρόδιο είχε κρατήσει περίπου το 81.2% της χωρητικότητάς του [75]. Παρόλα αυτά υπάρχουν διάφορα προβλήματα, τα οποία εμφανίζουν τα αμιγώς MOF. Πιο συγκεκριμένα, τα MOF δεν έχουν ιδιαίτερη θερμική, μηχανική και χημική σταθερότητα και δεν διαθέτουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα [76,77]. Η σχετικά χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα των περισσότερων MOF δικαιολογείται από τους ασθενείς δεσμούς μεταξύ των μεταλλικών κόμβων και των οργανικών συνδέτων, πράγμα που οδηγεί στην απουσία χαμηλής ενέργειας διαδρομής για την μεταφορά φορτίου. Το πρόβλημα αυτό αποφεύγεται με την τροποποίηση της μορφολογίας των MOF σε binder-free δομές, όπως είναι οι συστοιχίες MOF, που αναπτύσσονται πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα [78,79]. Επιπλέον, δεν παρουσιάζουν υψηλή κυκλική σταθερότητα αφού οι οξειδοαναγωγικές δράσεις, που γίνονται κατά την φόρτιση και εκφόρτιση, προκαλούν την φθορά και την μερικώς καταστροφή του ηλεκτροδίου. Για αυτό τον λόγο πολλές φορές τα MOFs χρησιμοποιούνται για την παραγωγή συνθέτων ή πυρολοιοίνονται με σκοπό την σύνθεση ανθράκων και οξειδίων μετάλλων.

Η σύνθεση των αμιγώς MOF επιτυγχάνεται και με τον συνδυασμό διαφορετικών μεταλλικών κόμβων με οργανικούς συνδέτες, χωρίς να αλλάζει η μέθοδος σύνθεσης, δημιουργώντας διμεταλλικά και τριμεταλλικά MOFs. Τα διμεταλλικά MOFs αν και παρουσιάζουν τα ίδια προβλήματα ηλεκτρικής αγωγιμότητας και σταθερότητας με τα μονομεταλλικά, τα υλικά, τα οποία προέρχονται από διμεταλλικά MOFs έχουν καλύτερες ιδιότητες συγκριτικά με τα αντίστοιχα των μονομεταλλικών παραγόμενων [80,81]. Το συγκεκριμένο πρόβλημα περιορίζεται περισσότερο με την χρήση τριών διαφορετικών μετάλλων για την σύνθεση των MOF. Σύμφωνα με την επισκόπηση του θέματος από τους Xinzhi Luo και συνεργατών [82], στα τριμεταλλικά, λόγω της ποικιλίας των μεταλλικών κόμβων, που υπάρχουν η μεταφορά φορτίου, ιόντων και ηλεκτρονίων, γίνεται πιο εύκολα και η ύπαρξη μετάλλων με διαφορετικό αριθμό οξειδωσης συμβάλει στην ηλεκτροχημική δράση τους. Εμφανίζουν, επίσης, υψηλότερη σταθερότητα και τα παράγωγα προϊόντα, που προκύπτουν από τα τριμεταλλικά MOFs, έχουν βελτιωμένες ιδιότητες. Οι Boyuan Zhang και συνεργάτες [83], συνέθεσαν τριμεταλλικό MOF με μέταλλα Ni, Co, Mn με το μαγγάνιο να βρίσκεται σε διάφορες αναλογίες και τα αποτελέσματα, που έλαβαν μετά την κυκλική βολταμετρία και την GCD είναι ειδική χωρητικότητα  $1575\text{Fg}^{-1}$  σε  $1\text{Ag}^{-1}$ , πυκνότητα ενέργειας  $73.56\text{Whkg}^{-1}$  και πυκνότητα ισχύος  $399\text{Wkg}^{-1}$ , ενώ συντήρησε το 81.64% της αρχικής χωρητικότητας μετά από 5000 κύκλους.

### 2.3.2 Σύνθετα υλικά με MOFs

Ο συνδυασμός υλικών μεταξύ τους, με σκοπό την δημιουργία ενός καινούριου υλικού, ενός σύνθετου, αποτελεί τρόπος για να ξεπεραστούν οι δυσκολίες, που εμφανίζουν τα εκάστοτε υλικά, όταν χρησιμοποιούνται μόνα τους για κάποια εφαρμογή. Έχουν γίνει πολλές έρευνες και πειράματα και για την παραγωγή σύνθετων υλικών με βάση τα MOFs και την σύζευξή τους με άλλα υλικά, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή ως ηλεκτρόδια για υπερπυκνωτές, όπως είναι τα οξειδία και υδροξειδία μετάλλων, τα νανοσύνθετα με CNTs και παράγωγα του γραφενίου και τα αγωγιμα πολυμερή. Τα σύνθετα αυτά παρουσιάζουν βελτιωμένη ηλεκτροχημική

---

αποτελεσματικότητα και ξεπερνούν τα όρια, που θέτουν οι ιδιότητες των επιμέρους υλικών [84,85,86,87]

### 2.3.3 MOF @ Οξειδία / Υδροξειδία μετάλλων

Τα οξειδία και τα υδροξειδία των μετάλλων εμφανίζουν καλή ψευδοχωρική συμπεριφορά, όπως και τα MOFs, και για αυτό τον λόγο η δημιουργία ενός τέτοιου σύνθετου είναι υποσχόμενη. Περαιτέρω ενίσχυση των ιδιοτήτων του σύνθετου επιτυγχάνεται με την χρήση διμεταλλικών οξειδίων, καθώς αυξάνεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα και μπορούν να πραγματοποιηθούν πολλαπλές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις [86]. Σε έρευνα, στην οποία συμμετείχαν οι Shanshan Xiong και συνεργάτες [88], κατασκευάστηκε σύνθετο NiO@Ni-MOF σε nickel foam. Παράχθηκαν τέσσερα σύνθετα ακολουθώντας την ίδια υδροθερμική μέθοδο, μεταβάλλοντας τον χρόνο αντίδρασης. Τέλος, τα προϊόντα υποβλήθηκαν σε τεστ κυκλικής βολταμετρίας και φόρτισης-εκφόρτισης και η μεγαλύτερη ειδική χωρητικότητα του σύνθετου ήταν  $1853\text{Fcm}^{-2}$  σε πυκνότητα ρεύματος  $1\text{mAcm}^{-2}$  και  $788.8\text{Fcm}^{-2}$  σε πυκνότητα ρεύματος  $10\text{mAcm}^{-2}$  [88]. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με τα MOFs καρβίδια και νιτρίδια μετάλλων για την δημιουργία ενός σύνθετου υλικού [87]. Σε πείραμα των Chunli Liu και συνεργατών, κατασκευάστηκε το σύνθετο  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZIF-67}$ , το οποίο σε πυκνότητα ρεύματος  $1\text{Ag}^{-1}$  είχε ειδική χωρητικότητα  $129.5\text{Fg}^{-1}$  [89]. Παρόλη, την γενικά καλή ηλεκτροχημική τους ανταπόκριση, τα συγκεκριμένα ηλεκτρόδια έχουν μειωμένο χρόνο ζωής και κυκλική σταθερότητα, εξαιτίας των οξειδοαναγωγικών δράσεων, που τα καταστρέφουν.

### 2.3.4 MOF @ υλικά άνθρακα

Τα MOFs και τα παραγόμενα από αυτά υλικά αποθηκεύουν το φορτίο με ψευδοχωρητικό μηχανισμό. Αυτό, όμως, προκαλεί προβλήματα στην

αποτελεσματικότητά τους με την μείωση του χρόνου ζωής του ηλεκτροδίου. Η αδυναμία αυτή έχει οδηγήσει στον συνδυασμό των MOFs με υλικά, τα οποία είναι EDLC και αποθηκεύουν το φορτίο στην διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου με τον ηλεκτρολύτη. Ο EDLC χαρακτήρας εμφανίζεται κυρίως σε υλικά, που έχουν ως βάση τον άνθρακα, όπως είναι οι νανοσωληνές άνθρακα, ο ενεργός άνθρακας, το οξειδίο του γραφενίου (GO) και το αναγμένο οξειδίο του γραφενίου (rGO). Οι νανοσωληνές άνθρακα, τόσο οι μονού τοιχώματος, όσο και οι πολλαπλού έχουν πολύ καλές ηλεκτρικές ιδιότητες και θερμική και μηχανική σταθερότητα και μπορούν να βρουν εφαρμογή ως ηλεκτρόδιο [86]. Στο άρθρο των P. Wen και συνεργατών κατασκευάστηκε το σύνθετο Ni-MOF/CNTs-X, όπου X είναι η ποσότητα των νανοσωληνών άνθρακα, και εναποτέθηκε πάνω σε nickel foam διαστάσεων 1cm x 1cm. Τα αποτελέσματα, που λήφθηκαν είναι η ειδική χωρητικότητα με τιμή 1765F g<sup>-1</sup> σε πυκνότητα ρεύματος 0.5Ag<sup>-1</sup> χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη KOH 6M [90]. Όπως προαναφέρθηκε, τα υλικά βασισμένα στον άνθρακα, συνεπακόλουθα και το γραφένιο και τα παράγωγά του, εμφανίζουν διαφορετικό τρόπο αποθήκευσης φορτίου από τα MOFs, χάρη στον οποίο έχουν μεγαλύτερο χρόνο ζωής. Μελέτες έχουν δείξει ότι αν και το GO και το rGO δεν εμφανίζουν υψηλή χωρητικότητα, χρησιμοποιούνται για την δημιουργία σύνθετων υλικών μαζί με τα MOFs. Οι εξαιρετικές ιδιότητες του γραφενίου, όπως είναι η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, η μεγάλη επιφάνεια και η πολύ καλή χημική και θερμική ανθεκτικότητα, το μετατρέπουν σε τέλειο υποψήφιο για την εφαρμογή του σε υπερπυκνωτές [86, 91]. Οι Rupam Sahoo [92] και συνεργάτες συνέθεσαν ένα σύνθετο υλικό αποτελούμενο από οξειδίο του γραφενίου και Ni-MOF, το οποίο παρουσίασε ειδική χωρητικότητα 840Fg<sup>-1</sup> σε πυκνότητα ρεύματος 2Ag<sup>-1</sup> σε σύστημα τριών ηλεκτροδίων. Παράλληλα κατασκευάστηκε ένας ασύμμετρος υπερπυκνωτής με ηλεκτρόδια το σύνθετο, οποίος εμφάνισε ειδική χωρητικότητα 111.4Fg<sup>-1</sup> σε πυκνότητα ρεύματος 2Ag<sup>-1</sup> (ηλεκτρολύτης KOH 6M), πυκνότητα ενέργειας 30.7Whkg<sup>-1</sup>, πυκνότητα ισχύος 388.5Wkg<sup>-1</sup> και διατήρησε το 84% της χωρητικότητάς του μετά από 7000 κύκλους φόρτισης εκφόρτισης [92]. Αντίστοιχα, οι Shashank Sundriyal και συνεργάτες δημιούργησαν το σύνθετο ZIF-67/rGO, το οποίο σε σύστημα τριών ηλεκτροδίων έδωσε ειδική χωρητικότητα με τιμή 1453Fg<sup>-1</sup> σε πυκνότητα ρεύματος 4.5Ag<sup>-1</sup> και σε σύστημα υπερπυκνωτή η ειδική χωρητικότητα ήταν 326F g<sup>-1</sup> σε 3Ag<sup>-1</sup>, πυκνότητα ενέργειας 25.5Whkg<sup>-1</sup>, πυκνότητα ισχύος 2.7kWkg<sup>-1</sup> και συντήρησε το 88% της χωρητικότητας μετά από 1000 κύκλους φόρτισης εκφόρτισης [93].

### 2.3.5 MOF @ Αγώγιμο πολυμερές

Τα CPs έχουν χρησιμοποιηθεί μαζί με τα MOFs για να αποφευχθούν τα προβλήματα, τα οποία αντιμετωπίζουν τα MOFs. Τα CPs, τα οποία βρίσκουν συχνότερη εφαρμογή είναι η Ppy, η polyethylene dioxythiophene (PEDOT) και η PANI, που είναι το πιο διαδεδομένο πολυμερές για ηλεκτροχημικές εφαρμογές. Γενικά τα CPs εμφανίζουν ψευδοχωρικό τρόπο αποθήκευσης του φορτίου και τα ηλεκτροχημικά αποτελέσματα, που έχουν ληφθεί από διάφορα πειράματα είναι υψηλής απόδοσης. Η PANI, που χρησιμοποιείται περισσότερο από τα υπόλοιπα πολυμερή έχει υψηλή αγωγιμότητα, η σύνθεσή της είναι εύκολη και εμφανίζει πολύ καλή ψευδοχωρητικότητα [86]. Σε έρευνα των Rajkumar Srinivasan και συνεργατών συντέθηκε το σύνθετο υλικό Co-MOF/PANI και η αποτελεσματικότητά του ερευνήθηκε από τις τεχνικές CV, GCD και EIS. Η ειδική χωρητικότητα του ηλεκτροδίου ήταν  $504\text{Fg}^{-1}$  σε πυκνότητα ρεύματος  $1\text{Ag}^{-1}$  και μετά από 5000 κύκλους σε πυκνότητα ρεύματος  $2\text{Ag}^{-1}$  συγκράτησε το 90% της χωρητικότητάς του χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη το υδατικό διάλυμα KOH 1M [94]. Σε μια άλλη έρευνα, το ηλεκτρόδιο σύνθετου Ni-MOF/Ppy σε ηλεκτρολύτη KOH 3M και πυκνότητα ρεύματος  $8\text{Ag}^{-1}$  επέδειξε ειδική χωρητικότητα  $449.5\text{Fg}^{-1}$ . Σε υπερπυκνωτή με ηλεκτρόδια Ni-MOF@Ppy και activated carbon χρησιμοποιώντας τον ίδιο ηλεκτρολύτη η ειδική χωρητικότητα σε πυκνότητα ρεύματος  $0.2\text{Ag}^{-1}$  ήταν  $398.2\text{Fg}^{-1}$ , η πυκνότητα ενέργειας  $120.7\text{Whkg}^{-1}$ , η πυκνότητα ισχύος  $225\text{Whkg}^{-1}$  και διατήρησε το 80% της χωρητικότητας μετά από 10000 κύκλους φόρτισης εκφόρτισης [95]. Τα σύνθετα αυτά παρουσιάζουν γενικά καλή ηλεκτροχημική απόδοση έρχονται αντιμέτωπα, όμως, με τον μηχανισμό Faraday αποθήκευσης φορτίου, μειώνεται η αντοχή σε κύκλους φόρτισης εκφόρτισης και συνεπακόλουθα μειώνεται η ζωή του υπερπυκνωτή.

### 2.3.6 Παράγωγα Οξειδία Μετάλλων από MOFs

Τα pristine MOFs, όπως προαναφέρθηκε, εμφανίζουν κάποια μειονεκτήματα, τα οποία μειώνουν την αποτελεσματικότητά τους ως ηλεκτρόδια. Για αυτό τον λόγο είναι

σύνθετες τα MOFs να χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ενώσεις και ως θυσιαζόμενο πρότυπο για την σύνθεση μεταλλικών οξειδίων. Τα μέταλλα, τα οποία συνήθως χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των οξειδίων τους, είναι μέταλλα μετάπτωσης, τα οποία παρουσιάζουν εξαιρετική οξειδοαναγωγική δράση και εμφανίζουν υψηλή ειδική χωρητικότητα ως ηλεκτρόδια. Η σύνθεση οξειδίων με βάση MOF επιτυγχάνεται με την πυρόλυση του MOF σε συνδυασμό με την ύπαρξη οξυγόνου. Η διαδικασία είναι απλή και δεν χρειάζονται ακραίες συνθήκες και το προϊόν, που λαμβάνεται χαρακτηρίζεται από μεγάλη καθαρότητα. Επίσης, το οξείδιο μπορεί να λάβει διάφορες μορφολογίες, όπως την μορφή νανο-ράβδων, νανο-καλωδίων, κούφιων σφαιρών. Παρόλα αυτά δεν είναι βέβαιο, πως το τελικό προϊόν θα έχει την επιθυμητή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μέγεθος πόρων και ειδική επιφάνεια. Οι ιδιότητες των οξειδίων μπορούν να βελτιωθούν συγκριτικά με συμβατικά παρασκευασμένα οξείδια μετάλλων και οξείδια, τα οποία προέρχονται από μονομεταλλικό MOF, αν χρησιμοποιηθεί ως πρόδρομη ένωση πολυμεταλλικό MOF [86, 96]. Σύμφωνα με το άρθρο των Liu Ting και συνεργατών, παρασκευάστηκαν τα οξείδια NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> και NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> από την επεξεργασία του Ni-MOF και του Co-MOF σε θερμοκρασία 400°C για 2 ώρες σε ατμόσφαιρα παρουσία αέρα. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έγιναν με ηλεκτρολύτη KOH 1M σε υδατικό διάλυμα και ηλεκτρόδιο αναφοράς Hg/HgO. Την καλύτερη απόδοση την είχε το διμεταλλικό οξείδιο NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, το οποίο σε πυκνότητα ρεύματος 0.5Ag<sup>-1</sup> και ρυθμό σάρωσης 10mVs<sup>-1</sup> εμφάνισε ειδική χωρητικότητα 684Fg<sup>-1</sup>. Επιπλέον, το ηλεκτρόδιο συντήρησε το 89% της αρχικής του χωρητικότητας μετά από 3000 κύκλους [97].

### 2.3.7 Παράγωγα Ανθράκων από MOFs

Τα MOFs εκτός από πρόδρομες ενώσεις για την δημιουργία οξειδίων μετάλλων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την σύνθεση υλικών με βάση τον άνθρακα. Αυτό γίνεται με την θερμική κατεργασία των MOF σε υψηλές θερμοκρασίες σε αδρανή ατμόσφαιρα, παρουσία κυρίως αργού ή αζώτου. Εναλλακτικές μέθοδοι για την σύνθεση υλικών με βάση τον άνθρακα είναι η πυρόλυση και η ενεργοποίηση από βιομάζα ή από πολυμερικές πρόδρομες ενώσεις, οι οποίες, όμως, εμφανίζουν μειωμένες ιδιότητες συγκριτικά με την σύνθεσή τους από MOFs. Τα πλεονεκτήματα

είναι το ελεγχόμενο μέγεθος πόρων, η υψηλή ειδική επιφάνεια και η επεξεργάσιμη μορφολογία, ιδιότητες, που προέρχονται από την δομή του MOF. Ακόμη, η χρήση MOFs προσδίδει στο τελικό προϊόν χημική σταθερότητα, χωρίς να θυσιάζεται η ηλεκτροχημική αποτελεσματικότητα του υλικού [98, 99]. Για την περαιτέρω ενίσχυση των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των υλικών, τα οποία έχουν ως βάση τον άνθρακα, προστίθενται άτομα αζώτου, θείου και φωσφόρου στην δομή. Το πιο διαδεδομένο άτομο, το οποίο προστίθεται για την ενίσχυση των ιδιοτήτων αποτελεί το άζωτο, αφού το μέγεθός του είναι κοντά στο μέγεθος του άνθρακα και σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς μαζί του. Η ενσωμάτωση των ατόμων αυτών πραγματοποιείται με την ανθρακοποίηση MOF με οργανικούς συνδέτες, που περιέχουν τα συγκεκριμένα άτομα (N, S, P) ή με την ύπαρξη κάποιας άλλης πρόδρομης ουσίας, που εμπεριέχει αυτά τα άτομα [100].

## 2.4 Άλλες Εφαρμογές

### 2.4.1 Μεταφορά Φαρμάκων

Τα MOFs έχουν βρει χρήση στην μεταφορά φαρμάκων, εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, το ελεγχόμενο μέγεθος πόρων τους και την μεγάλη ικανότητα φόρτισης τους. Τα MOFs χρησιμοποιούνται τόσο για την μεταφορά φαρμάκων μικρών μορίων, όπως είναι τα αντικαρκινικά φάρμακα, όσο και για φορτία της μακρο κλίμακας, όπως είναι οι πρωτεΐνες. Επίσης, τα MOFs βοηθούν στην ελεγχόμενη απελευθέρωση των θεραπευτικών ουσιών και επιδέχονται βελτίωση στην χωρητικότητά τους, στην στόχευση του φαρμάκου και στην ανοχή και σταθερότητά τους στο βιολογικό περιβάλλον [101,102]



---

## 2.4.2 Αποθήκευση Αερίων

Ένας άλλος τομέας, ο οποίος έχει ανοίξει για τα MOFs, λόγω του μεγάλου πορώδους, είναι η αποθήκευση αερίων. Πιο συγκεκριμένα, έχει γίνει εκτεταμένη μελέτη για την αποθήκευση υδρογόνου ( $H_2$ ), το οποίο έχει την μεγαλύτερη ενέργεια ανά μάζα και δεν εκπέμπει διοξείδιο του άνθρακα, καθώς τα ορυκτά καύσιμα του πλανήτη ολοένα και μειώνονται. Παράλληλα, μελετάται και η αποθήκευση του μεθανίου ( $CH_4$ ) και του αιθινίου ( $C_2H_2$ ) [103].

## 2.4.3 Ρόφηση / Διαχωρισμός Αερίων

Ακόμη, τα MOFs βρίσκουν εφαρμογή στον διαχωρισμό ανεπιθύμητων και επικίνδυνων, για το περιβάλλον και για τους ζωντανούς οργανισμούς, αερίων μέσω της ρόφησης. Η ελεγχόμενη δομή των πόρων των MOF συμβάλει στην ρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ ), αέριο που οφείλεται για το φαινόμενο του θερμοκηπίου, και τοξικών αερίων όπως είναι το μονοξείδιο του άνθρακα ( $CO$ ) και η αμμωνία ( $NH_3$ ) [104,105].

## 2.4.4 Κατάλυση

Η μεγάλη επιφάνεια, το κατάλληλο μέγεθος πόρων και η κρυσταλλική δομή των MOFs, που παρέχουν ομοιόμορφες καταλυτικές θέσεις, και η δυνατότητα ενθυλάκωσης των αντιδρώντων στους πόρους, καθιστούν τα MOFs εξαιρετικά για καταλυτικές εφαρμογές. Πιο συγκεκριμένα, διευκολύνουν αντιδράσεις, όπως την ενζυμική κατάλυση, αφού τα αντιδρώντα βρίσκονται σε συγκεκριμένες κατάλληλες θέσεις και έχουν την δυνατότητα να ελαχιστοποιήσουν την απώλεια εντροπίας και να μειώσουν την ενέργεια της μεταβατικής κατάστασης. Επίσης, συγκριτικά με του ομογενείς καταλύτες τα MOFs μπορούν να διατηρηθούν κατά την καταλυτική διεργασία και συνεπώς να επαναχρησιμοποιηθούν [104,106].



# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 3. Πειραματικό μέρος

### 3.1 Σύνθεση MOFs

Όλα τα MOFs παρασκευάστηκαν με την διαλυθερμική μέθοδο. Τα χημικά, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση τους, η αναλυτική διαδικασία παρασκευής και ο χαρακτηρισμός τους θα αναλυθούν στην συνέχεια.

#### 3.1.1 Αντιδραστήρια για την σύνθεση των MOFs

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται όλα τα αντιδραστήρια, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των MOFs. Τα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν, όπως παρέχονται από την εκάστοτε εταιρία, χωρίς να υποβληθούν σε περαιτέρω επεξεργασία ή καθαρισμό.

Πίνακας 3.1. : Λίστα χημικών για την σύνθεση των MOFs

Όνομα χημικού	Χημικός τύπος	Όνομα εταιρείας	Βαθμός καθαρότητας
2-αμινοτερεφθαλικό οξύ	$C_8H_7NO_4$	Alfa Aesar	99%
2-μεθυλιμιδαζόλη	$C_4H_6N_2$	Alfa Aesar	97%
Αιθανόλη	$CH_3CH_2OH$	Honeywell	≥98%
Ένυδρο ακετανικό μαγγάνιο	$Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$	Chempur	99.99%
Ένυδρο νιτρικό κοβάλτιο	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Honeywell	98%
Ένυδρο νιτρικό νικέλιο	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Honeywell	≥97%
Ένυδρος νιτρικός ψευδάργυρος	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	98%
Μεθανόλη	$CH_3OH$	Chem-Lab	>99.8%

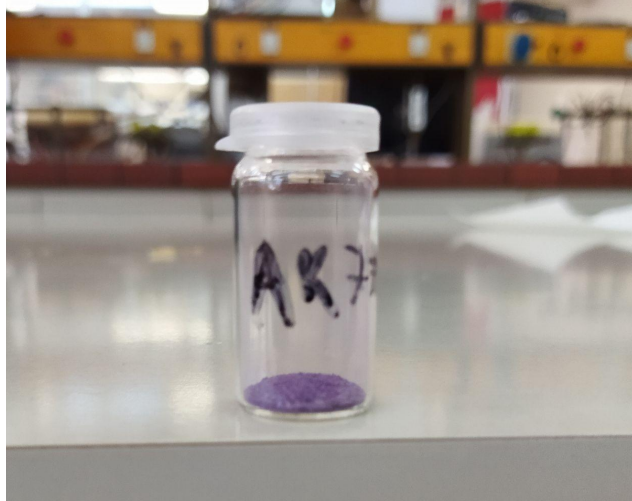
N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF)	$C_3H_7NO$	Chem-Lab	>99.5%
Τερεφθαλικό οξύ	$C_8H_6O_4$	ACROS ORGANICS	>99%

### 3.1.2 Εξοπλισμός σύνθεσης και χαρακτηρισμού MOFs

Ο εξοπλισμός, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των MOFs αποτελείται από ηλεκτρονική ζυγαριά, λουτρό υπερήχων, μαγνητικό αναδευτήρα, αυτόκλειστο και φούρνο. Ο χαρακτηρισμός των παραχθέντων MOFs έγινε μέσω κρυσταλλογραφίας ακτίνων X (XRD) σε περιθλασίμετρο Bruker D8 Advance χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu K $\alpha$ , 1.5406Å, στα 40kV και 40mA με βηματισμό 0.05° στην γωνία 2 $\theta$ .

### 3.1.3 Σύνθεση CoMn MOF

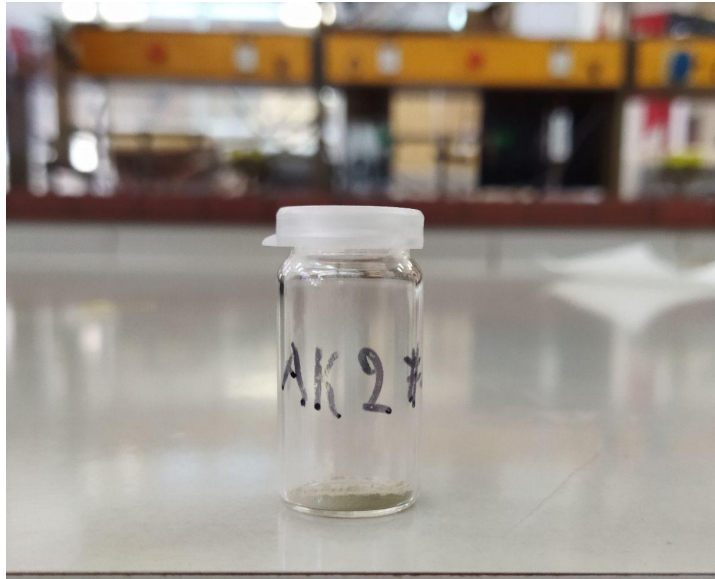
Η σύνθεση του διμεταλλικού MOF CoMn βασίστηκε στην έρευνα των Seo Y. και συνεργατών [107]. Πιο συγκεκριμένα, 1mmol ένυδρου νιτρικού κοβαλτίου ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) και 1mmol ένυδρου ακετανικού μαγγανίου ( $Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ ) αναμειγνύονται με 1mmol οργανικού συνδέτη 2-αμινοτερεφθαλικό οξύ ( $C_8H_7NO_4$ ) και διαλύονται σε 20ml διαλύματος DMF και αιθανόλης αναλογίας 7:1. Το διάλυμα αναδεύεται για 20 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου και μεταφέρεται σε φούρνο στους 140°C για μία μέρα. Μετά το πέρας της αντίδρασης το προϊόν πλένεται με απεσταγμένο νερό και οι μωβ κρύσταλλοι, οι οποίοι έχουν δημιουργηθεί, συλλέγονται μετά την ολονύχτια ξήρανση σε φούρνο θερμοκρασίας 60°C. Το προϊόν, το οποίο λαμβάνεται, αποτελείται από κόκκους με μωβ χρώμα, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.1.



Εικόνα 3.1. : CoMn MOF

### 3.1.4 Σύνθεση Ni<sub>2</sub>Co MOF

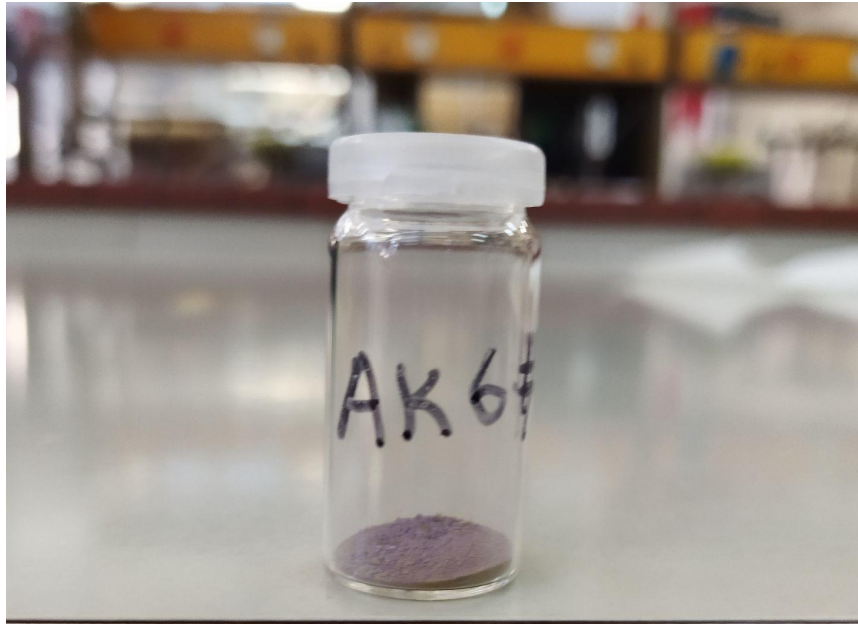
Η σύνθεση του διμεταλλικού MOF Ni<sub>2</sub>Co βασίστηκε στην έρευνα των Xu Fang και συνεργατών [108]. Σε ποτήρι ζέσεως αναμειγνύονται με 10ml DMF, ένυδρο νιτρικό νικέλιο (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) και ένυδρο νιτρικό κοβάλτιο σε αναλογία mmol 2:1. Παράλληλα, κατασκευάζεται διάλυμα 1mmol τερεφθαλικού οξέος (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>) με 5ml DMF και τα δύο διαλύματα αναμειγνύονται και το τελικό διάλυμα τοποθετείται σε μαγνητική ανάδευση για 1 ώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα, μεταφέρεται σε φούρνο στους 150°C για 20 ώρες και αφού ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου πλένεται με DMF και αιθανόλη. Το προϊόν ξηραίνεται στους 60°C για 24 ώρες. Το παρασκευασμένο προϊόν έχει καφέ κόκκους, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.2.



Εικόνα 3.2. : Ni<sub>2</sub>Co MOF

### 3.1.5 Σύνθεση NiCoMn<sub>0.25</sub> MOF

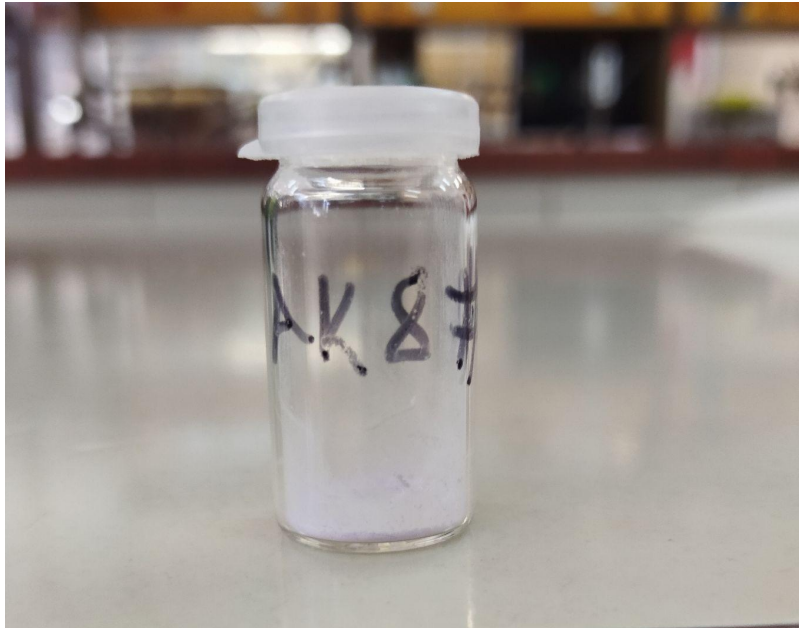
Η σύνθεση του τριμεταλλικού MOF NiCoMn<sub>0.25</sub> βασίστηκε στην έρευνα των Zhang B. και συνεργατών [83]. Δημιουργείται διάλυμα, το οποίο περιλαμβάνει 2.5mmol ένυδρου νιτρικού νικελίου, 2.5mmol ένυδρου νιτρικού κοβαλτίου και 0.625mmol ένυδρου ακετανικού μαγγανίου, δηλαδή μοριακή αναλογία 1:1:0.25, και διαλυτοποιούνται σε 14ml DMF και 4ml αιθανόλης. Το διάλυμα αυτό αναδεύεται με την βοήθεια μαγνήτη για 10 λεπτά και τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 10 λεπτά. Συγχρόνως, 2.5mmol του οργανικού συνδέτη, τερεφθαλικού οξέος, διαλυτοποιούνται σε 10ml DMF και 2ml αιθανόλης με παράλληλη μαγνητική ανάδευση για 10 λεπτά. Έπειτα, τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 10 λεπτά και τα δύο διαλύματα αναμειγνύονται. Το τελικό διάλυμα αναδεύεται για 20 λεπτά και τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 20 λεπτά. Θερμαίνεται στον φούρνο στους 150°C για 20 ώρες και αφού ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου πλένεται με DMF και αιθανόλη. Το προϊόν ξηραίνεται στους 80°C για 24 ώρες. Το προϊόν, το οποίο λαμβάνεται αποτελείται από μωβ-καφέ κόκκους, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.3.



Εικόνα 3.3. : NiCoMn<sub>0.25</sub> MOF

### 3.1.6 Σύνθεση Co<sub>2</sub>Zn MOF

Η σύνθεση του διμεταλλικού MOF Co<sub>2</sub>Zn βασίστηκε στην έρευνα των Yu Gao και συνεργατών [109]. 2mmol ένυδρου νιτρικού κοβαλτίου, 1mmol ένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) και 2.4mmol 2-μεθυλιμιδαζόλης διαλυτοποιούνται σε 40ml μεθανόλης. Το διάλυμα αναδεύεται μαγνητικά για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα πλένεται με μεθανόλη και ξηραίνεται σε φούρνο σε θερμοκρασία 60°C για 24 ώρες. Οι ροζ κόκκοι του προϊόντος φαίνονται στην εικόνα 3.4.



Εικόνα 3.4. :  $\text{Co}_2\text{Zn MOF}$

### 3.1.7 Σύνθεση $\text{NiZn MOF}$

Η σύνθεση του διμεταλλικού MOF  $\text{NiZn}$  βασίστηκε στην έρευνα των Jiao Yang και συνεργατών [110]. 1mmol οργανικού συνδέτη, τereφθαλικού οξέος, και 1mmol από το μεταλλικό μέρος του MOF, ένυδρου νιτρικού νικελίου και ένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου, αναμειγνύονται με 25.5ml DMF. Το διάλυμα αναδεύεται για 10 λεπτά και μεταφέρεται στον φούρνο στους  $100^\circ\text{C}$  για 24 ώρες. Πλένεται με DMF και αιθανόλη και ξηραίνεται στους  $80^\circ\text{C}$  για 24 ώρες. Οι ανοιχτοί πράσινοι κόκκοι του προϊόντος φαίνονται στην εικόνα 3.5.



Εικόνα 3.5. : NiZn MOF

## 3.2 Ηλεκτροχημικά Πειράματα

### 3.2.1 Αντιδραστήρια για τα ηλεκτροχημικά πειράματα

Τα ηλεκτρόδια αποτελούνται από carbon cloth τριών διαστάσεων, αναλόγως της διάταξης στην οποία εφαρμόζεται, το οποίο λειτουργεί ως υπόστρωμα και σε αυτό γίνεται εναπόθεση των παρασκευασμένων MOFs. Η ενεργοποίηση του carbon cloth έγινε με διάλυμα νερού και υδροχλωρίου (HCl) αναλογίας 4:1 σε λουτρό υπερήχων για 20 λεπτά και έπειτα με ακετόνη σε λουτρό υπερήχων για 20 λεπτά. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH, Sigma-Aldrich,  $\geq 85\%$ ) και PVA /  $H_3PO_4$  ως ηλεκτρολύτες για τις διάφορες διατάξεις.

### 3.2.2 Εξοπλισμός για τον ηλεκτροχημικό έλεγχο

Για τους ηλεκτροχημικούς ελέγχους χρησιμοποιήθηκαν πλέγμα πλατίνας ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο, το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl, διηθητικό χαρτί (Rund Filter 2-3 $\mu$ m), ανοξείδωτος χάλυβας ως συλλέκτης ρεύματος, ελαστικό μονομερούς αιθυλενίου προπυλενίου διενίου (EPDM) και τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο γλυκόλη (PETG) για την στήριξη των συλλέκτων ρεύματος.

Η ηλεκτροχημική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τον ποτενσιοστάτη Biologic SP-150 και το λογισμικό Ec-LAB.



---

### 3.2.3 Προετοιμασία Ηλεκτροδίων

Τα υπό εξέταση ηλεκτρόδια αποτελούνται από carbon cloth, το οποίο λειτουργεί ως υπόστρωμα, με εναποθετημένα MOFs. Τα carbon cloth έχουν διαστάσεις 1cm x 1cm, 1.5cm x 1.5cm και 1cm x 2.5cm ανάλογα με την διάταξη, στην οποία χρησιμοποιούνται. Για την επίτευξη της εναπόθεσης στο υπόστρωμα, 5 mg του MOF προστίθενται σε 500ml ισοπροπανόλης και τοποθετούνται στο λουτρό υπερήχων για 15 λεπτά. Στην συνέχεια προστίθενται 50ml διάλυμα Nafion 5% και τοποθετούνται στο λουτρό υπερήχων για 15 λεπτά. Με την βοήθεια μικροπιπέτας 250μl του τελικού διαλύματος απλώνονται ομοιόμορφα πάνω στην επιφάνεια του carbon cloth και αφήνεται να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου.

Έγινε χρήση δύο ειδών ηλεκτρολύτη. Ο πρώτος είναι διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH) 1M, ο οποίος παρασκευάστηκε με διάλυση 11.22g KOH σε 200ml απεσταγμένου νερού, με την βοήθεια μαγνητικής ανάδευσης σε ογκομετρικό κύλινδρο. Παράλληλα, χρησιμοποιήθηκε και gel ηλεκτρολύτης, PVA / H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

### 3.2.4 Διατάξεις

Οι ηλεκτροχημικοί έλεγχοι πραγματοποιήθηκαν σε τρεις διαφορετικές διατάξεις, μία με τρία ηλεκτρόδια και δύο με την κλασική δομή του υπερπυκνωτή.

#### Διάταξη τριών ηλεκτροδίων

Στην συγκεκριμένη διάταξη εξετάζεται η ηλεκτροχημική δράση ενός μόνο ηλεκτροδίου. Αναλυτικότερα, το υπό εξέταση ηλεκτρόδιο ονομάζεται ηλεκτρόδιο εργασίας (WE) και τα άλλα δύο ηλεκτρόδια είναι το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (CE) και το ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE). Το CE δεν συμμετέχει στις ηλεκτροχημικές δράσεις και χρησιμοποιείται για να κλείσει το κύκλωμα. Στα πειράματα ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο τέθηκε πλέγμα πλατίνας (Pt). Το RE είναι ένα ηλεκτρόδιο με σταθερό και γνωστό ηλεκτρικό δυναμικό. Στην συγκεκριμένη εργασία, χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόδιο Ag/AgCl εμποτισμένο σε κορεσμένο διάλυμα KCl, το οποίο έχει δυναμικό +0.197V.

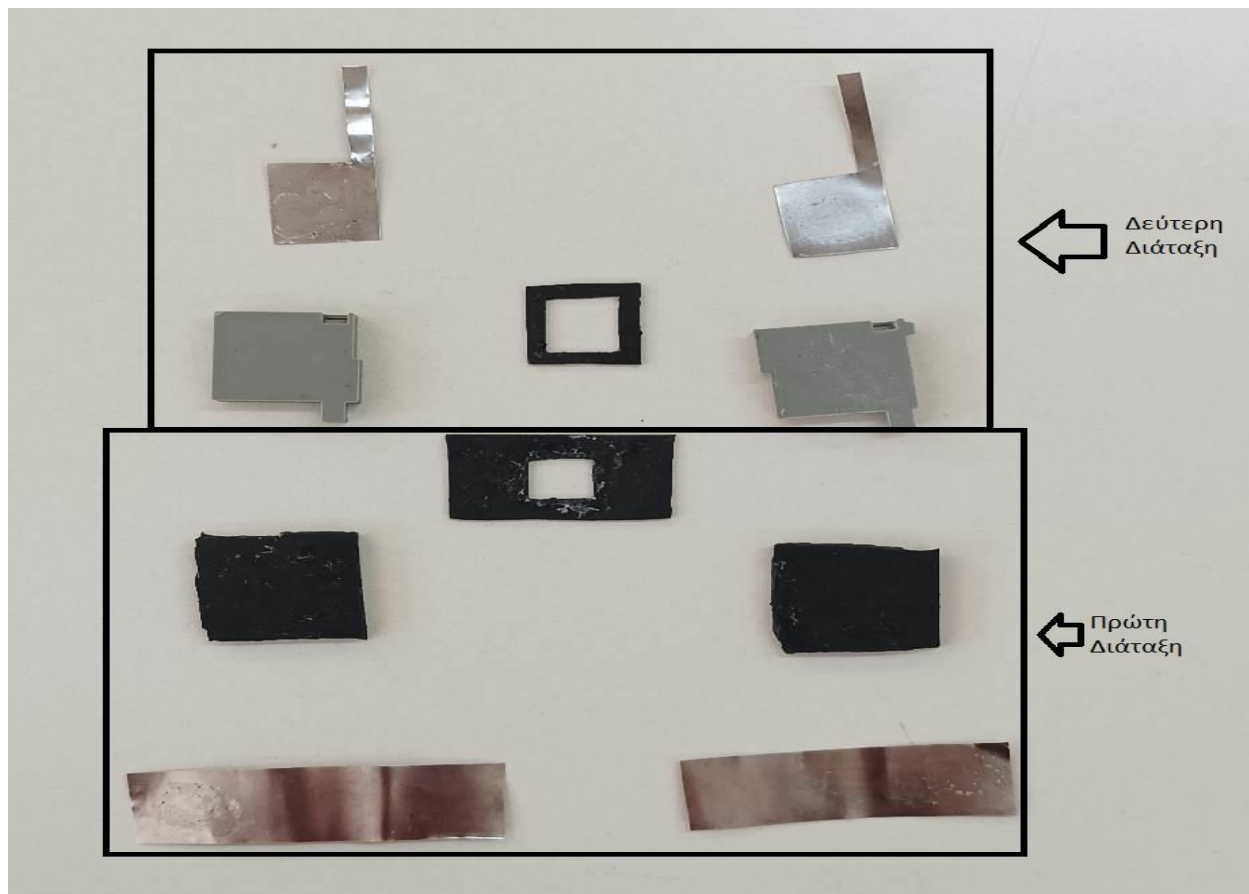
Το carbon cloth, το οποίο έχει εναποθετημένο MOF και λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο εργασίας έχει διαστάσεις 1cm x 2.5cm. Τα ηλεκτρόδια βυθίζονται στον ηλεκτρολύτη, που βρίσκεται σε ποτήρι ζέσεως, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.6.



Εικόνα 3.6. : Διάταξη συστήματος τριών ηλεκτροδίων

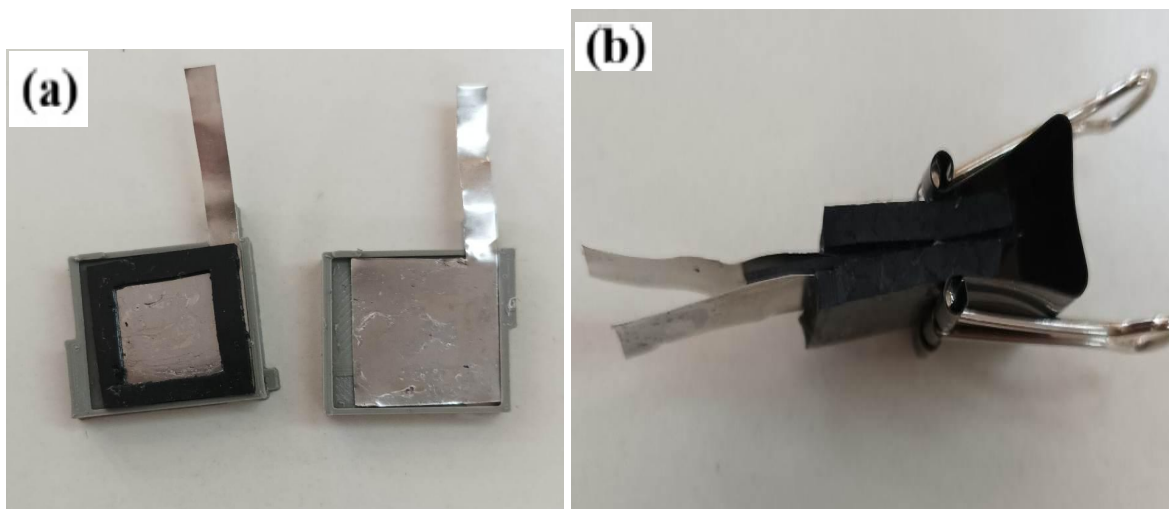
#### Διάταξη κελιού υπερπυκνωτή

Σε αυτή την εργασία επιλέχθηκαν δύο διατάξεις κελιού υπερπυκνωτή ακολουθώντας την κλασική δομή έχοντας ως διαχωριστή διηθητικό χαρτί, ως συλλέκτες ρεύματος ανοξειδωτο χάλυβα και ένα κομμάτι νίτον, το οποίο εμποδίζει το βραχυκύκλωμα, λόγω επαφής των συλλεκτών ρεύματος. Η πρώτη διάταξη διαθέτει δύο πλαίσια διαστάσεων 2cm x 2cm φτιαγμένα από το ελαστικό μονομερούς αιθυλενίου προπυλενίου διενίου (EPDM) και οι διαστάσεις των ηλεκτροδίων είναι 1cm x 1cm.



Εικόνα 3.7. : Διατάξεις κελιών υπερπυκνωτή

Η δεύτερη διάταξη αποτελείται από δύο πλαίσια κατασκευασμένα από 3D εκτυπωτή, διαστάσεων 2cm x 2cm x 0.5cm από το υλικό τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο γλυκόλη (PETG) και τα ηλεκτρόδια έχουν διαστάσεις 1.5cm x 1.5cm. Επιπλέον, η γεωμετρία των συλλεκτών ρεύματος διαφέρει από την πρώτη διάταξη, ώστε να εφαρμόζουν στο PETG πλαίσιο. Στις εικόνες 3.7 και 3.8 φαίνονται οι δύο διατάξεις των κελιών.



Εικόνα 3.8. : a) Η δεύτερη διάταξη κελιού υπερπυκνωτή, b) Η πρώτη διάταξη κελιού υπερπυκνωτή ολοκληρωμένη

### 3.2.5 Ηλεκτροχημικοί Μέθοδοι Ec-LAB

Τα ηλεκτρόδια, τα οποία κατασκευάστηκαν υποβλήθηκαν σε ηλεκτροχημικά τεστ με σκοπό τον προσδιορισμό της χωρητικότητάς τους τόσο σε σύστημα τριών ηλεκτροδίων όσο και σε διάταξη υπερπυκνωτή. Παράλληλα, στην περίπτωση της διάταξης του υπερπυκνωτή υπολογίστηκε η πυκνότητα ενέργειας και η πυκνότητα ισχύος. Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι, οι οποίες εφαρμόστηκαν είναι η κυκλική βολταμετρία, η γαλβανοστατική φόρτιση εκφόρτιση και η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η μέθοδος CV αποτελεί την βασικότερη ηλεκτροχημική δοκιμή, η οποία παρέχει δεδομένα για τις ηλεκτροχημικές δράσεις, που λαμβάνουν χώρα, για το δυναμικό λειτουργίας και την χωρητικότητα. Για τον υπολογισμό της χωρητικότητας ισχύει ότι:

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad (3.1)$$

Όπου Q το φορτίο, το οποίο αποθηκεύεται και  $\Delta V$  η διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το φορτίο Q εκφράζεται:

$$Q = I\Delta t \quad (3.2)$$

Συνεπώς από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει:

$$C = \frac{I\Delta t}{\Delta V} = \frac{I}{\frac{\Delta V}{\Delta t}} = \frac{I}{k} \quad (3.3)$$

Όπου I είναι η ένταση του ρεύματος σε mA και k είναι ο ρυθμός σκαναρίσματος του δυναμικού σε mV/s. Το διάγραμμα της κυκλικής βολταμετρίας ενός ιδανικού υπερπυκνωτή έχει ορθογωνική μορφή και εμφανίζει πλατό στην ένταση του ρεύματος. Στην πραγματικότητα, όμως, οι αντιστάσεις του ηλεκτρολύτη, των συλλεκτών ρεύματος και οι οξειδοαναγωγικές δράσεις, κυρίως στους ψευδοπυκνωτές, αλλοιώνουν την ιδανική μορφή του διαγράμματος με αποτέλεσμα να απουσιάζει το πλατό. Παρόμοια αποτελέσματα, επιφέρει και η μεγάλη αύξηση του ρυθμού k, καθώς η πολύ γρήγορη αλλαγή του δυναμικού εμποδίζει την κινητική των ηλεκτροχημικών δράσεων και την συγκριτικά αργή κίνηση των ιόντων. Σε αυτές τις περιπτώσεις ο υπολογισμός της χωρητικότητας γίνεται μέσω του ολοκληρώματος του διαγράμματος της έντασης συναρτήσει του δυναμικού:

$$C = \frac{\int i dt}{\Delta V} \quad (3.4)$$

Η χωρητικότητα ανάγεται στην μάζα του ηλεκτροδίου και υπολογίζεται η ειδική χωρητικότητα  $C_{sp}$ :

$$C_{sp} = \frac{C}{m} \quad (3.5)$$

Στο λογισμικό Ec-LAB στην μέθοδο CV ο χρήστης μπορεί να ορίσει κάποιες βασικές παραμέτρους όπως είναι το δυναμικό λειτουργίας και τον ρυθμό μεταβολής του δυναμικού  $k$ , όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.

Εικόνα 3.9. : Ενδεικτική εικόνα του Ec-LAB για την CV μέθοδο

Η επόμενη μέθοδος, η οποία χρησιμοποιήθηκε είναι η GCD. Με τον έλεγχο GCD είναι δυνατός ο υπολογισμός της χωρητικότητας, της ισοδύναμης αντίστασης σειράς, της πυκνότητας ενέργειας, της πυκνότητας ισχύος και η αξιολόγηση της

σταθερότητας της συσκευής μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης. Η χωρητικότητα υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$C = \frac{I\Delta t}{\Delta V} \quad (3.6)$$

Όπου  $I$  είναι το σταθερό ρεύμα,  $\Delta t$  ο χρόνος φόρτισης ή εκφόρτισης και  $\Delta V$  η αντίστοιχη διαφορά δυναμικού. Επιπλέον, το κελί του υπερπυκνωτή μπορεί να θεωρηθεί ως δύο πυκνωτές στην σειρά και συνεπώς να ισχύει [98,100]:

$$\frac{1}{C_{cell}} = \frac{1}{C_{E1}} + \frac{1}{C_{E2}} \quad (3.7)$$

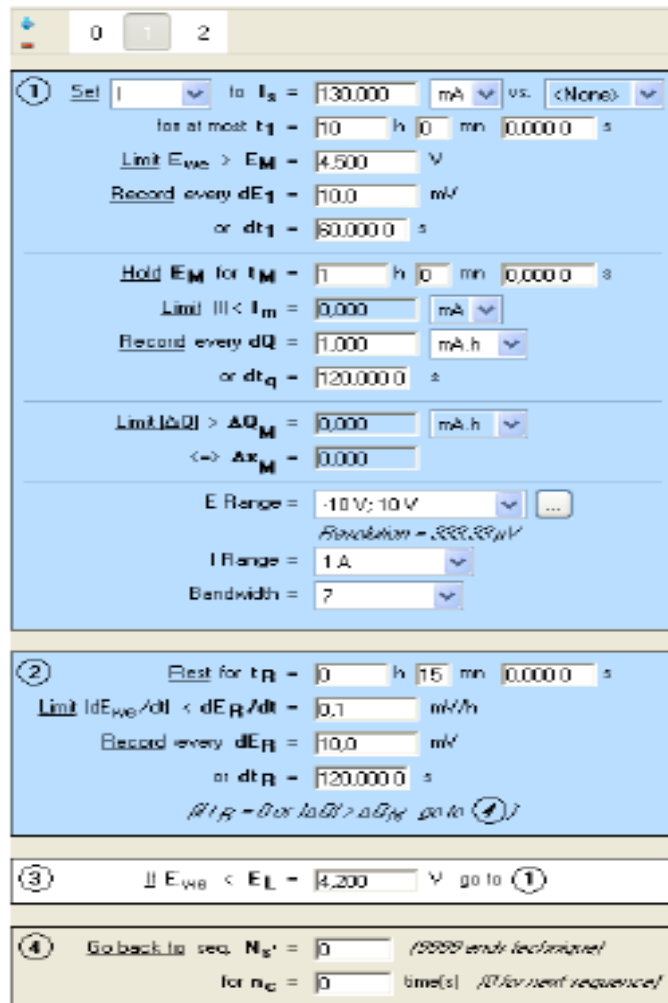
Όπου  $C_{cell}$  η χωρητικότητα του κελιού,  $C_{E1}$  η χωρητικότητα του ενός ηλεκτροδίου και  $C_{E2}$  η χωρητικότητα του δεύτερου ηλεκτροδίου. Αντίστοιχα, η χωρητικότητα μπορεί να αναχθεί στην μάζα του ηλεκτροδίου σύμφωνα με την εξίσωση 3.5. Η πυκνότητα ενέργειας και η πυκνότητα ισχύος αποτελούν μεγέθη, τα οποία έχει νόημα να υπολογιστούν μόνο στην περίπτωση του κελιού του υπερπυκνωτή και όχι στο σύστημα τριών ηλεκτροδίων. Ο υπολογισμός τους γίνεται σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις:

$$E_g = \frac{1}{2} \frac{C_{sp}}{3.6} \Delta V^2 \quad (3.8)$$

$$P_g = 3600 \frac{E_g}{\Delta t} \quad (3.9)$$

Όπου  $C_{sp}$  είναι η ειδική χωρητικότητα,  $\Delta V$  το δυναμικό λειτουργίας και  $\Delta t$  ο χρόνος εκφόρτισης. Τα  $E_g$  και  $P_g$  λαμβάνονται σε μονάδες  $Whkg^{-1}$  και  $Wkg^{-1}$  αντίστοιχα δικαιολογώντας την διαίρεση με την τιμή 3.6 στην εξίσωση 3.8 και τον πολλαπλασιασμό με την τιμή 3600 στην εξίσωση 3.9. Η ισοδύναμη αντίσταση σειράς βρίσκεται με βάση της εξίσωσης 2.10.

Στο λογισμικό Ec-LAB στην περίπτωση της μεθόδου GCD ο χρήστης ορίζει το σταθερό ρεύμα και τα όρια, μέγιστο και ελάχιστο, του δυναμικού μέχρι την φόρτιση και την εκφόρτιση της συσκευής.



Εικόνα 3.10. : Ενδεικτική εικόνα του Ec-LAB για την GCD μέθοδο

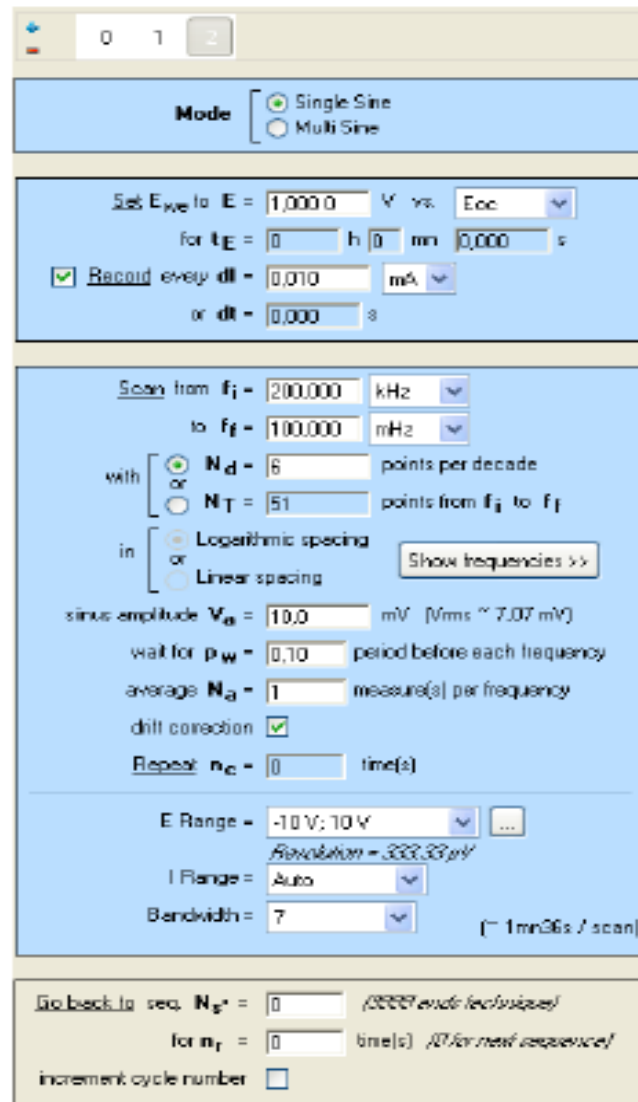
Τέλος, τα κελιά υπερπυκνωτών χαρακτηρίστηκαν με την μέθοδο EIS. Πέρα από τον υπολογισμό της χωρητικότητας, η συγκεκριμένη μέθοδος παρέχει πληροφορίες για τον μηχανισμό αποθήκευσης του φορτίου, την κινητική των οξειδοαναγωγικών δράσεων και την σύνθετη αντίσταση. Η χωρητικότητα υπολογίζεται με βάση την εξίσωση:

$$C = - \frac{1}{2\pi f \text{Im}(Z)} \quad (3.10)$$

Όπου  $f$  η συχνότητα.

Στο λογισμικό οι παράμετροι, οι οποίοι καθορίζονται είναι το δυναμικό και οι συχνότητες.





Εικόνα 3.11. : Ενδεικτική εικόνα του Ec-LAB για την EIS μέθοδο

Στην συγκεκριμένη εργασία μελετήθηκαν διμεταλλικά και τριμεταλλικά MOFs, υβριδικοί και ασύμμετροι υπερπυκνωτές τόσο σε υδατικό ηλεκτρολύτη KOH 1M όσο και στο οργανικό gel PVA / H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.



## 4. Αποτελέσματα

### 4.1 CoMn MOF

Ο χαρακτηρισμός του MOF έγινε με XRD και έγινε σύγκριση με το διάγραμμα XRD της μελέτης στην οποία βασίστηκε η σύνθεση του συγκεκριμένου MOF. Συγκρίνοντας τα δύο διαγράμματα XRD υπάρχει μερική και όχι απόλυτη αντιστοιχία των κορυφών της μαύρης γραμμής, παρασκευασμένο CoMn MOF, και της κόκκινης, CoMn MOF αναφοράς. Συνεπώς, το παραγόμενο προϊόν δεν είναι ίδιο με εκείνο της αναφοράς, γεγονός, το οποίο οφείλεται στην διαφορετικές συνθήκες σύνθεσης.

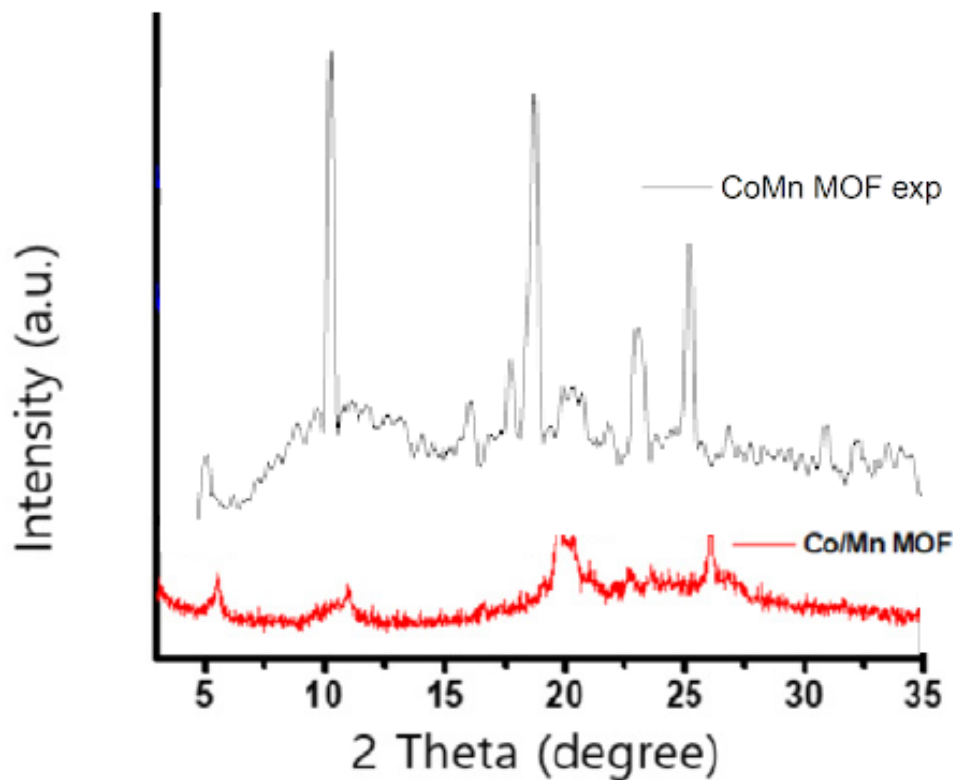
Από το XRD μπορεί να εξαχθεί το μέγεθος του κρυσταλλίτη σύμφωνα με την εξίσωση του Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.11)$$

Όπου D είναι το μέγεθος του κρυσταλλίτη σε νανόμετρα, K είναι η σταθερά Scherrer, η οποία παίρνει διάφορες τιμές, αλλά συνήθως ισούται με 0.9, λ είναι το μήκος κύματος, το οποίο στην προκειμένη περίπτωση ισούται με 0.154nm, β είναι το άνοιγμα της γραμμής στο FWHM και θ είναι η γωνία Bragg.

Πίνακας 4.1. : Μέγεθος κρυσταλλίτη του CoMn MOF

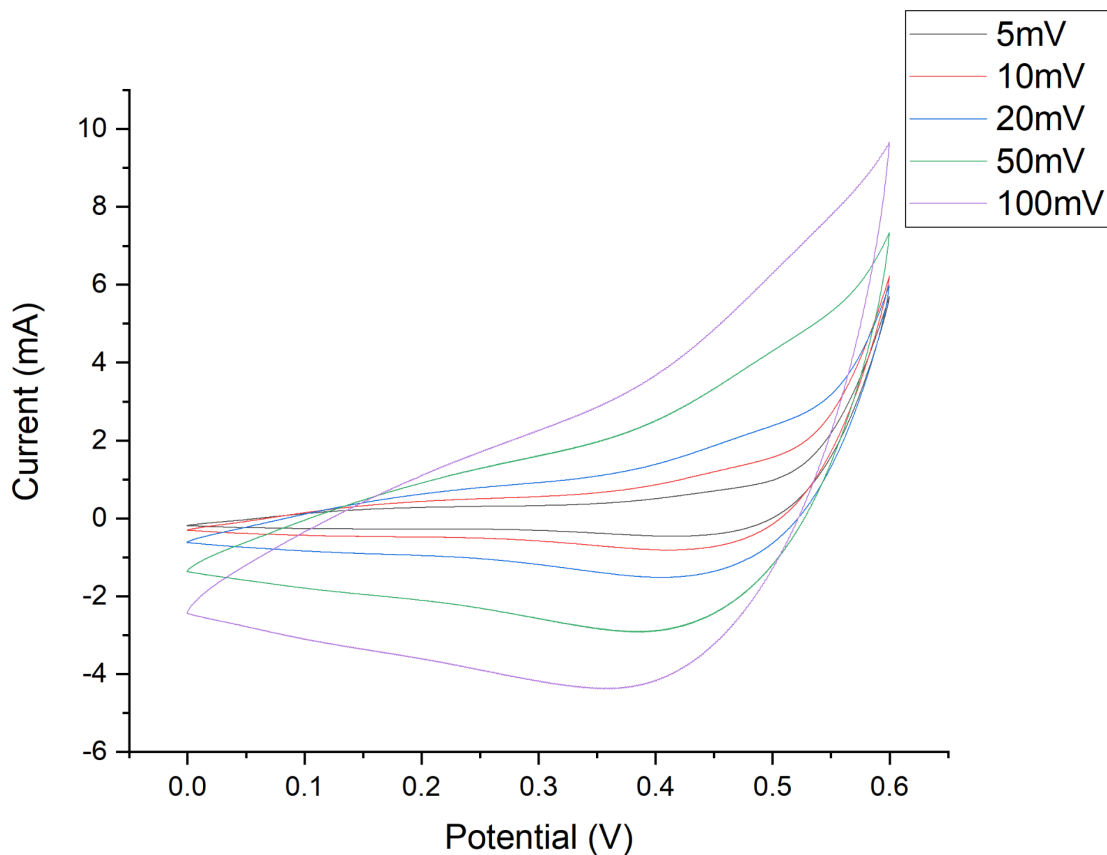
2θ (μοίρες)	D (nm)
10.72	26.98
19.48	18.11
26.16	24.57
$D_{\text{μέσο}} = 23.22\text{nm}$	



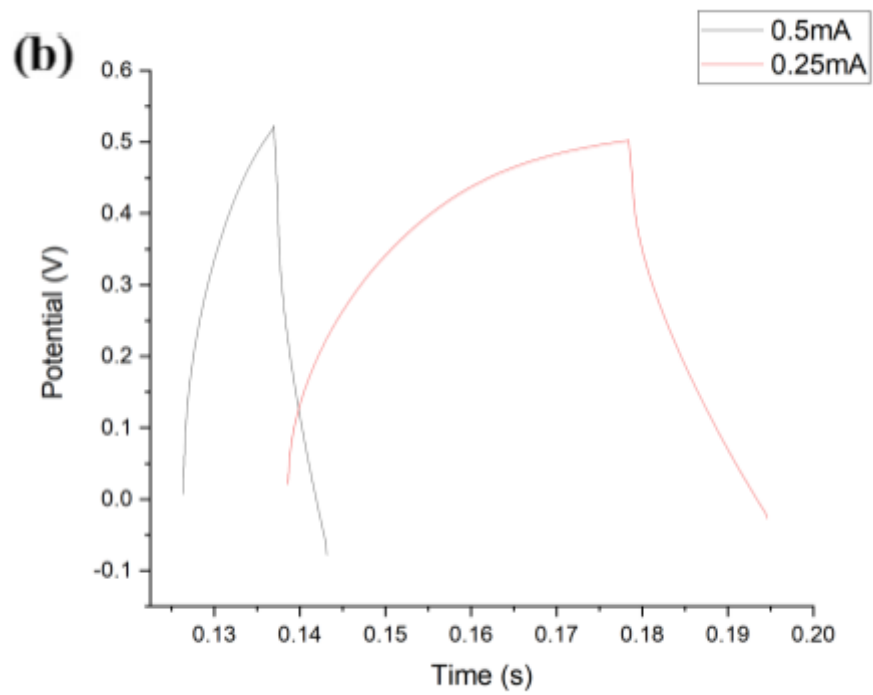
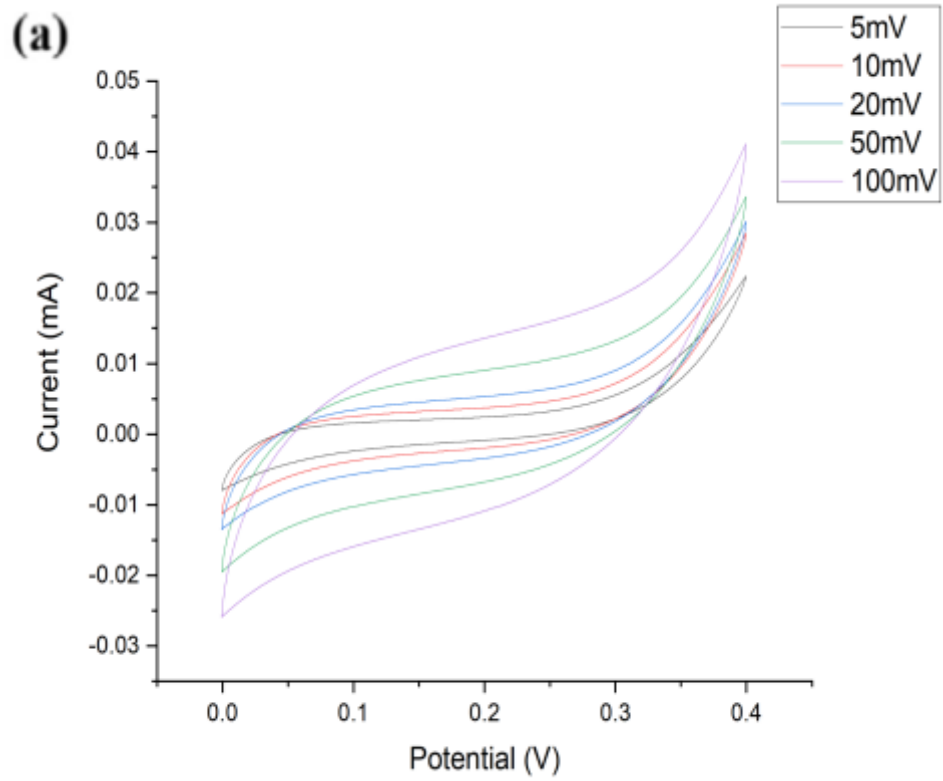
Εικόνα 4.1. : XRD αναφοράς [107] (κόκκινη γραμμή) με πειραματικό XRD του CoMn MOF (μαύρη γραμμή)

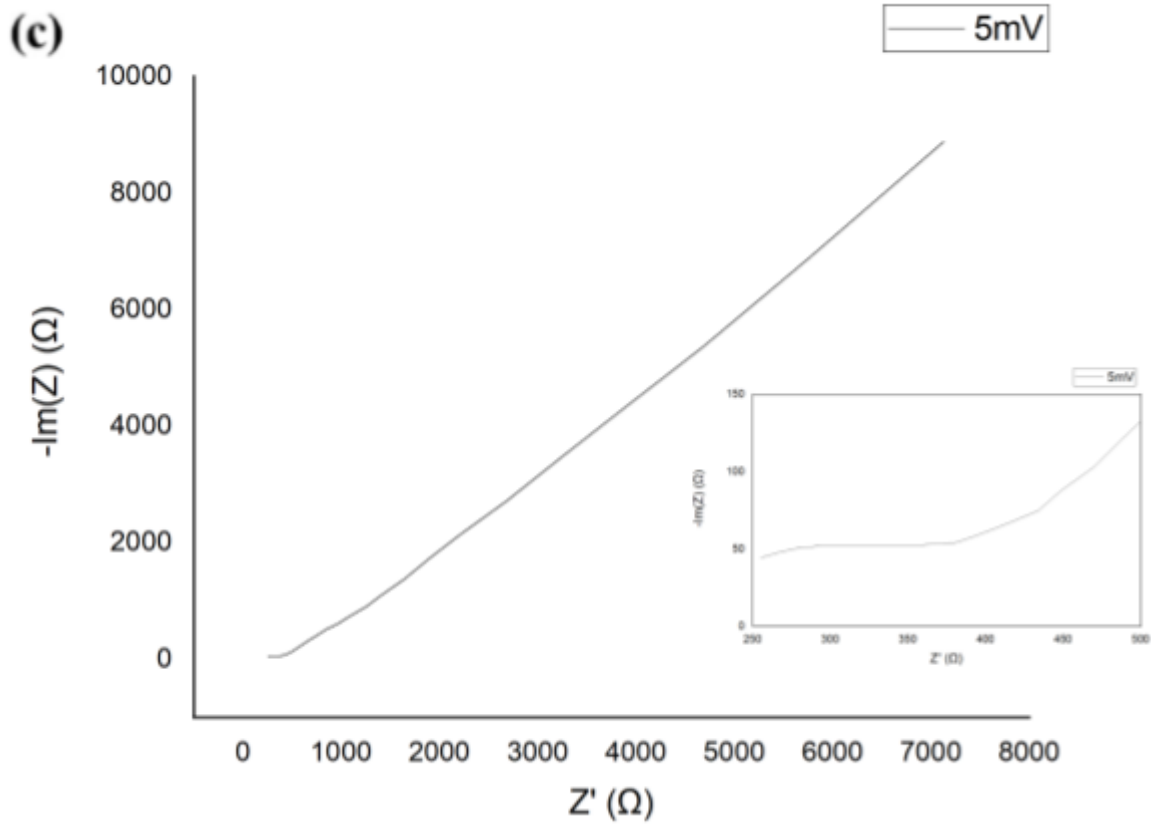
Στην εικόνα 4.2 φαίνεται η καμπύλη της κυκλικής βολταμετρίας για το σύστημα τριών ηλεκτροδίων, η οποία εμφανίζει μεγάλη αντίσταση και με την αύξηση του ρυθμού σάρωσης του δυναμικού από τα 5mV/s στα 100mV/s απομακρύνεται από την μορφή την οποία θα είχε ένα ιδανικό EDLC ή ψευδοχωρητικό ηλεκτρόδιο. Η ίδια υψηλή αντίσταση εμφανίζεται και στην περίπτωση του κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό ηλεκτρολύτη (εικόνα 4.3a). Παράλληλα, οι καμπύλες φόρτισης και εκφόρτισης δεν σχηματίζουν συμμετρικό τρίγωνο υποδηλώνοντας, πως η ηλεκτροχημική αντιστρεψιμότητα του υλικού δεν είναι η επιθυμητή. Η αντίσταση, η οποία λαμβάνεται από το διάγραμμα GCD είναι περίπου 150Ω. Το Nyquist διάγραμμα έχει την αναμενόμενη μορφή και στην περιοχή των μικρών με ενδιάμεσων συχνοτήτων δεν εμφανίζεται ημικύκλιο, το οποίο ευθύνεται στην μικρή αντίσταση επαφής μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση του gel ηλεκτρολύτη το διάγραμμα CV αν και εμφανίζει αντίσταση, έχει το επιθυμητό πλατό πλησιάζοντας

την ιδανική συμπεριφορά. Παρομοίως, το διάγραμμα GCD πλησιάζει την τριγωνική μορφή διατηρώντας, όμως, την ασυμμετρία και η αντίσταση είναι αυξημένη στα 500Ω. Τέλος, η απόδοση του κελιού αυξήθηκε με τον gel ηλεκτρολύτη, τόσο στην χωρητικότητα όσο και στην πυκνότητα ενέργειας και ισχύος, γεγονός το οποίο ήταν αναμενόμενο, λόγω της αύξησης του δυναμικού λειτουργίας από 0.4V στα 1.6V. Παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα από τους ηλεκτροχημικούς ελέγχους.

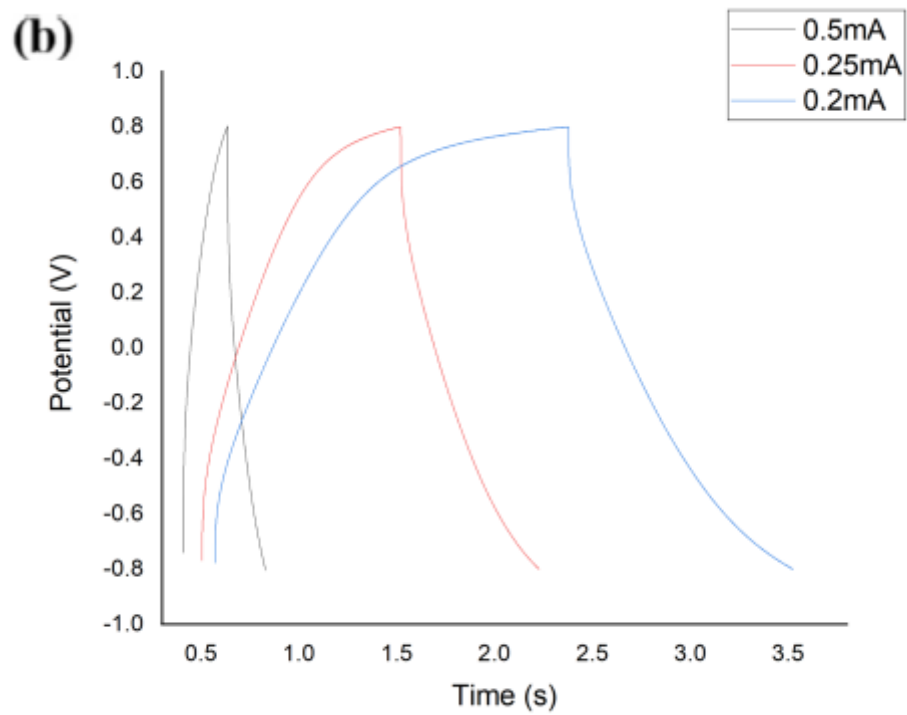
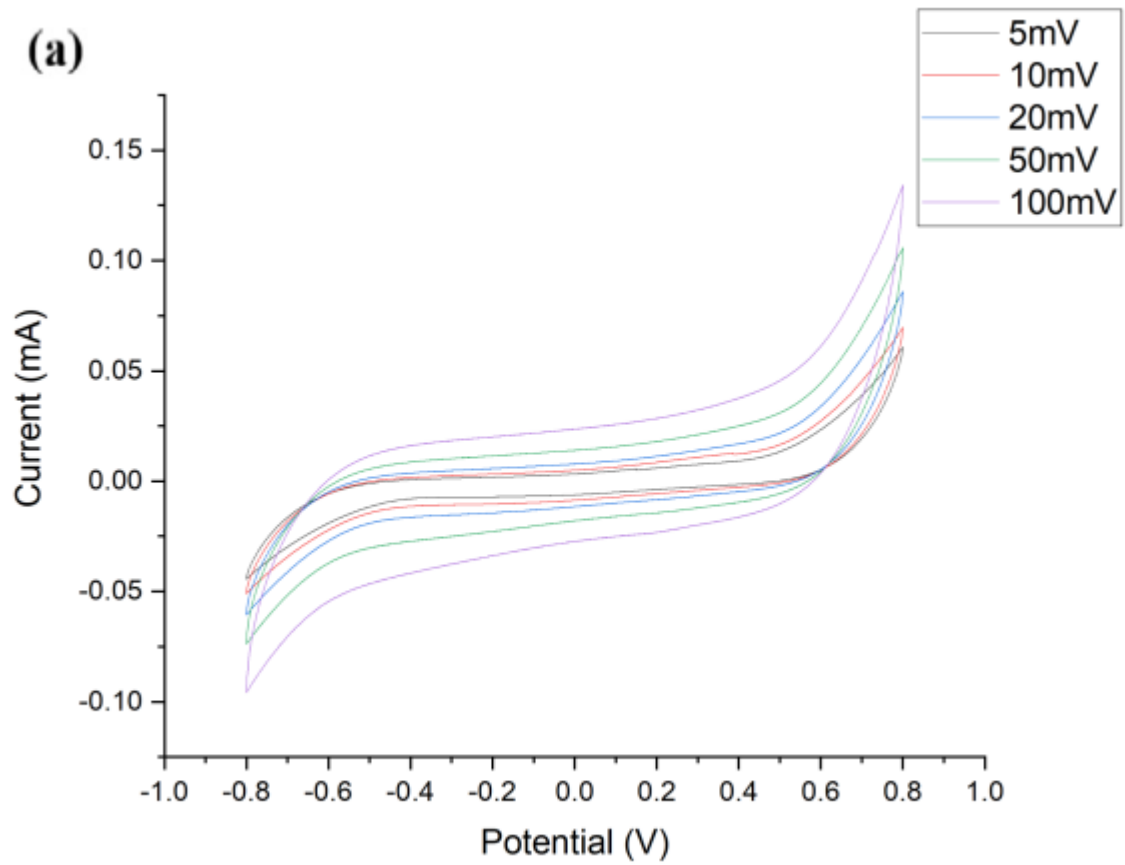


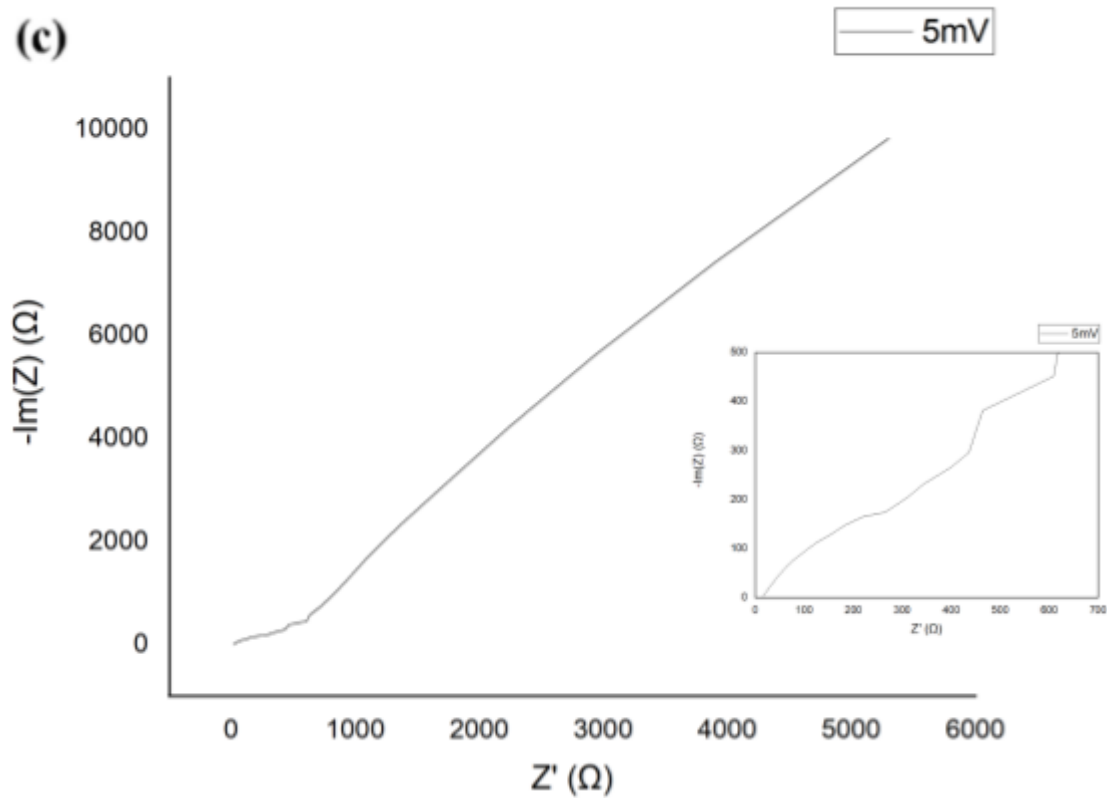
Εικόνα 4.2. : CoMn MOF CV τεστ συστήματος τριών ηλεκτροδίων





Εικόνα 4.3. : CoMn MOF Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη KOH 1 M, a) CV, b) GCD, c) EIS





Εικόνα 4.4. : CoMn MOF Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη gel PVA / H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a) CV, b) GCD, c) EIS

Πίνακας 4.2. : Αποτελέσματα CV για CoMn MOF διάταξης τριών ηλεκτροδίων

<b>Single Electrode (<math>\Delta V = 0.6V</math>, <math>m = 2.5mg</math>)</b>		
$k$ (mV s <sup>-1</sup> )	$C$ (F)	$C_{sp}$ (F g <sup>-1</sup> )
5	0.1231	24.62
10	0.1048	20.95
20	0.0920	18.40
50	0.0699	13.99
100	0.0519	10.37

Πίνακας 4.3. : Αποτελέσματα CV για CoMn MOF διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό και gel ηλεκτρολύτη

k (mV s <sup>-1</sup> )	SC cell ( $\Delta V = 0.4V$ , $m_{ολικη} = 4.2mg$ )		SC cell gel ( $\Delta V = 1.6V$ , $m_{ολικη} = 4.2mg$ )	
	C (F)	C <sub>sp</sub> (F g <sup>-1</sup> )	C (F)	C <sub>sp</sub> (F g <sup>-1</sup> )
5	6.94 * 10 <sup>-4</sup>	0.1653	2.26 * 10 <sup>-3</sup>	0.5381
10	5.35 * 10 <sup>-4</sup>	0.1273	1.53 * 10 <sup>-3</sup>	0.3644
20	3.79 * 10 <sup>-4</sup>	0.0903	1.06 * 10 <sup>-3</sup>	0.2525
50	2.58 * 10 <sup>-4</sup>	0.0615	0.671 * 10 <sup>-3</sup>	0.1598
100	1.93 * 10 <sup>-4</sup>	0.0461	0.519 * 10 <sup>-3</sup>	0.1236

Πίνακας 4.4. : Αποτελέσματα GCD για CoMn MOF διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό και gel ηλεκτρολύτη

SC cell ( $\Delta V = 0.4V$ , $m_{ολικη} = 4.2mg$ )				
I (mA)	C (F)	C <sub>sp</sub> (F g <sup>-1</sup> )	E <sub>g</sub> (Wh/kg)	P <sub>g</sub> (W/kg)
0.25	11.6 * 10 <sup>-6</sup>	2.76 * 10 <sup>-3</sup>	4.80 * 10 <sup>-5</sup>	10.53
0.50	8.79 * 10 <sup>-6</sup>	2.09 * 10 <sup>-3</sup>	3.62 * 10 <sup>-5</sup>	20.99
SC cell gel ( $\Delta V = 1.6V$ , $m_{ολικη} = 4.2mg$ )				
I (mA)	C (F)	C <sub>sp</sub> (F g <sup>-1</sup> )	E <sub>g</sub> (Wh/kg)	P <sub>g</sub> (W/kg)
0.20	1.57 * 10 <sup>-4</sup>	3.74 * 10 <sup>-2</sup>	1.14 * 10 <sup>-2</sup>	35.30
0.25	1.20 * 10 <sup>-4</sup>	2.85 * 10 <sup>-2</sup>	0.879 * 10 <sup>-2</sup>	44.36
0.50	0.75 * 10 <sup>-4</sup>	1.79 * 10 <sup>-2</sup>	0.420 * 10 <sup>-2</sup>	77.46

## 4.2 Ni<sub>2</sub>Co MOF

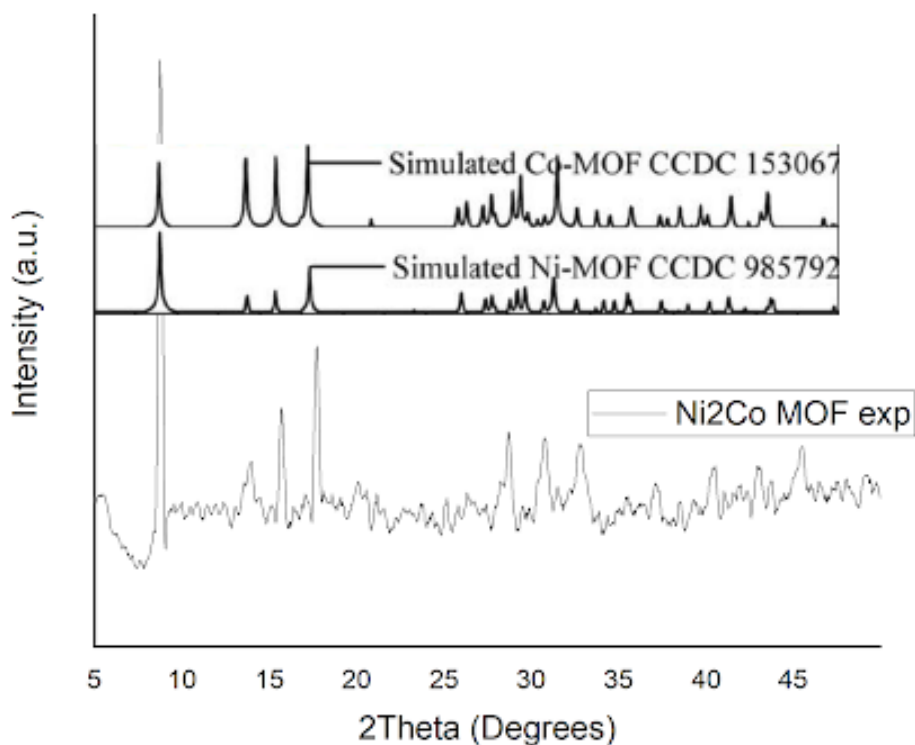
Ο χαρακτηρισμός του MOF έγινε με XRD και έγινε σύγκριση με το διάγραμμα XRD της μελέτης στην οποία βασίστηκε η σύνθεση του συγκεκριμένου MOF. Φαίνεται από τα δύο διαγράμματα ότι οι κορυφές αντιστοιχούν μεταξύ τους, υποδεικνύοντας την



επιτυχημένη σύνθεση του MOF Ni<sub>2</sub>Co. Στην συνέχεια υπολογίστηκε το μέσο μέγεθος του κρυσταλλίτη.

Πίνακας 4.5. : Μέγεθος κρυσταλλίτη του Ni<sub>2</sub>Co MOF

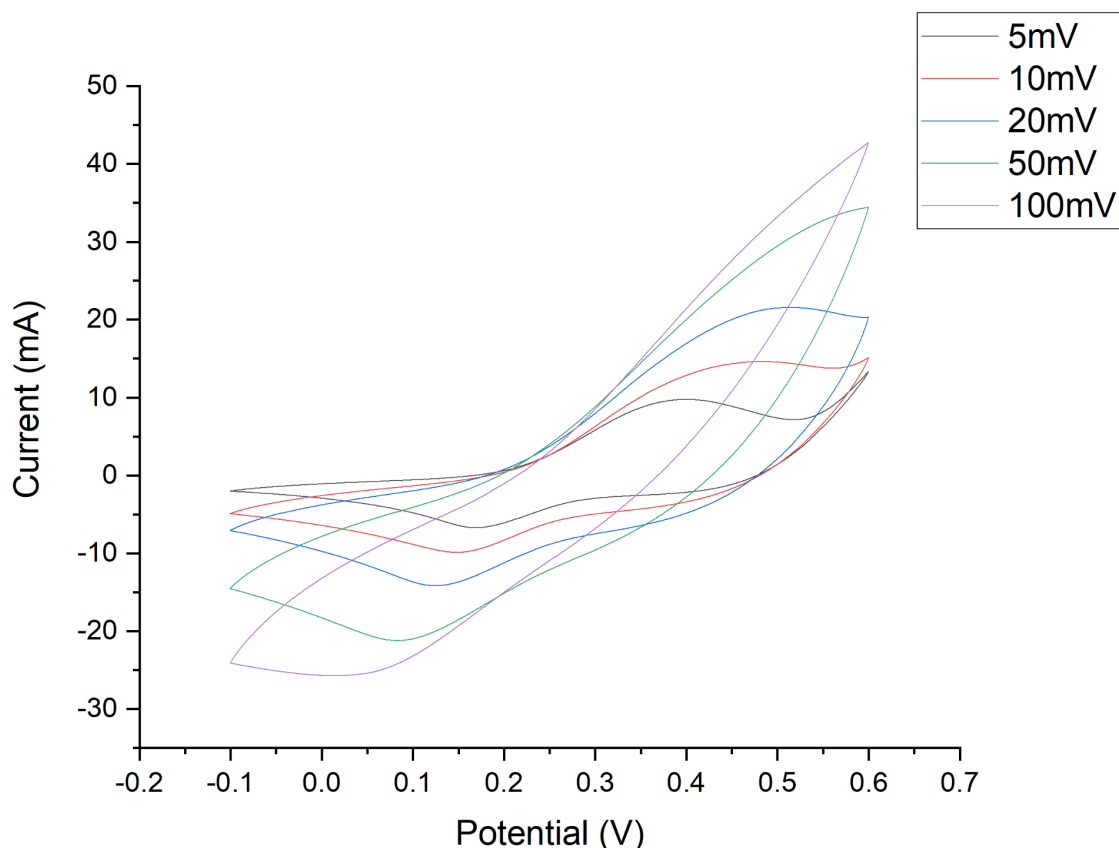
2θ (μοίρες)	D (nm)
8.77	31.21
15.72	31.84
$D_{\mu\sigma\sigma} = 31.52\text{nm}$	



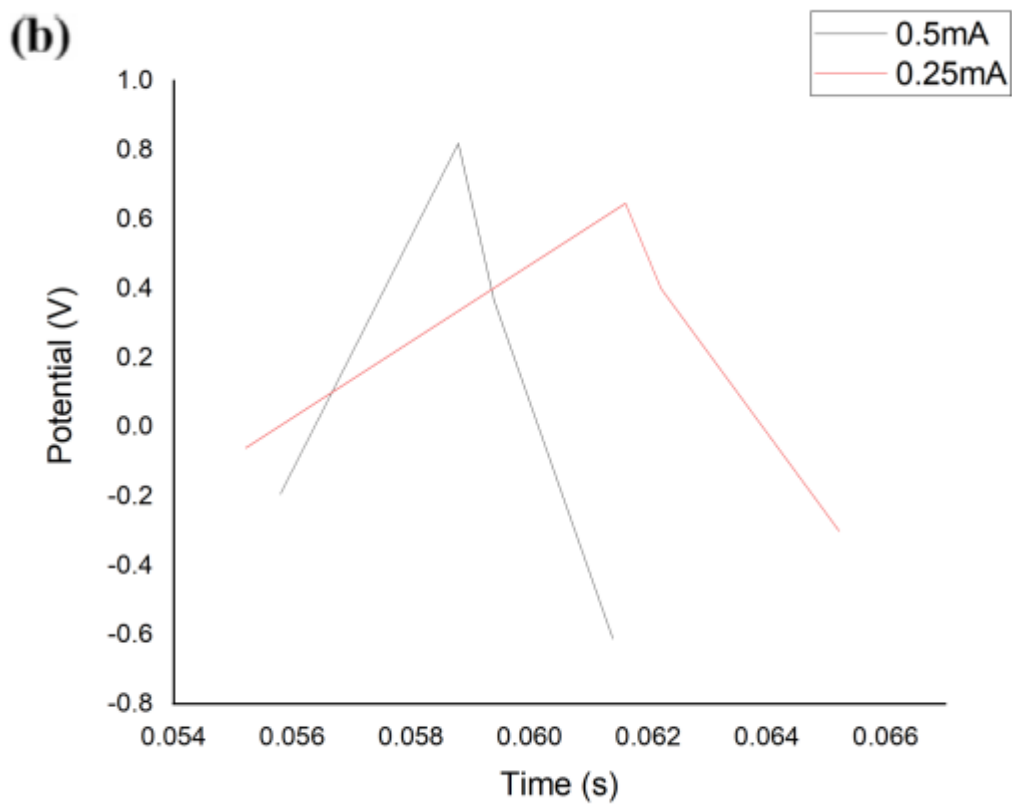
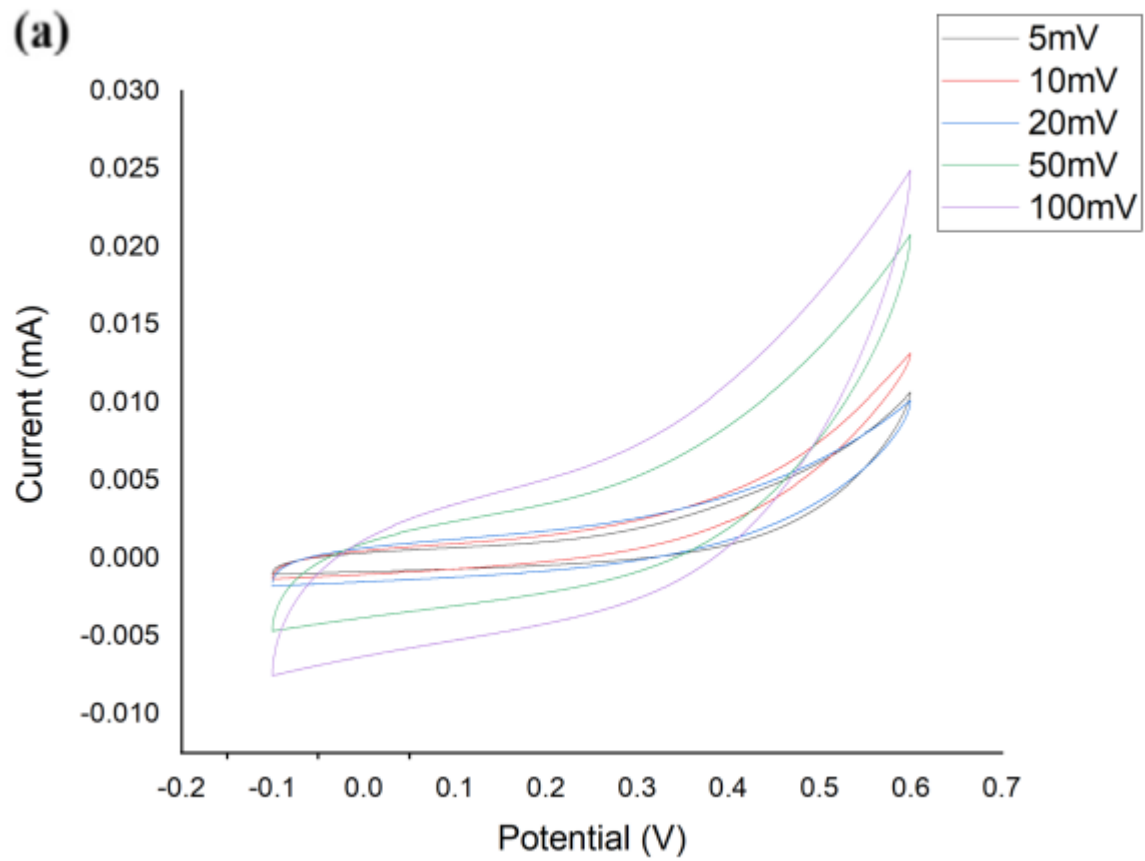
Εικόνα 4.5. : XRD αναφοράς [108] (έντονη μαύρη γραμμή) με πειραματικό XRD του Ni<sub>2</sub>Co MOF (απαλή μαύρη γραμμή)

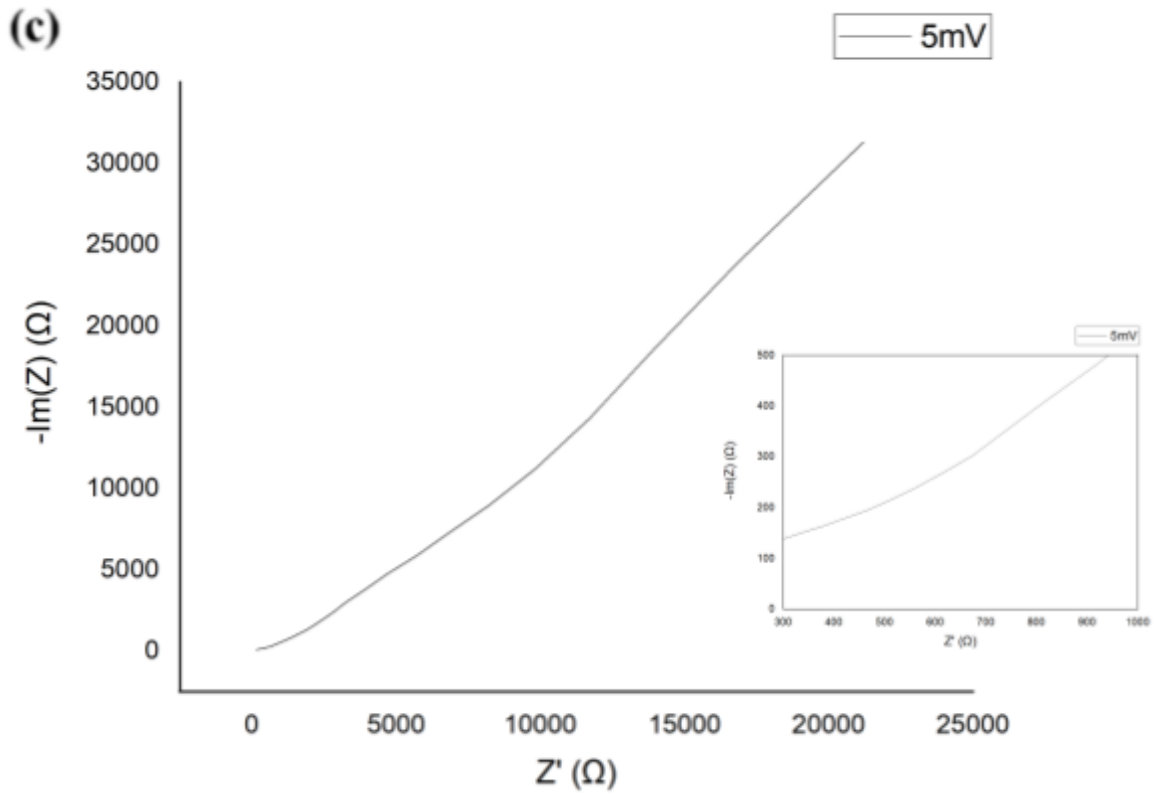
Από το τεστ της κυκλικής βολταμετρίας φαίνονται μέχρι τον ρυθμό σάρωσης 20 mV/s κορυφές οξείδωσης και αναγωγής, οι οποίες στους μεγαλύτερους ρυθμούς σάρωσης δεν είναι εμφανείς, καθώς το δυναμικό μεταβάλλεται πιο γρήγορα από την μεταφορά

ηλεκτρονίων. Αν και στο σύστημα τριών ηλεκτροδίων υπάρχουν κορυφές, το οποίο αποτελεί χαρακτηριστικό υλικού μπαταρίας, στην περίπτωση του κελιού υπερπυκνωτή δεν εμφανίζονται και το διάγραμμα CV έχει ορθογωνική μορφή. Το χωρητικό ρεύμα είναι μεγαλύτερο από το ρεύμα Faraday και τον υπερκαλύπτει με αποτέλεσμα το διάγραμμα CV να λαμβάνει την σχεδόν ορθογωνική μορφή. Συγχρόνως, με τον υδατικό ηλεκτρολύτη το GCD έχει την ιδανική τριγωνική μορφή, χωρίς όμως την απαραίτητη συμμετρία και εμφανίζει αντίσταση τη τάξης των 800Ω. Αντίστοιχα στην περίπτωση του gel ηλεκτρολύτη το διάγραμμα CV έχει την ιδανική μορφή με ορισμένες αποκλίσεις, εξαιτίας αντιστάσεων. Στο διάγραμμα GCD υπάρχει συμμετρία μεταξύ φόρτισης και εκφόρτισης δίνοντας καλή ηλεκτροχημική αντιστρεψιμότητα. Όπως ήταν αναμενόμενο η χωρητικότητα με τον υδατικό ηλεκτρολύτη είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με την χρήση του gel και η πυκνότητα ενέργειας και ισχύς είναι μικρότερη. Η αντίσταση στην περίπτωση αυτή είναι 450Ω. Παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα από τους ηλεκτροχημικούς ελέγχους.

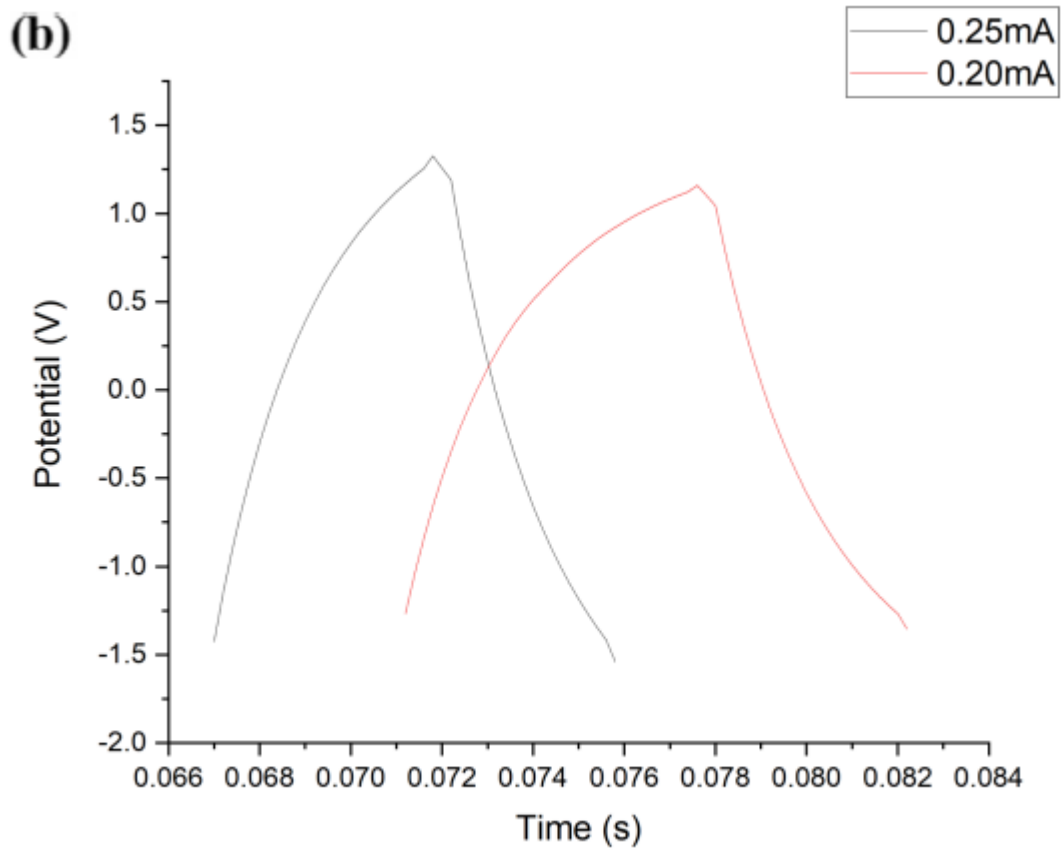
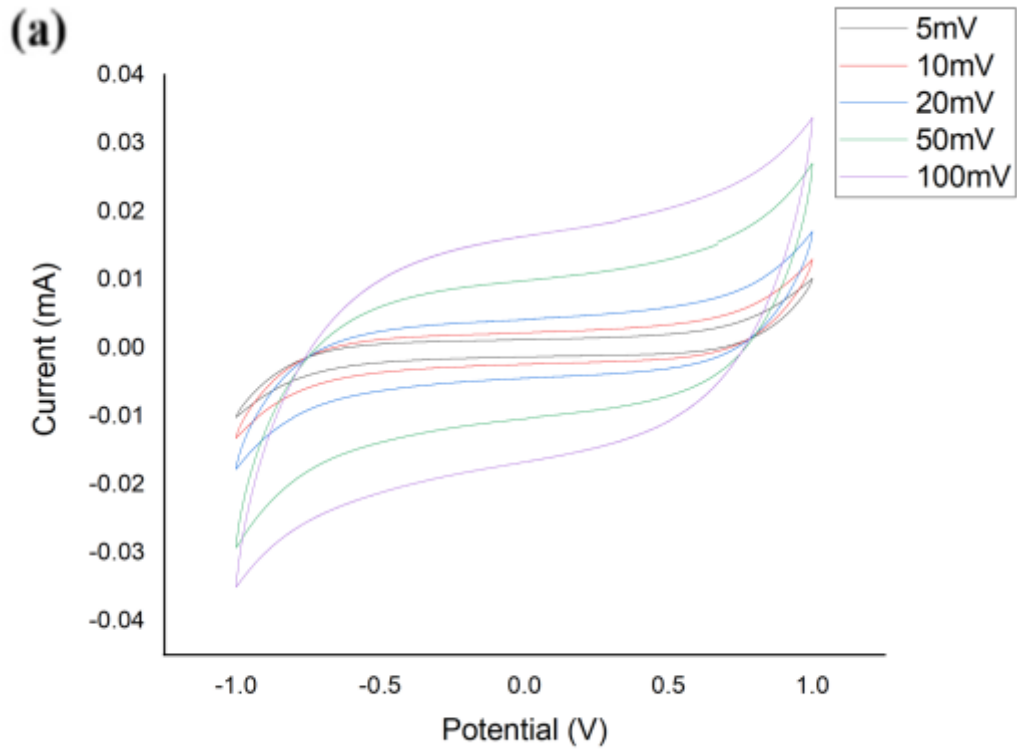


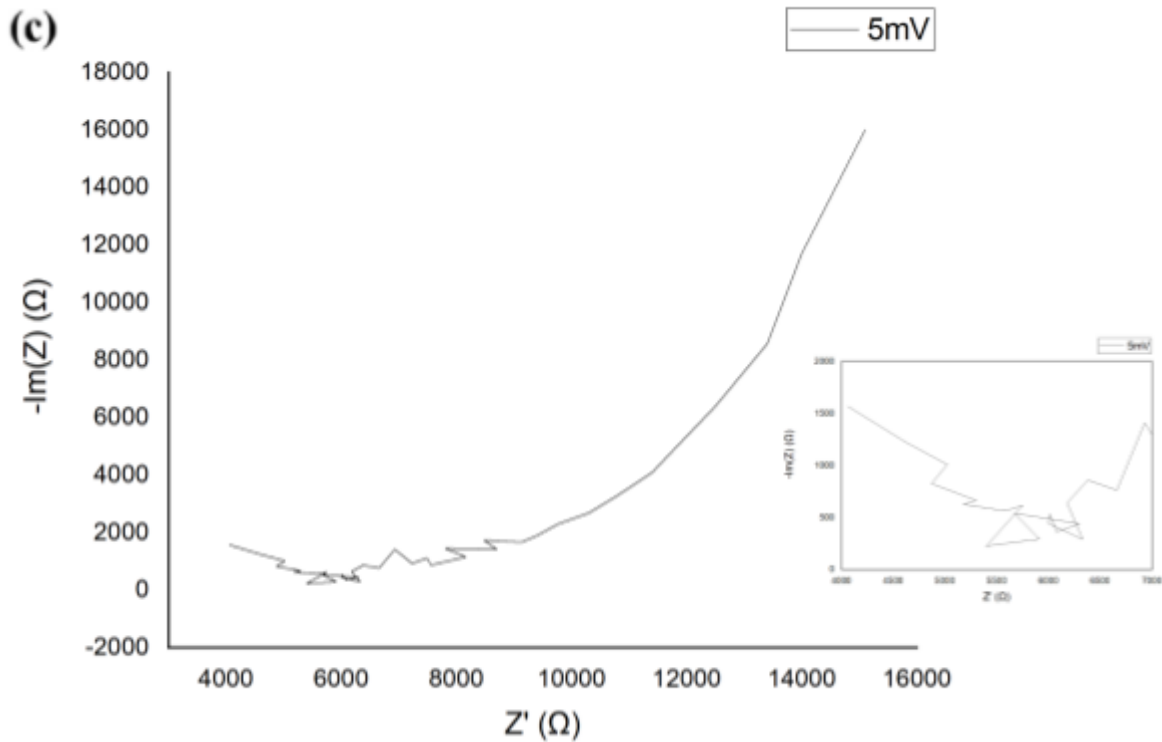
Εικόνα 4.6. : Ni<sub>2</sub>Co MOF CV τεστ συστήματος τριών ηλεκτροδίων





Εικόνα 4.7. : Ni<sub>2</sub>Co MOF Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη KOH 1 M, a) CV, b) GCD, c) EIS





Εικόνα 4.8. : Ni<sub>2</sub>Co MOF Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη gel PVA / H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, a) CV, b) GCD, c) EIS

Πίνακας 4.6. : Αποτελέσματα CV για Ni<sub>2</sub>Co MOF διάταξης τριών ηλεκτροδίων

<b>Single Electrode (<math>\Delta V = 0.7V</math>, <math>m = 3.0mg</math>)</b>		
$k$ (mV s <sup>-1</sup> )	$C$ (F)	$C_{sp}$ (F g <sup>-1</sup> )
5	1.140	190.1
10	0.8915	148.6
20	0.6395	106.6
50	0.3070	51.2
100	0.1327	22.1

Πίνακας 4.7. : Αποτελέσματα CV για Ni<sub>2</sub>Co MOF διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό και gel ηλεκτρολύτη

k (mV s <sup>-1</sup> )	SC cell ( $\Delta V = 0.7V$ , $m_{ολικη} = 4.8mg$ )		SC cell gel ( $\Delta V = 2.0V$ , $m_{ολικη} = 4.8mg$ )	
	C (F)	C <sub>sp</sub> (F g <sup>-1</sup> )	C (F)	C <sub>sp</sub> (F g <sup>-1</sup> )
5	3.60 * 10 <sup>-4</sup>	0.0750	5.12 * 10 <sup>-4</sup>	0.1066
10	1.58 * 10 <sup>-4</sup>	0.0329	4.44 * 10 <sup>-4</sup>	0.0925
20	1.20 * 10 <sup>-4</sup>	0.0250	3.96 * 10 <sup>-4</sup>	0.0824
50	1.06 * 10 <sup>-4</sup>	0.0615	3.56 * 10 <sup>-4</sup>	0.0724
100	0.843 * 10 <sup>-4</sup>	0.0176	2.76 * 10 <sup>-4</sup>	0.0574

Πίνακας 4.8. : Αποτελέσματα GCD για Ni<sub>2</sub>Co MOF διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό και gel ηλεκτρολύτη

SC cell ( $\Delta V = 0.7V$ , $m_{ολικη} = 4.8mg$ )				
I (mA)	C (F)	C <sub>sp</sub> (F g <sup>-1</sup> )	E <sub>g</sub> (Wh/kg)	P <sub>g</sub> (W/kg)
0.25	1.29 * 10 <sup>-6</sup>	2.68 * 10 <sup>-4</sup>	1.82 * 10 <sup>-5</sup>	18.23
0.50	1.86 * 10 <sup>-6</sup>	3.87 * 10 <sup>-4</sup>	2.63 * 10 <sup>-5</sup>	36.46
SC cell gel ( $\Delta V = 2.0V$ , $m_{ολικη} = 4.8mg$ )				
I (mA)	C (F)	C <sub>sp</sub> (F g <sup>-1</sup> )	E <sub>g</sub> (Wh/kg)	P <sub>g</sub> (W/kg)
0.20	4.6 * 10 <sup>-7</sup>	0.958 * 10 <sup>-4</sup>	5.32 * 10 <sup>-5</sup>	41.67
0.25	5.0 * 10 <sup>-7</sup>	1.04 * 10 <sup>-4</sup>	5.79 * 10 <sup>-5</sup>	52.08

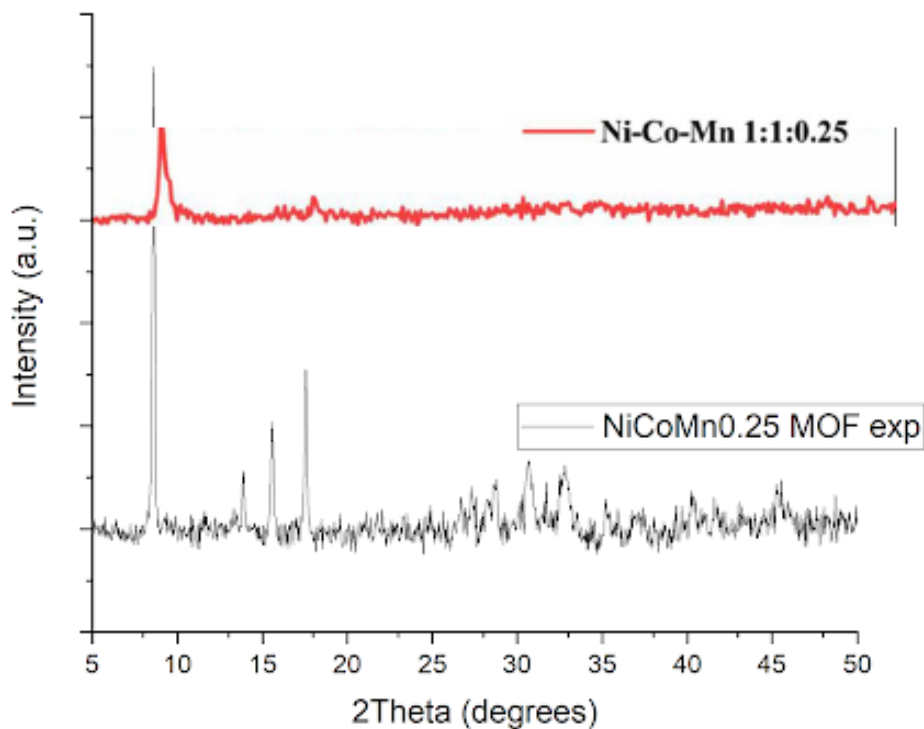
### 4.3 NiCoMn<sub>0.25</sub> MOF

Ο χαρακτηρισμός του MOF έγινε με XRD και έγινε σύγκριση με το διάγραμμα XRD της μελέτης στην οποία βασίστηκε η σύνθεση του συγκεκριμένου MOF. Από την σύγκριση των δύο XRD, μαύρη και κόκκινη γραμμή, δεν φαίνεται να υπάρχει απόλυτη ταύτιση των κορυφών, με αποτέλεσμα την παραγωγή διαφορετικού

προϊόντος συγκριτικά με εκείνο της αναφοράς. Έπειτα, υπολογίστηκε το μέσο μέγεθος του κρυσταλλίτη.

Πίνακας 4.9. : Μέγεθος κρυσταλλίτη του NiCoMn<sub>0.25</sub> MOF

2θ (μοίρες)	D (nm)
8.62	50.76
17.57	48.87
$D_{\text{μέσο}} = 49.81\text{nm}$	

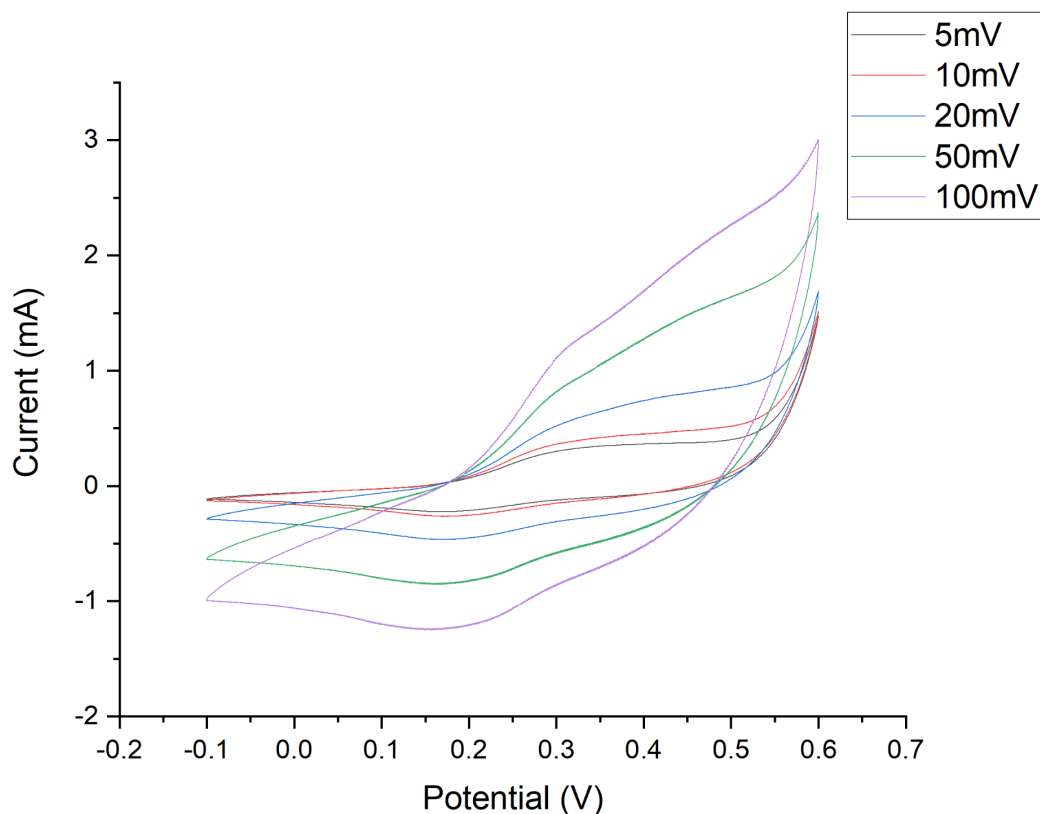


Εικόνα 4.9. : XRD αναφοράς [83] (κόκκινη γραμμή) με πειραματικό XRD του NiCoMn<sub>0.25</sub> MOF (μαύρη γραμμή)

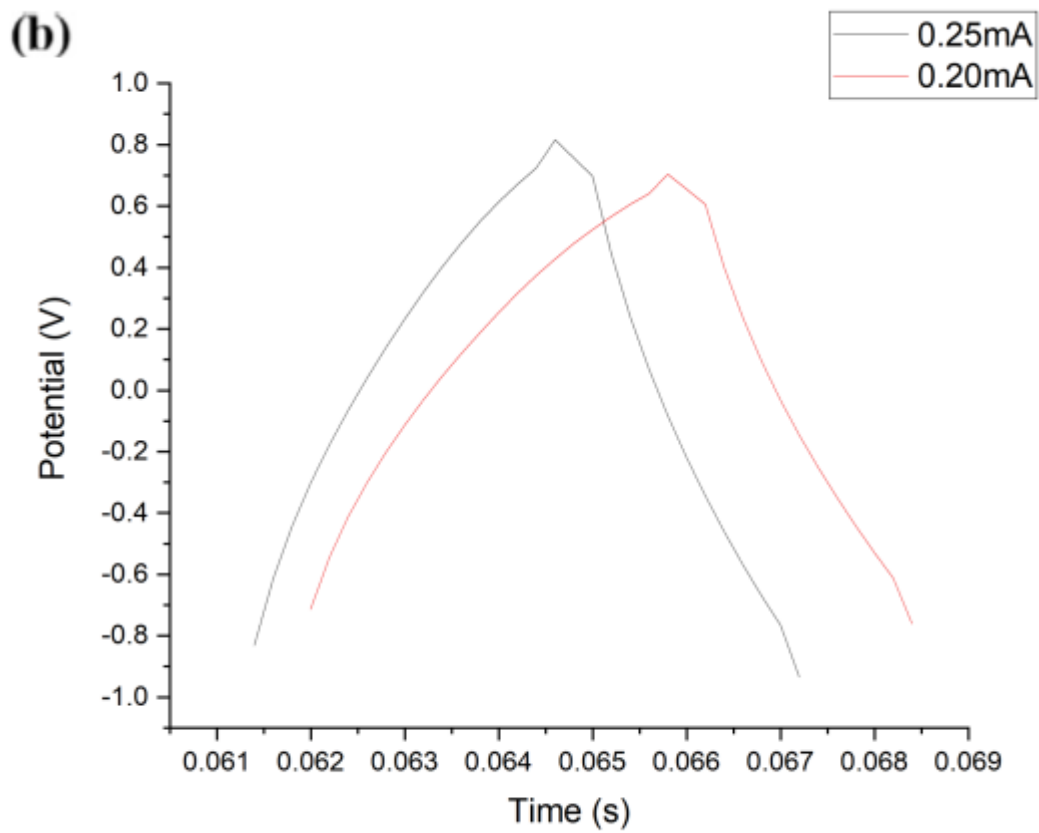
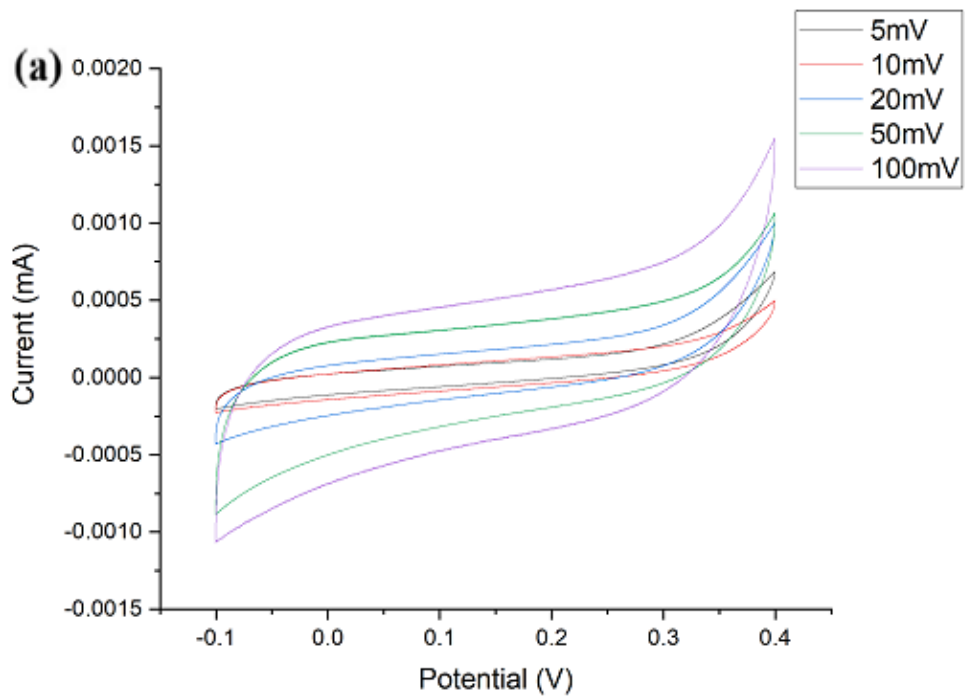
Όπως στην περίπτωση του Ni<sub>2</sub>Co MOF στην διάταξη των τριών ηλεκτροδίων, έτσι και στο συγκεκριμένο πείραμα εμφανίζονται στο διάγραμμα της κυκλικής

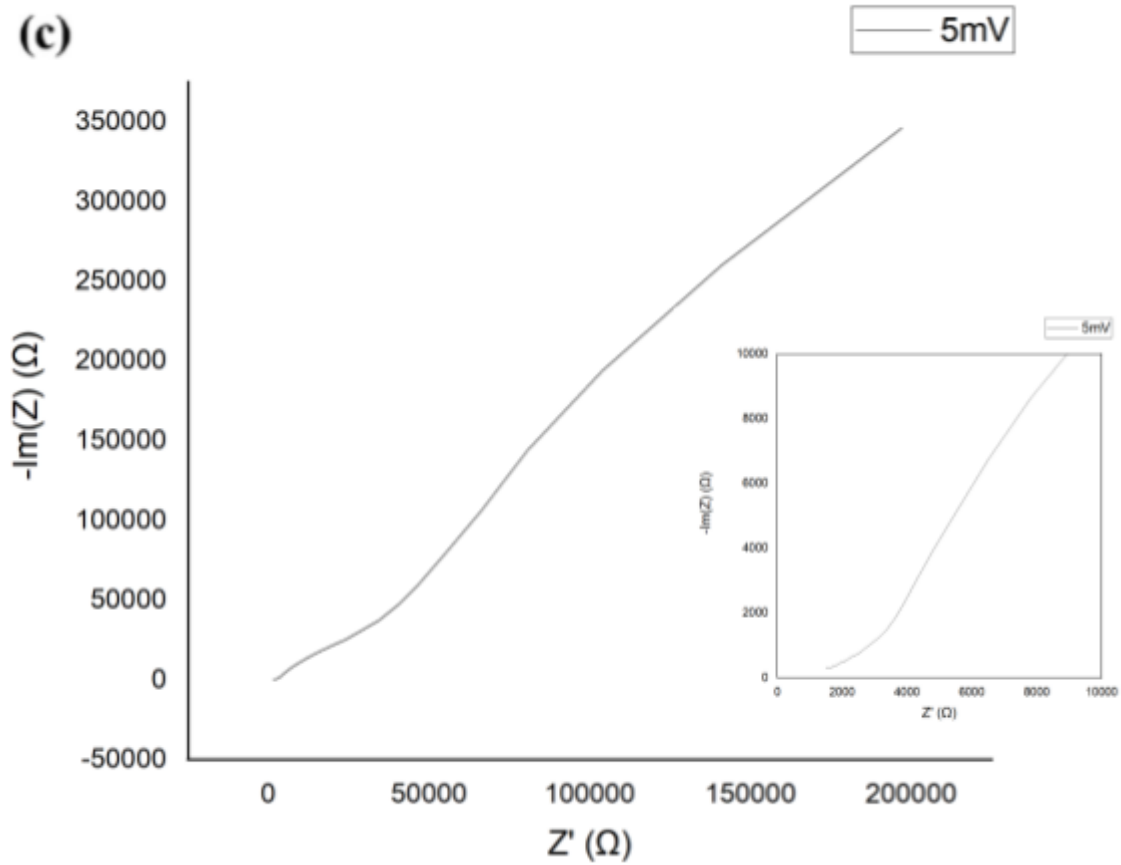


βολταμετρίας μικρές οξειδοαναγωγικές κορυφές, οι οποίες δεν γίνονται φανερές στην διάταξη του κελιού του υπερπυκνωτή, ανεξαρτήτως του είδους του ηλεκτρολύτη. Η μορφή του διαγράμματος αποκλείει από την ιδανική. Το κελί υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη KOH 1M εμφανίζει ξεκάθαρη χωρητική συμπεριφορά με την ύπαρξη πλατό στο διάγραμμα CV παρουσιάζοντας μικρή απόκλιση, λόγω αντιστάσεων. Οι καμπύλες φόρτισης εκφόρτισης δεν έχουν τριγωνική μορφή, αλλά εμφανίζουν συμμετρία υποδुकνειόντας καλή αντιστρεψιμότητα. Στο διάγραμμα EIS δεν είναι εμφανές το ημικύκλιο στις υψηλές συχνότητες, επειδή οι αντιστάσεις επαφής και μεταφοράς φορτίου είναι μικρές. Παρόμοια συμπεριφορά φαίνεται και στην περίπτωση του gel ηλεκτρολύτη με την διαφορά πως το διάγραμμα GCD πλησιάζει την ιδανική τριγωνική συμπεριφορά. Τα αποτελέσματα του τριμεταλλικού MOF φαίνονται στους πίνακες 4.10 μέχρι 4.12, και φαίνεται η χρήση του gel να είναι αποτελεσματικότερη από την χρήση του υδατικού ηλεκτρολύτη.

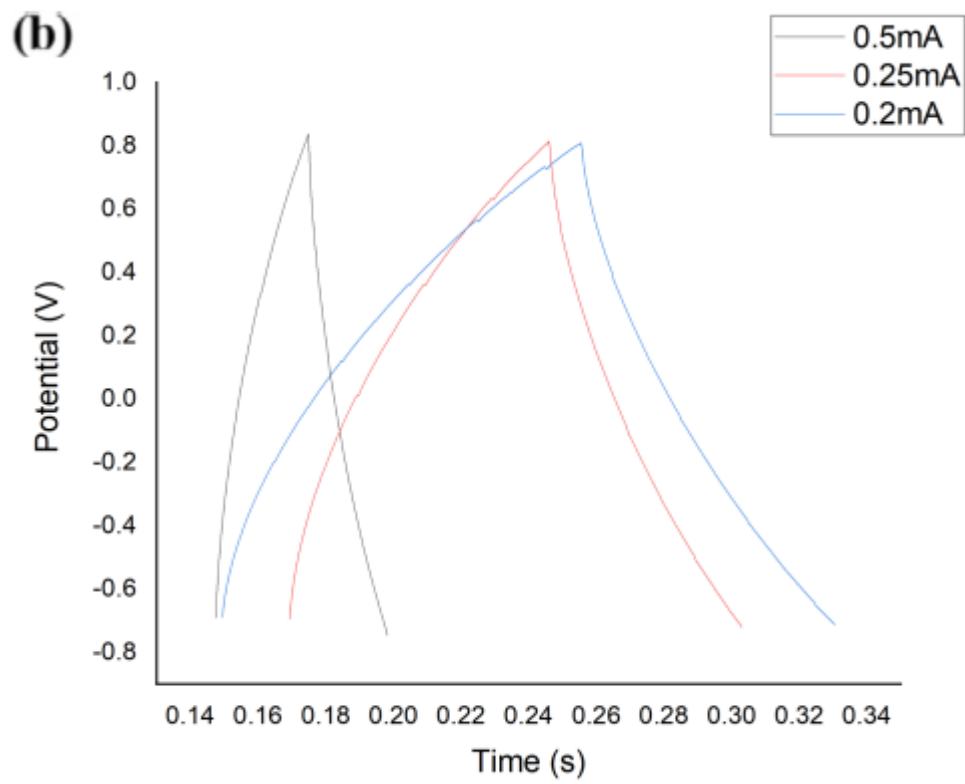
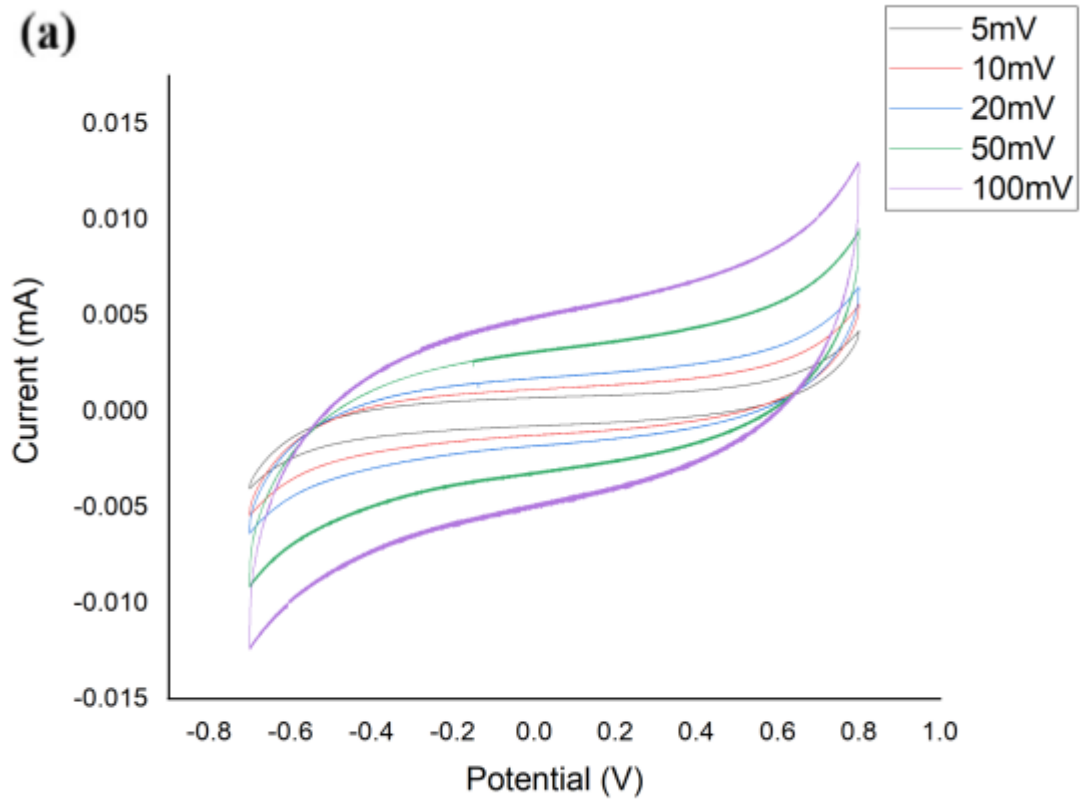


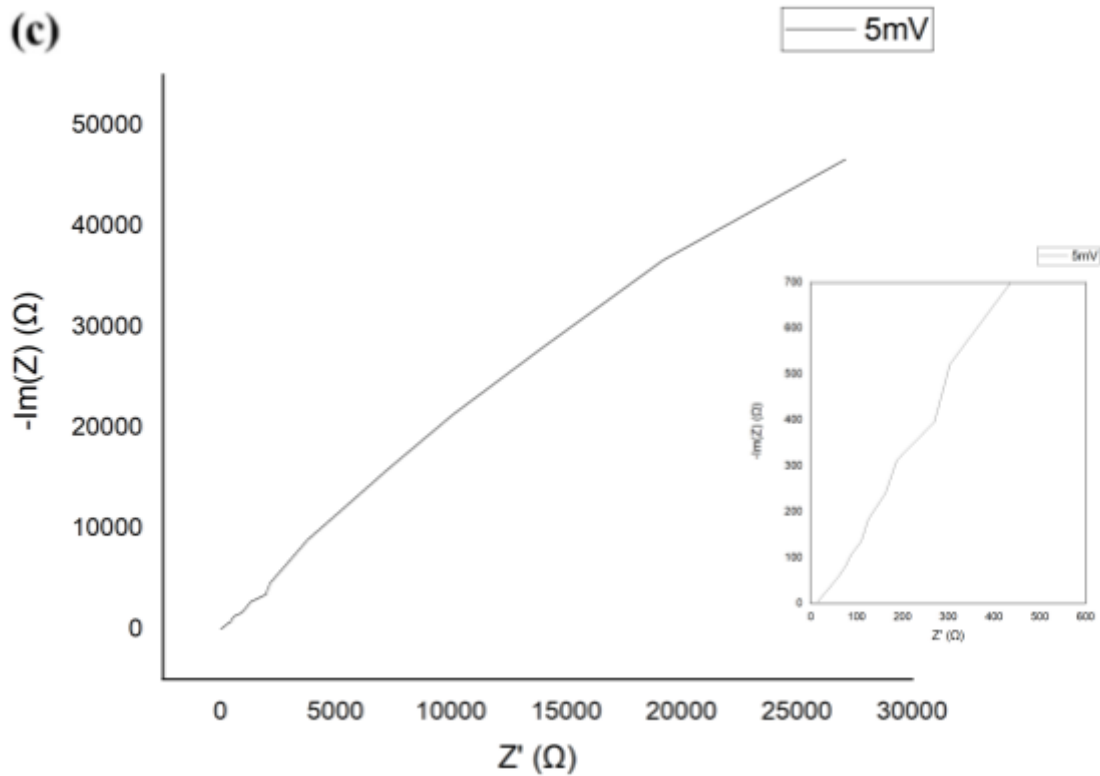
Εικόνα 4.10. : NiCoMn<sub>0.25</sub> MOF CV τεστ συστήματος τριών ηλεκτροδίων





Εικόνα 4.11. : NiCoMn<sub>0.25</sub> MOF Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη KOH 1 M, a) CV, b) GCD, c) EIS





Εικόνα 4.12. : NiCoMn<sub>0.25</sub> MOF Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη gel PVA / H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, a) CV, b) GCD, c) EIS

Πίνακας 4.10. : Αποτελέσματα CV για NiCoMn<sub>0.25</sub> MOF διάταξης τριών ηλεκτροδίων

<b>Single Electrode (<math>\Delta V = 0.7V</math>, <math>m = 2.2mg</math>)</b>		
$k$ ( $mV s^{-1}$ )	$C$ (F)	$C_{sp}$ ( $F g^{-1}$ )
5	0.0499	11.35
10	0.0306	6.95
20	0.0272	6.17
50	0.0194	4.41
100	0.0136	3.10

Πίνακας 4.11. : Αποτελέσματα CV για NiCoMn<sub>0.25</sub> MOF διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό και gel ηλεκτρολύτη

k (mV s <sup>-1</sup> )	SC cell ( $\Delta V = 0.5V$ , $m_{ολικη} = 4.9mg$ )		SC cell gel ( $\Delta V = 1.5V$ , $m_{ολικη} = 4.9mg$ )	
	C (F)	C <sub>sp</sub> (F g <sup>-1</sup> )	C (F)	C <sub>sp</sub> (F g <sup>-1</sup> )
5	$2.64 * 10^{-5}$	0.00538	$2.56 * 10^{-4}$	0.0523
10	$1.58 * 10^{-5}$	0.00322	$2.13 * 10^{-4}$	0.0436
20	$1.40 * 10^{-5}$	0.00286	$1.57 * 10^{-4}$	0.0321
50	$1.18 * 10^{-5}$	0.00240	$1.13 * 10^{-4}$	0.0231
100	$0.872 * 10^{-5}$	0.00178	$0.884 * 10^{-4}$	0.0180

Πίνακας 4.12. : Αποτελέσματα GCD για NiCoMn<sub>0.25</sub> MOF διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό και gel ηλεκτρολύτη

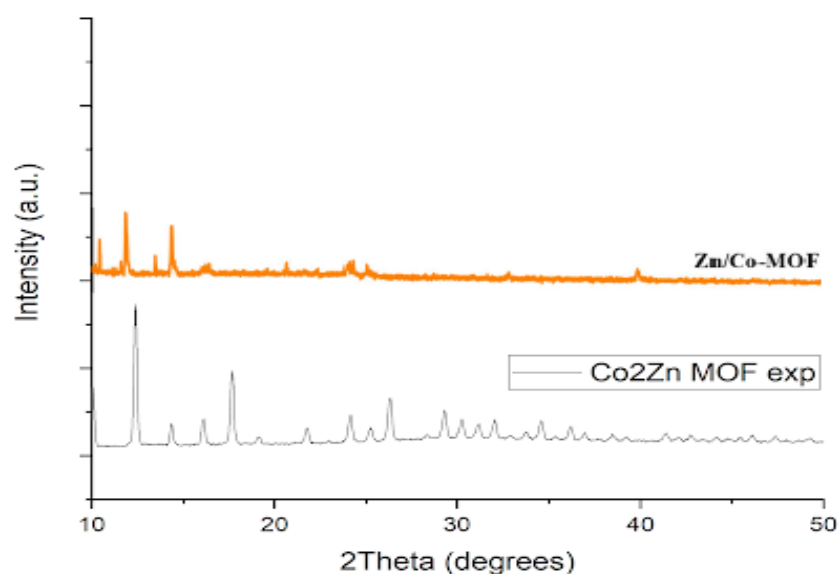
SC cell ( $\Delta V = 0.5V$ , $m_{ολικη} = 4.9mg$ )				
I (mA)	C (F)	C <sub>sp</sub> (F g <sup>-1</sup> )	E <sub>g</sub> (Wh/kg)	P <sub>g</sub> (W/kg)
0.20	$1.04 * 10^{-6}$	$2.12 * 10^{-4}$	$0.737 * 10^{-5}$	10.20
0.25	$5.49 * 10^{-6}$	$11.2 * 10^{-4}$	$3.89 * 10^{-5}$	53.90
SC cell gel ( $\Delta V = 1.5V$ , $m_{ολικη} = 4.9mg$ )				
I (mA)	C (F)	C <sub>sp</sub> (F g <sup>-1</sup> )	E <sub>g</sub> (Wh/kg)	P <sub>g</sub> (W/kg)
0.20	$1.01 * 10^{-5}$	$2.06 * 10^{-3}$	$5.02 * 10^{-4}$	30.61
0.25	$0.963 * 10^{-5}$	$1.97 * 10^{-3}$	$6.14 * 10^{-4}$	38.27
0.50	$0.787 * 10^{-5}$	$1.61 * 10^{-3}$	$6.45 * 10^{-4}$	76.53

## 4.4 Co<sub>2</sub>Zn MOF

Ο χαρακτηρισμός του MOF έγινε με XRD και έγινε σύγκριση με το διάγραμμα XRD της μελέτης στην οποία βασίστηκε η σύνθεση του συγκεκριμένου MOF. Οι κορυφές των δύο διαγραμμάτων, πορτοκαλί γραμμή από διάγραμμα αναφοράς και μαύρη γραμμή, δεν συμπίπτουν γεγονός, το οποίο μπορεί να οφείλεται στις διαφορετικές συνθήκες σύνθεσης του MOF. Έπειτα υπολογίστηκε το μέσο μέγεθος του κρυσταλλίτη.

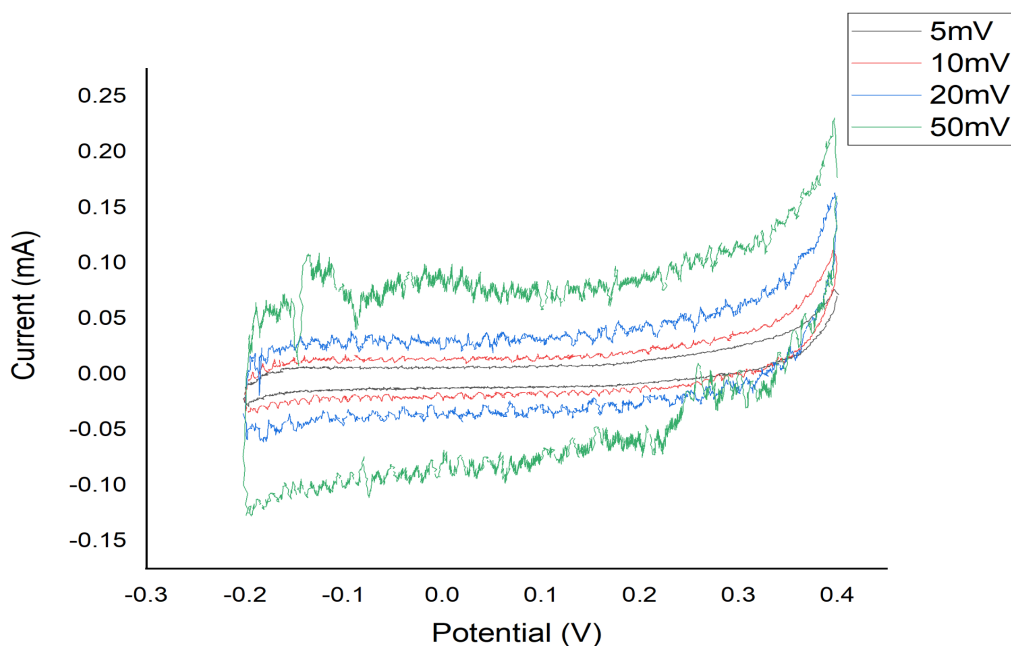
Πίνακας 4.13. : Μέγεθος κρυσταλλίτη του Co<sub>2</sub>Zn MOF

2θ (μοίρες)	D (nm)
7.06	48.76
12.41	40.84
$D_{\text{μέσο}} = 44.80\text{nm}$	



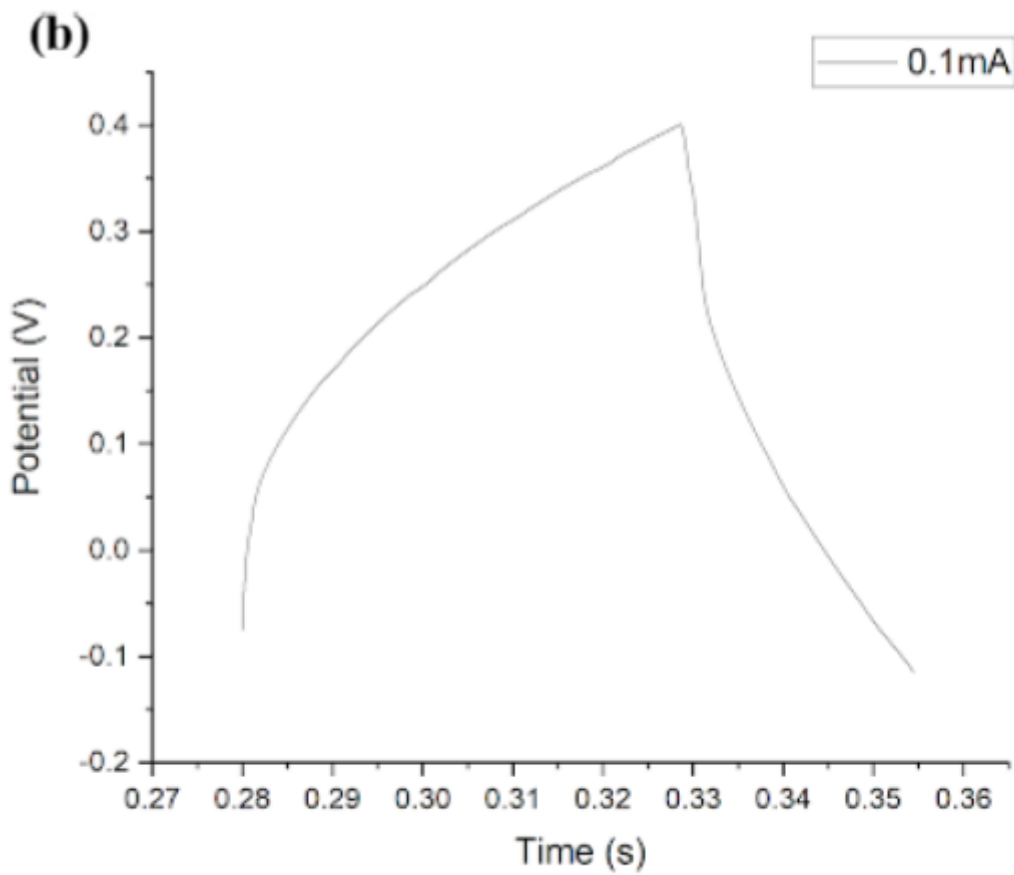
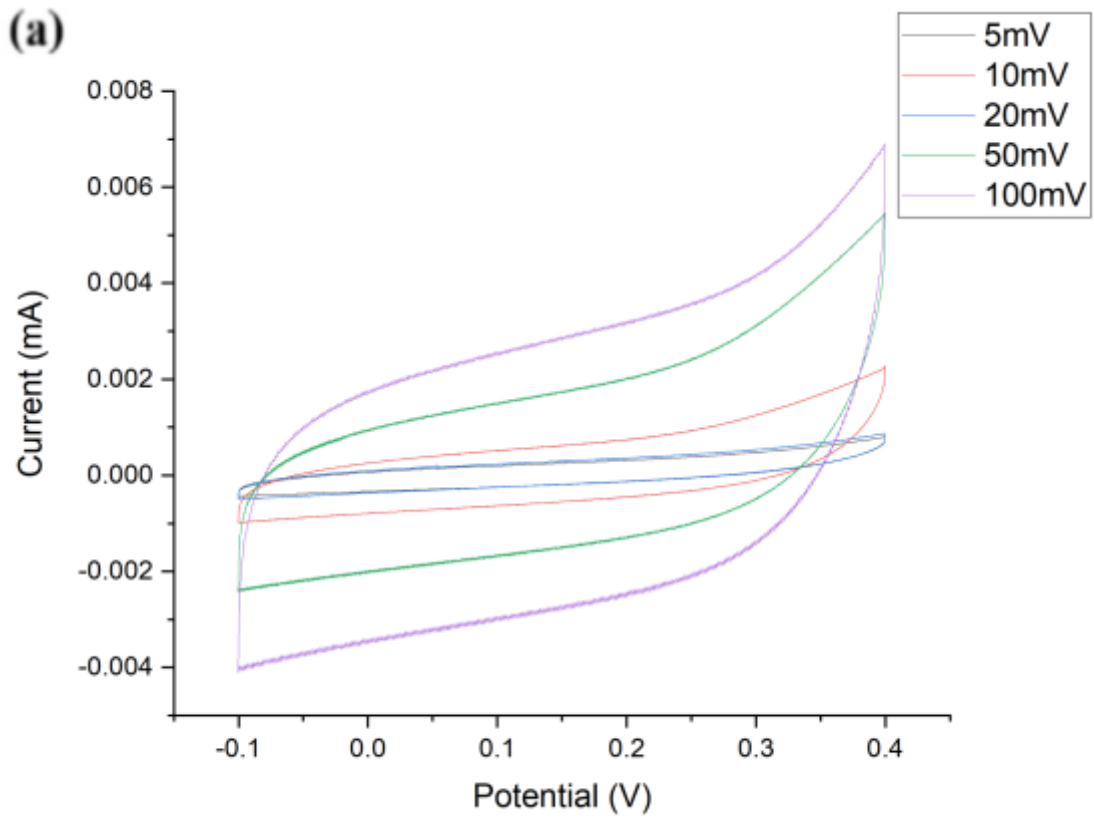
Εικόνα 4.13. : XRD αναφοράς [109] (πορτοκαλί γραμμή) με πειραματικό XRD του Co<sub>2</sub>Zn MOF (μαύρη γραμμή)

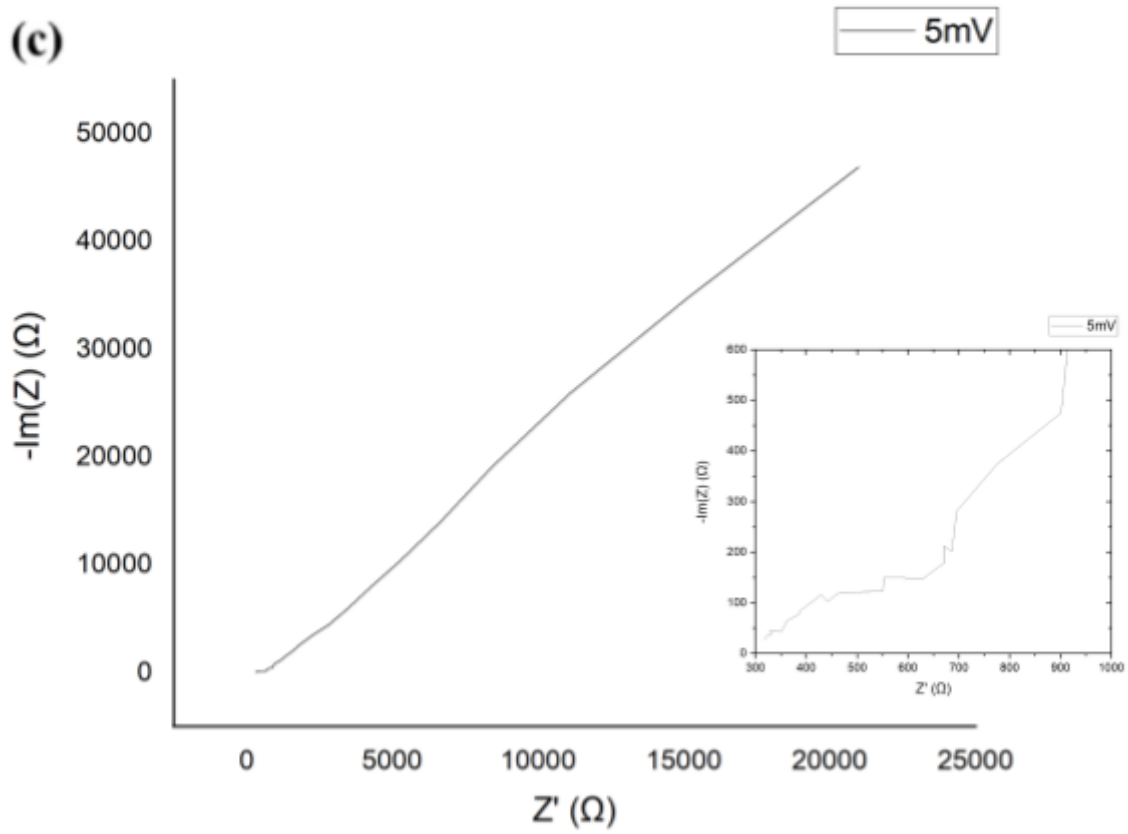
Τα αποτελέσματα, τα οποία λήφθηκαν από την κυκλική βολταμετρία (εικόνα 4.14) περιέχουν θόρυβο και για τον λόγο αυτό ο ρυθμός σάρωσης του δυναμικού φτάνει μέχρι τα 50mV/s. Ο θόρυβος πιθανό να οφείλεται σε επιμόλυνση του διαλύματος του ηλεκτρολύτη. Το διάγραμμα, όμως, παρουσιάζει χωρητική μορφή τόσο για το σύστημα τριών ηλεκτροδίων όσο και στην περίπτωση του κελιού υπερπυκνωτή με KOH 1M. Το διάγραμμα CV, εικόνα 4.15a, έχει την κατάλληλη μορφή είναι εμφανή η σχετικά υψηλή αντίσταση. Συγχρόνως, το διάγραμμα GCD, εικόνα 4.15b, αποκλίνει από την τριγωνική μορφή και την συμμετρικότητα υποδηλώνοντας χαμηλή ηλεκτροχημική αντιστρεψιμότητα και αποδοτικότητα Coulomb. Στην αλλαγή του υδατικού ηλεκτρολύτη με gel ηλεκτρολύτη, η καμπύλη CV μετά τα 20mV/s δεν διατηρεί το σχήμα της και εμφανίζει μικρές κορυφές οξειδωσης, χωρίς βέβαια να αλλοιώνουν σημαντικά τον χωρητικό χαρακτήρα. Επιπλέον, ο χωρητικός χαρακτήρας ενισχύεται από τις τριγωνικής μορφής καμπύλες GCD και η αντίσταση είναι της τάξης των 400Ω.



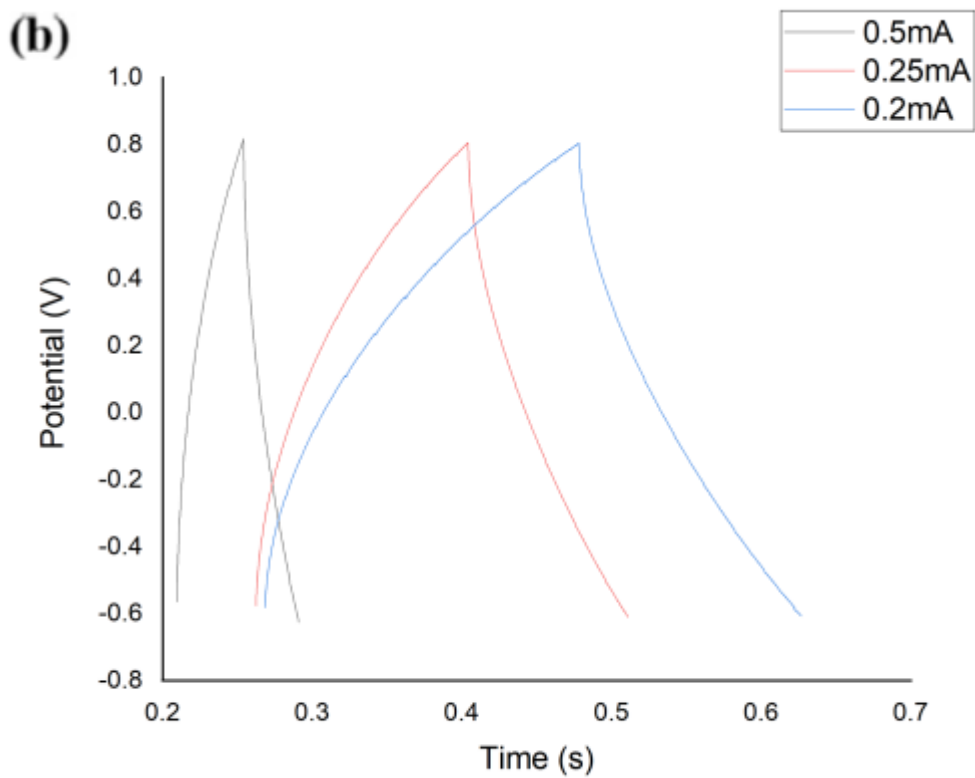
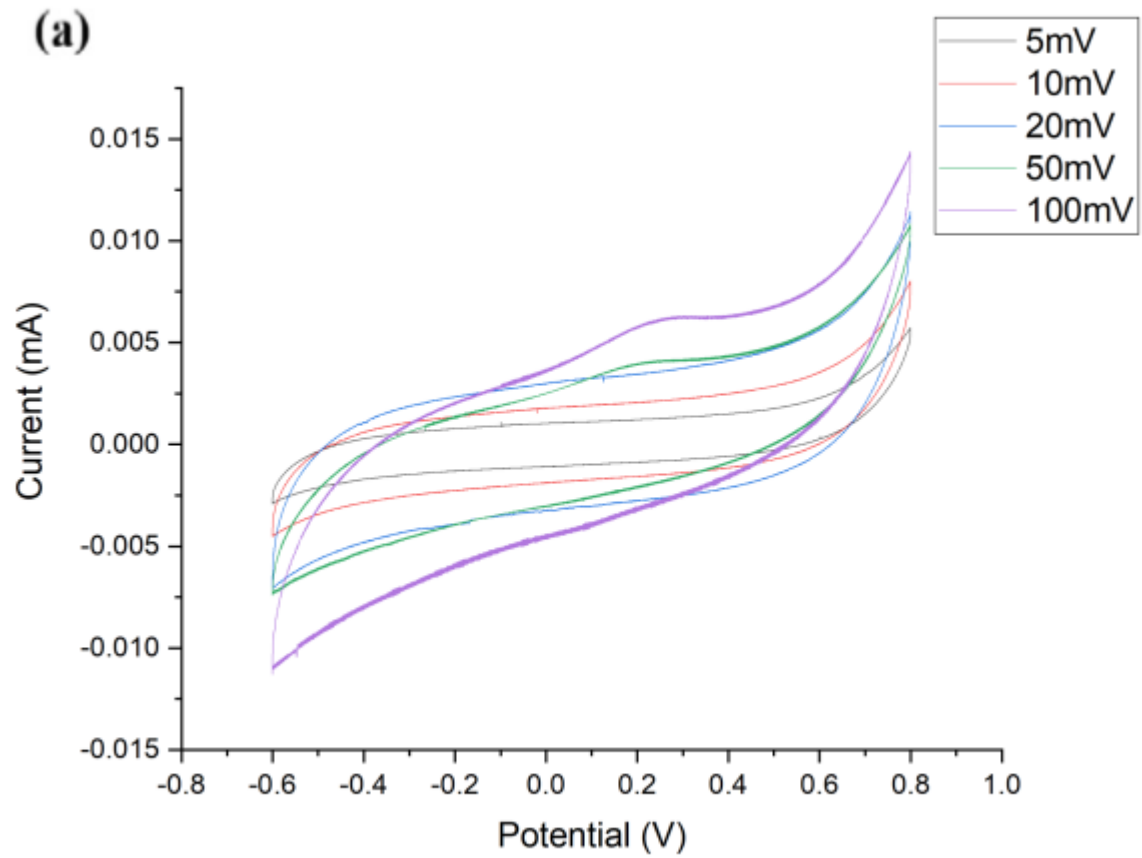
Εικόνα 4.14. : Co<sub>2</sub>Zn MOF CV τεστ συστήματος τριών ηλεκτροδίων

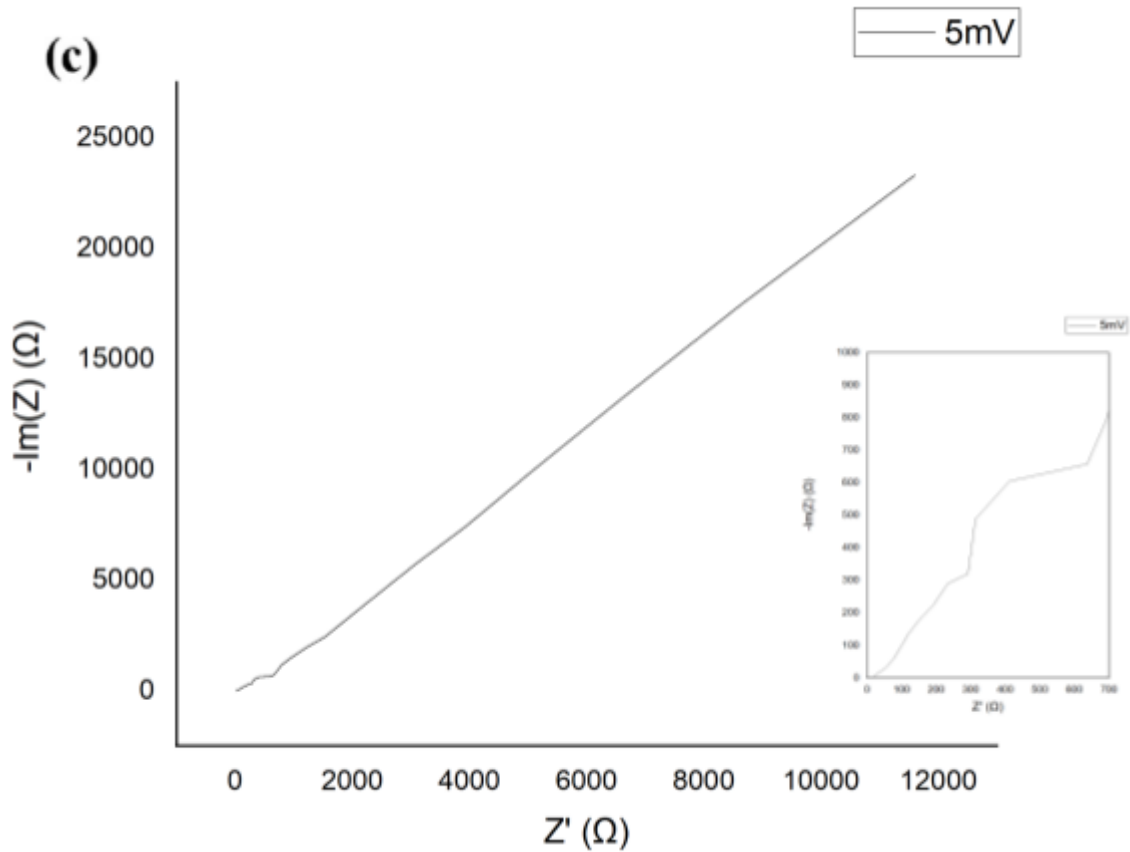






Εικόνα 4.15. :  $\text{Co}_2\text{Zn}$  MOF Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη  $\text{KOH}$  1 M, a) CV, b) GCD, c) EIS





Εικόνα 4.16. : Co<sub>2</sub>Zn MOF Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη gel PVA / H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, a) CV, b) GCD, c) EIS

Πίνακας 4.14. : Αποτελέσματα CV για Co<sub>2</sub>Zn MOF διάταξης τριών ηλεκτροδίων

<b>Single Electrode (<math>\Delta V = 0.6V</math>, <math>m = 3.0mg</math>)</b>		
$k$ (mV s <sup>-1</sup> )	$C$ (F)	$C_{sp}$ (F g <sup>-1</sup> )
5	$4.03 \cdot 10^{-3}$	0.6711
10	$3.41 \cdot 10^{-3}$	0.5691
20	$3.35 \cdot 10^{-3}$	0.5578
50	$2.97 \cdot 10^{-3}$	0.4958

Πίνακας 4.15. : Αποτελέσματα CV για Co<sub>2</sub>Zn MOF διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό και gel ηλεκτρολύτη

k (mV s <sup>-1</sup> )	SC cell ( $\Delta V = 0.5V$ , $m_{ολικη} = 2.2mg$ )		SC cell gel ( $\Delta V = 1.4V$ , $m_{ολικη} = 2.2mg$ )	
	C (F)	C <sub>sp</sub> (F g <sup>-1</sup> )	C (F)	C <sub>sp</sub> (F g <sup>-1</sup> )
5	7.89 * 10 <sup>-5</sup>	0.0358	3.94 * 10 <sup>-4</sup>	0.1789
10	11.2 * 10 <sup>-5</sup>	0.0510	3.41 * 10 <sup>-4</sup>	0.1549
20	2.23 * 10 <sup>-5</sup>	0.0101	2.92 * 10 <sup>-4</sup>	0.1327
50	6.18 * 10 <sup>-5</sup>	0.0281	0.961 * 10 <sup>-4</sup>	0.0437
100	5.14 * 10 <sup>-5</sup>	0.0234	0.732 * 10 <sup>-4</sup>	0.0333

Πίνακας 4.16. : Αποτελέσματα GCD για Co<sub>2</sub>Zn MOF διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό και gel ηλεκτρολύτη

SC cell ( $\Delta V = 0.5V$ , $m_{ολικη} = 2.2mg$ )				
I (mA)	C (F)	C <sub>sp</sub> (F g <sup>-1</sup> )	E <sub>g</sub> (Wh/kg)	P <sub>g</sub> (W/kg)
0.10	4.92 * 10 <sup>-6</sup>	2.24 * 10 <sup>-3</sup>	7.77 * 10 <sup>-5</sup>	11.36
SC cell gel ( $\Delta V = 1.4V$ , $m_{ολικη} = 2.2mg$ )				
I (mA)	C (F)	C <sub>sp</sub> (F g <sup>-1</sup> )	E <sub>g</sub> (Wh/kg)	P <sub>g</sub> (W/kg)
0.20	2.13 * 10 <sup>-5</sup>	9.69 * 10 <sup>-3</sup>	2.64 * 10 <sup>-3</sup>	63.64
0.25	1.91 * 10 <sup>-5</sup>	8.67 * 10 <sup>-3</sup>	2.36 * 10 <sup>-4</sup>	79.55
0.50	1.32 * 10 <sup>-5</sup>	6.01 * 10 <sup>-3</sup>	1.64 * 10 <sup>-4</sup>	159.09

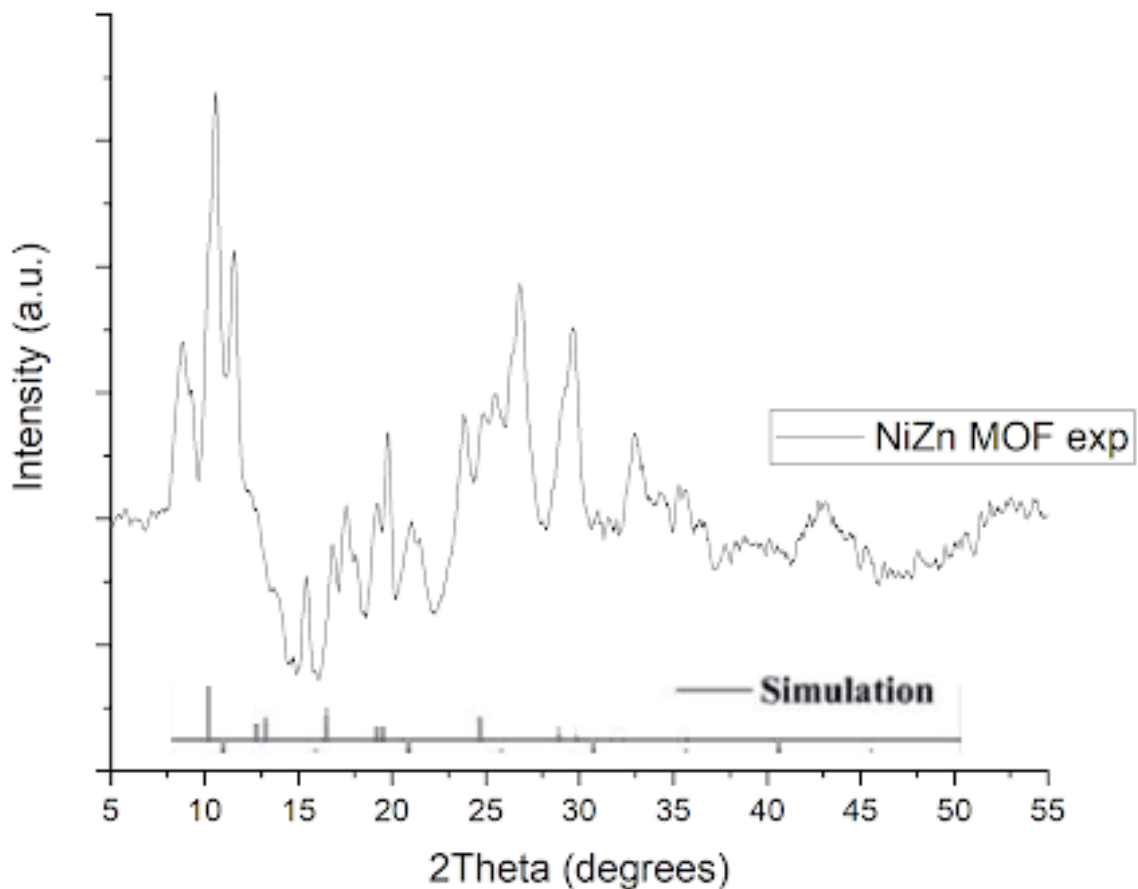
## 4.5 NiZn MOF

Ο χαρακτηρισμός του MOF έγινε με XRD και έγινε σύγκριση με το διάγραμμα XRD της μελέτης στην οποία βασίστηκε η σύνθεση του συγκεκριμένου MOF. Οι κορυφές

του διαγράμματος του παραγόμενου MOF δεν είναι αιχμηρές, αλλά αντιθέτως έχουν μεγάλο πλάτος γεγονός, το οποίο δείχνει την μη κρυσταλλικότητα του υλικού. Παράλληλα, δεν αντιστοιχούν οι κορυφές του παραγόμενου υλικού με εκείνες του διαγράμματος αναφοράς με αποτέλεσμα την αποτυχημένη σύνθεση του συγκεκριμένου MOF. Έπειτα, υπολογίστηκε το μέσο μέγεθος του κρυσταλλίτη.

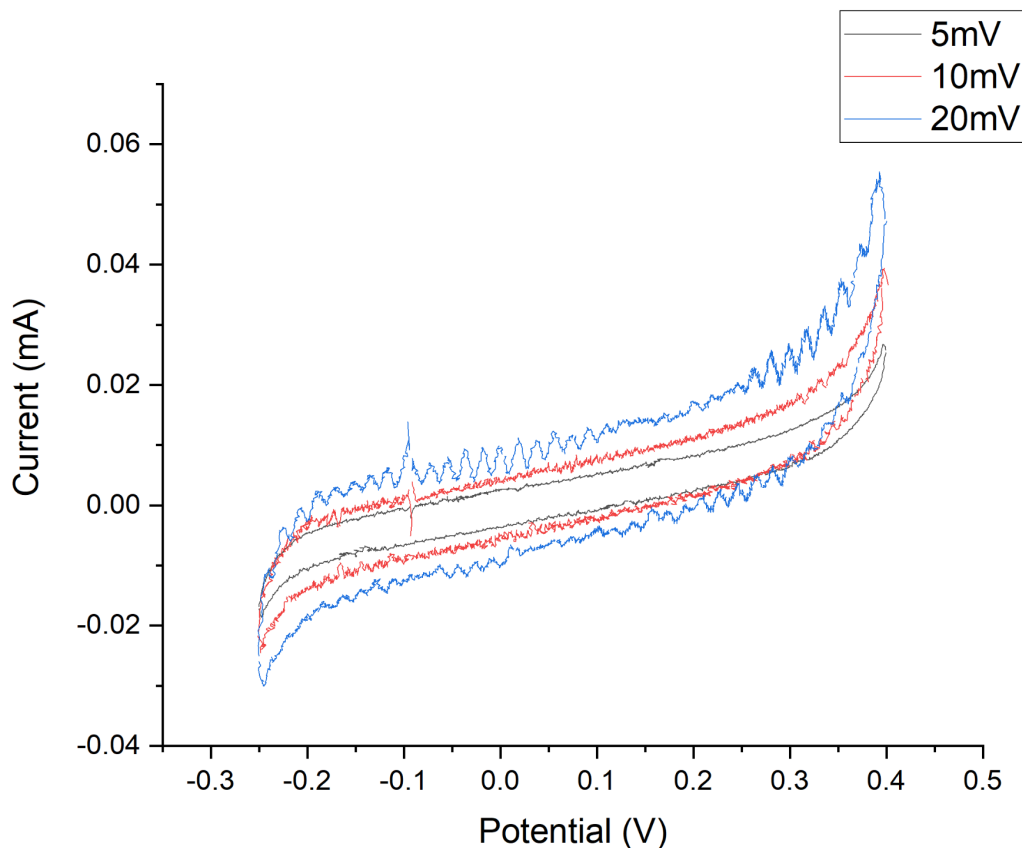
Πίνακας 4.17. : Μέγεθος κρυσταλλίτη του NiZn MOF

2θ (μοίρες)	D (nm)
10.66	2.53
26.16	2.80
29.55	8.11
14.83	1.93
$D_{\text{μέσο}} = 3.84\text{nm}$	

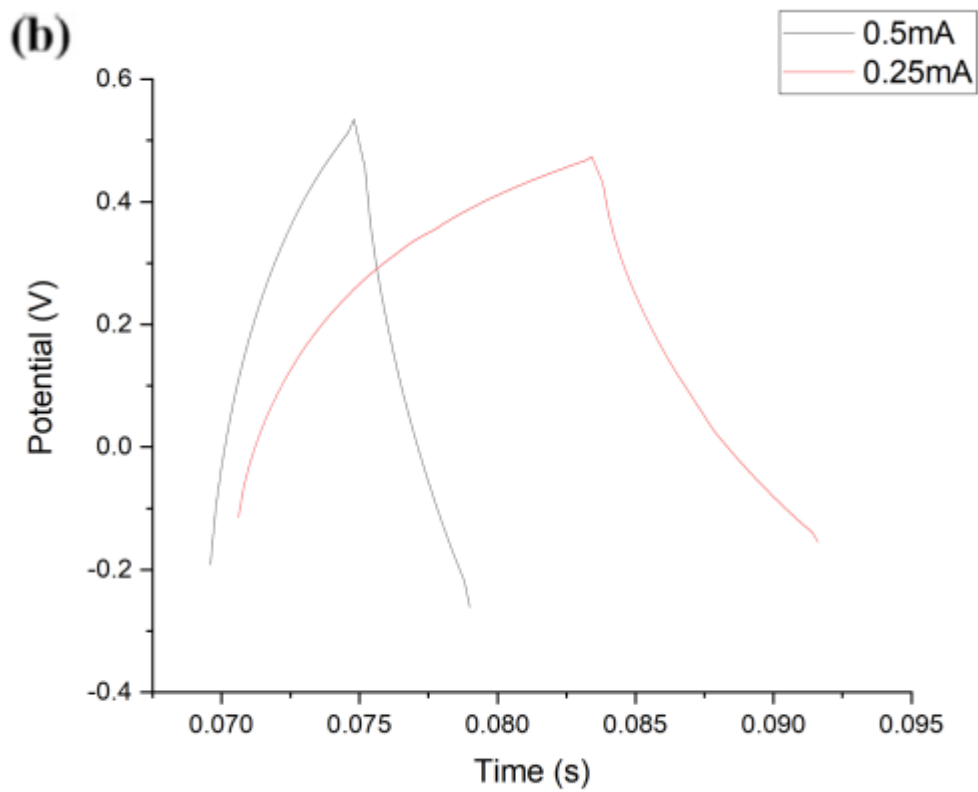
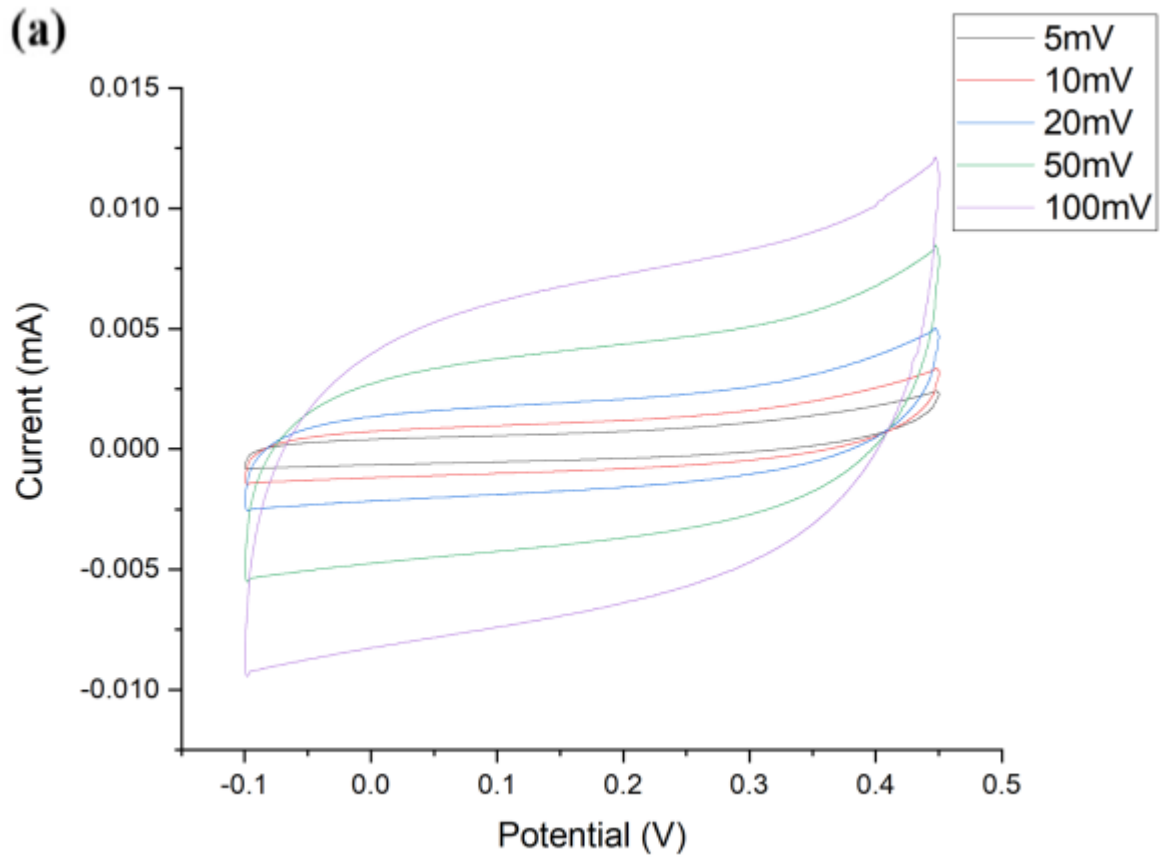


Εικόνα 4.17. : XRD αναφοράς [110] (έντονη μαύρη γραμμή) με πειραματικό XRD του NiZn MOF (απαλή μαύρη γραμμή)

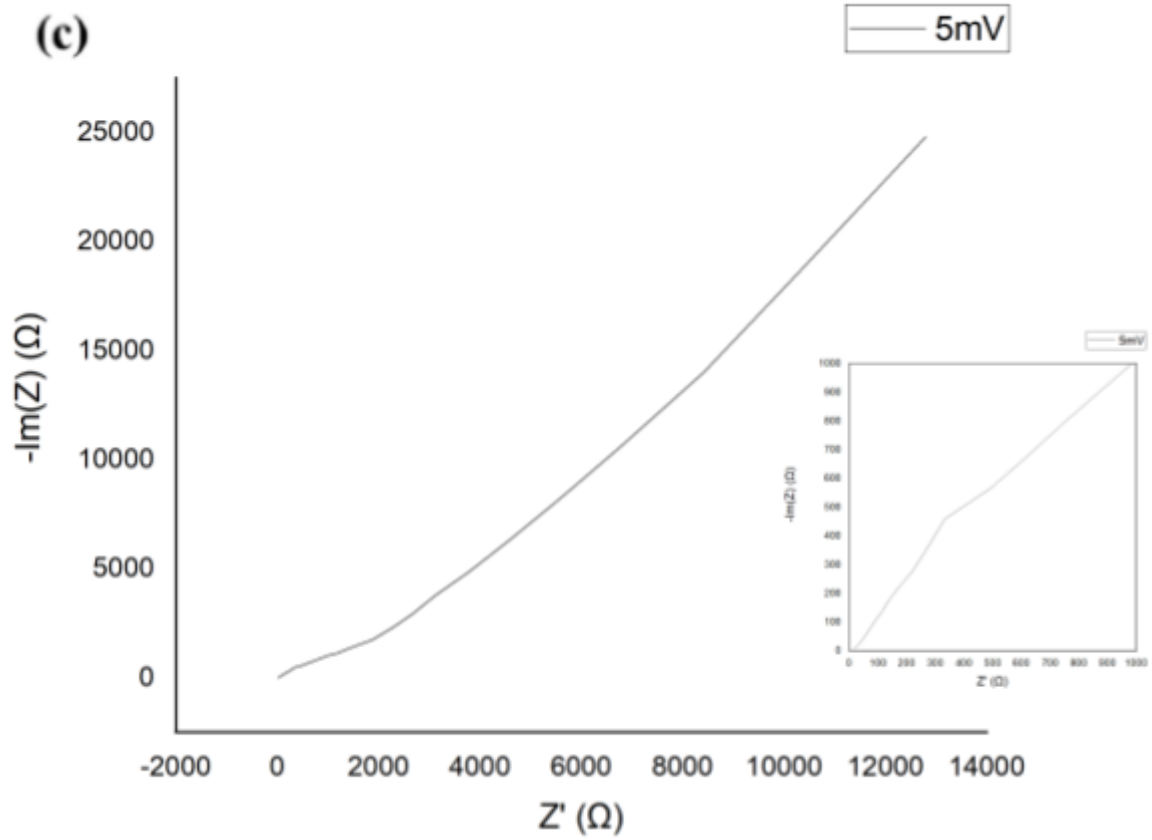
Στο σύστημα τριών ηλεκτροδίων είναι φανερός ο θόρυβος, ο οποίος στους μεγαλύτερους ρυθμούς σάρωσης (>20mV/s) ήταν πολύ έντονος και αλλοιώνει τα αποτελέσματα. Παρόλα αυτά υπάρχει ορθογωνική μορφή στα αποτελέσματα του CV. Στην περίπτωση του υδατικού ηλεκτρολύτη (εικόνα 4.19) η ορθογωνική μορφή του CV διατηρείται σε όλους τους ρυθμούς σάρωσης, γεγονός το οποίο δείχνει καλή ηλεκτροχημική αντιστρεψιμότητα. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την συμμετρία του GCD και η αντίσταση φαίνεται να είναι στα 150Ω. Αντίστοιχα αποτελέσματα λαμβάνονται και από το κελί με τον gel ηλεκτρολύτη. Η αλλαγή του υδατικού ηλεκτρολύτη σε gel μειώνει σε μικρό βαθμό την χωρητικότητα, αυξάνει την πυκνότητα ενέργειας και ισχύος και αυξάνεται η αντίσταση στα 350Ω.



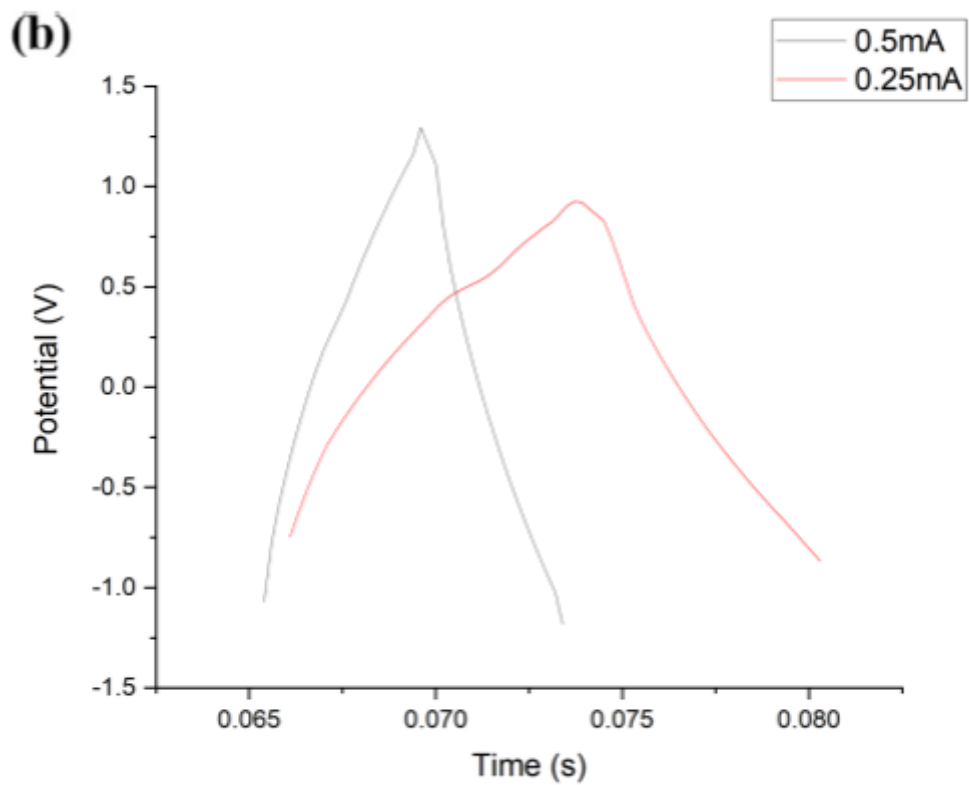
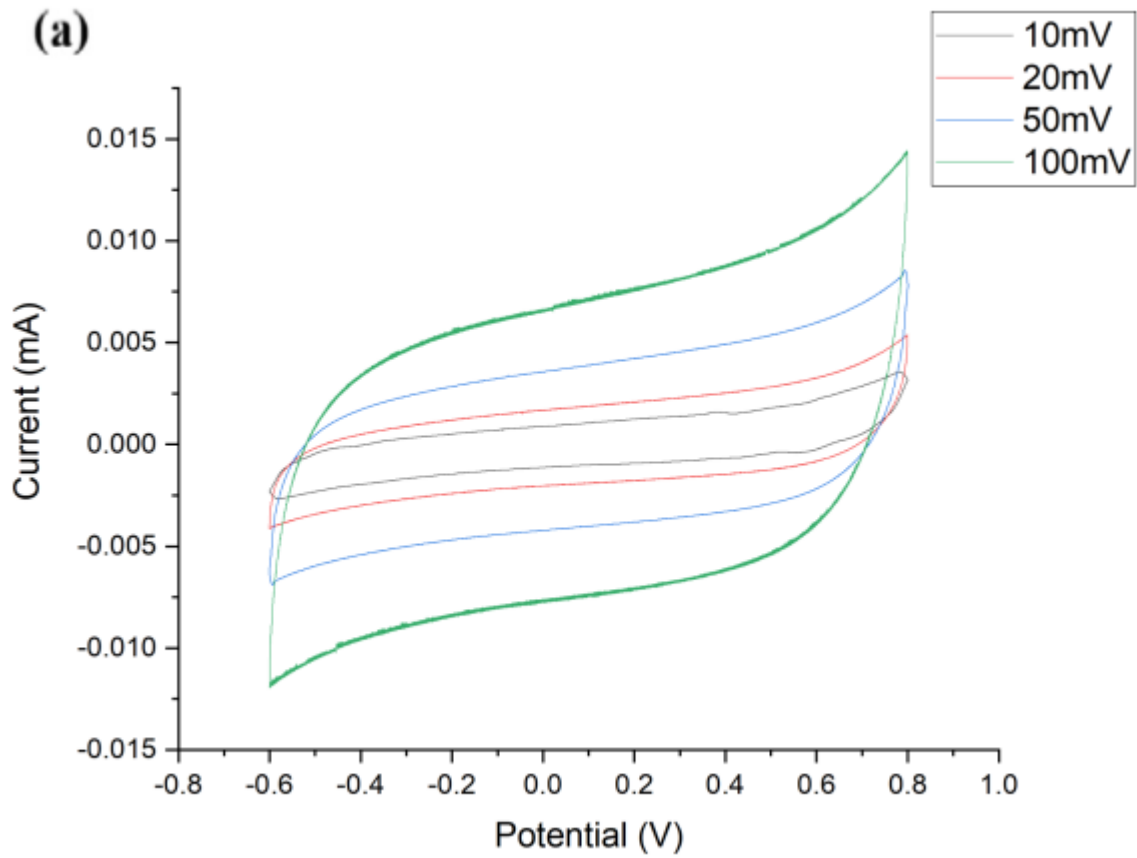
Εικόνα 4.18. : NiZn MOF CV τεστ συστήματος τριών ηλεκτροδίων

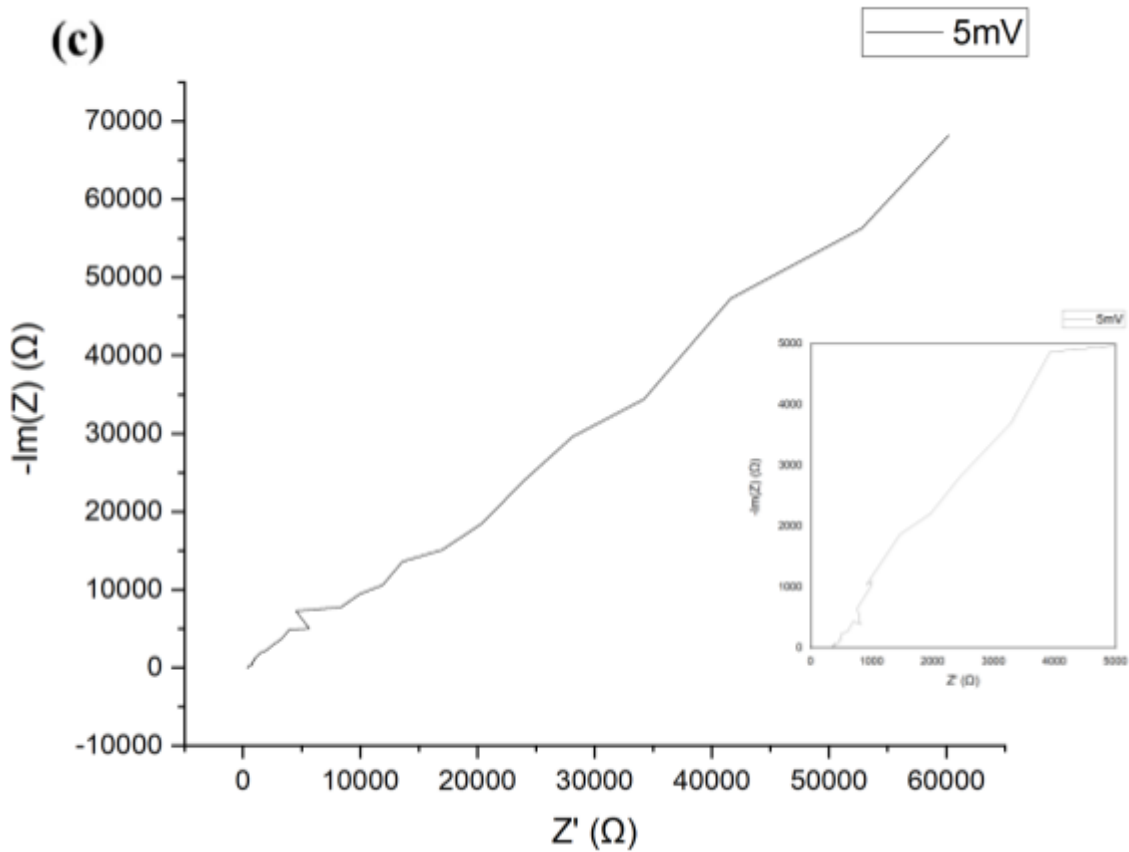






Εικόνα 4.19. : NiZn MOF Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη KOH 1 M, a) CV, b) GCD, c) EIS





Εικόνα 4.20. : NiZn MOF Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη gel PVA / H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, a) CV, b) GCD, c) EIS

Πίνακας 4.18. : Αποτελέσματα CV για NiZn MOF διάταξης τριών ηλεκτροδίων

<b>Single Electrode (<math>\Delta V = 0.65V</math>, <math>m = 3.3mg</math>)</b>		
$k$ (mV s <sup>-1</sup> )	$C$ (F)	$C_{sp}$ (F g <sup>-1</sup> )
5	$1.15 \cdot 10^{-3}$	0.1745
10	$0.953 \cdot 10^{-3}$	0.1444
20	$0.852 \cdot 10^{-3}$	0.1291

Πίνακας 4.19. : Αποτελέσματα CV για NiZn MOF διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό και gel ηλεκτρολύτη

$k$ (mV s <sup>-1</sup> )	<b>SC cell</b> ( $\Delta V = 0.55V$ , $m_{ολικη} = 2.6mg$ )		<b>SC cell gel</b> ( $\Delta V = 1.4V$ , $m_{ολικη} = 2.6mg$ )	
	$C$ (F)	$C_{sp}$ (F g <sup>-1</sup> )	$C$ (F)	$C_{sp}$ (F g <sup>-1</sup> )
5	$2.17 \cdot 10^{-4}$	0.0836	-	-

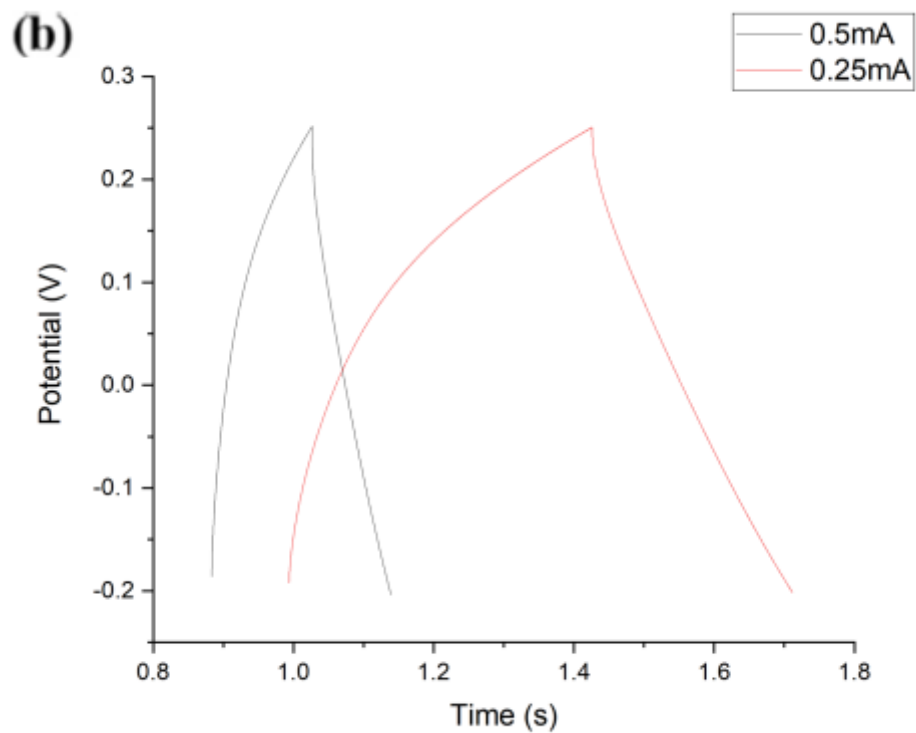
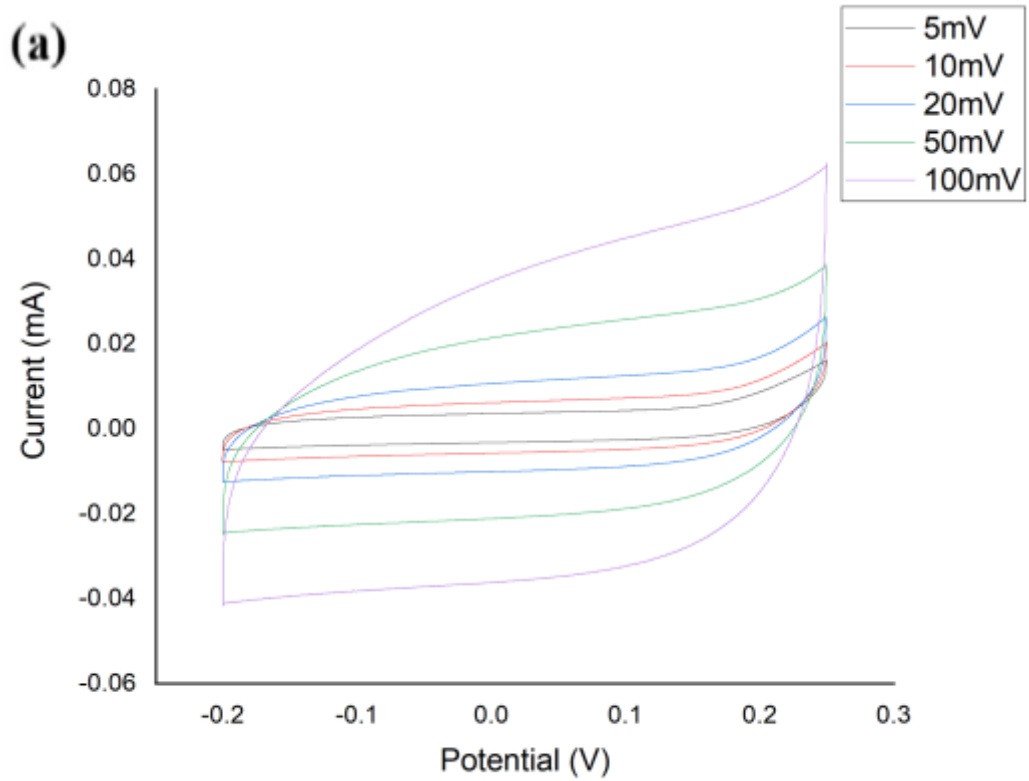
10	$1.91 * 10^{-4}$	0.0736	$2.04 * 10^{-4}$	0.0784
20	$1.71 * 10^{-4}$	0.0657	$1.83 * 10^{-4}$	0.0702
50	$1.45 * 10^{-4}$	0.0556	$1.48 * 10^{-4}$	0.0571
100	$1.19 * 10^{-4}$	0.0458	$1.34 * 10^{-4}$	0.0514

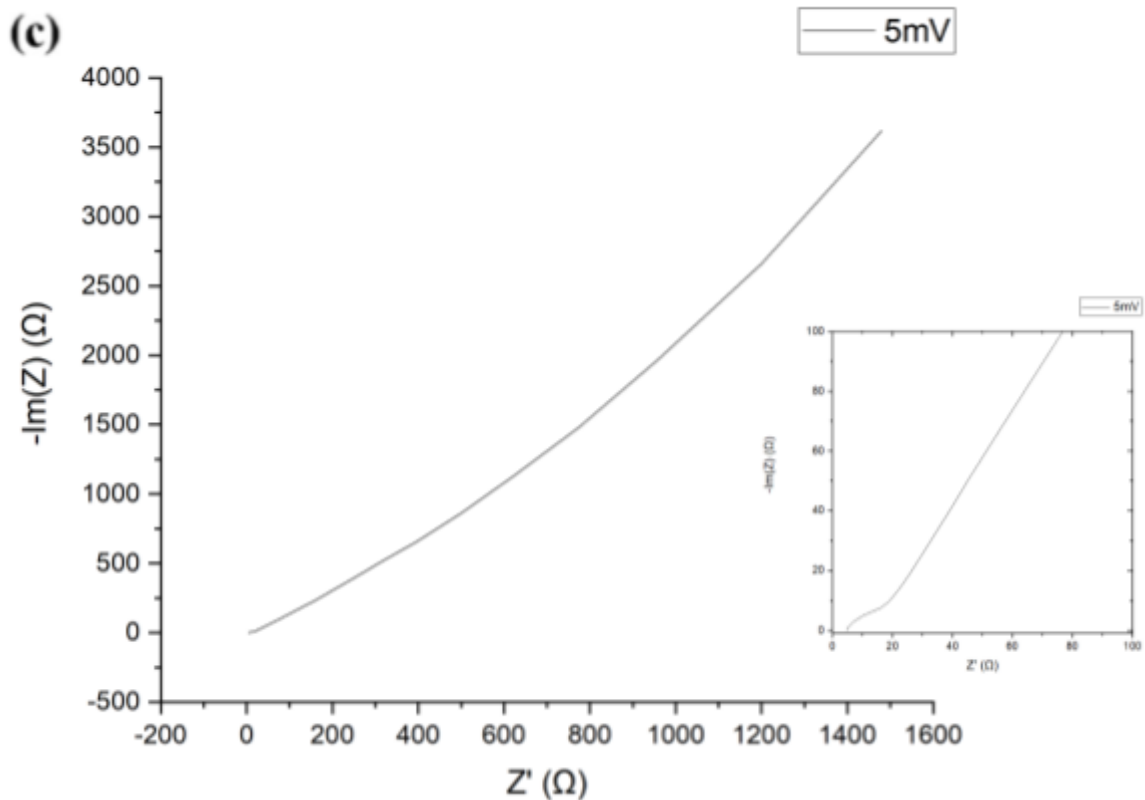
Πίνακας 4.20. : Αποτελέσματα GCD για NiZn MOF διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό και gel ηλεκτρολύτη

<b>SC cell</b> <b>(<math>\Delta V = 0.55V</math>, <math>m_{ολικη} = 2.2mg</math>)</b>				
I (mA)	C (F)	$C_{sp}$ (F g <sup>-1</sup> )	$E_g$ (Wh/kg)	$P_g$ (W/kg)
0.25	$3.73 * 10^{-5}$	$1.43 * 10^{-3}$	$6.02 * 10^{-5}$	26.44
0.50	$3.82 * 10^{-5}$	$1.47 * 10^{-3}$	$6.17 * 10^{-5}$	52.88
<b>SC cell gel</b> <b>(<math>\Delta V = 1.4V</math>, <math>m_{ολικη} = 2.2mg</math>)</b>				
I (mA)	C (F)	$C_{sp}$ (F g <sup>-1</sup> )	$E_g$ (Wh/kg)	$P_g$ (W/kg)
0.25	$1.23 * 10^{-5}$	$4.75 * 10^{-4}$	$0.974 * 10^{-4}$	58.44
0.50	$1.56 * 10^{-6}$	$6.01 * 10^{-4}$	$1.23 * 10^{-4}$	116.88

## 4.6 CoMn MOF / MWCNTs

Κατασκευάστηκε ο ασύμμετρος υπερπυκνωτής με κάθοδο CoMn MOF και με άνοδο MWCNTs, τα οποία δεν υποβλήθηκαν σε χημική επεξεργασία πριν την χρήση τους. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα KOH 1M. Είναι φανερό από τα αποτελέσματα η χωρητική συμπεριφορά του υπερπυκνωτή, από την ορθογωνική μορφή της καμπύλης CV, η οποία διατηρεί το σχήμα της σε όλους τους ρυθμούς σάρωσης, την σχεδόν τριγωνική και συμμετρική μορφή του GCD και την μορφή της καμπύλης του EIS, η οποία δεν αποκλίνει πολύ από την, παράλληλη στον φανταστικό άξονα, θέση. Η αντίσταση είναι στα 80Ω, όπως λαμβάνεται από το GCD. Επιπλέον, δεν υπάρχει ημικύκλιο στις χαμηλές συχνότητες στην εικόνα 4.21c, καθώς οι αντιστάσεις επαφής και μεταφοράς φορτίου είναι μικρές και στην περιοχή των μικρών συχνοτήτων η εσωτερική αντίσταση δεν είναι πολύ μεγάλη.





Εικόνα 4.21. : CoMn MOF/ MWCNTs Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη KOH 1 M, a) CV, b) GCD, c) EIS

Πίνακας 4.21. : Αποτελέσματα CV για CoMn MOF / MWCNTs διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό ηλεκτρολύτη

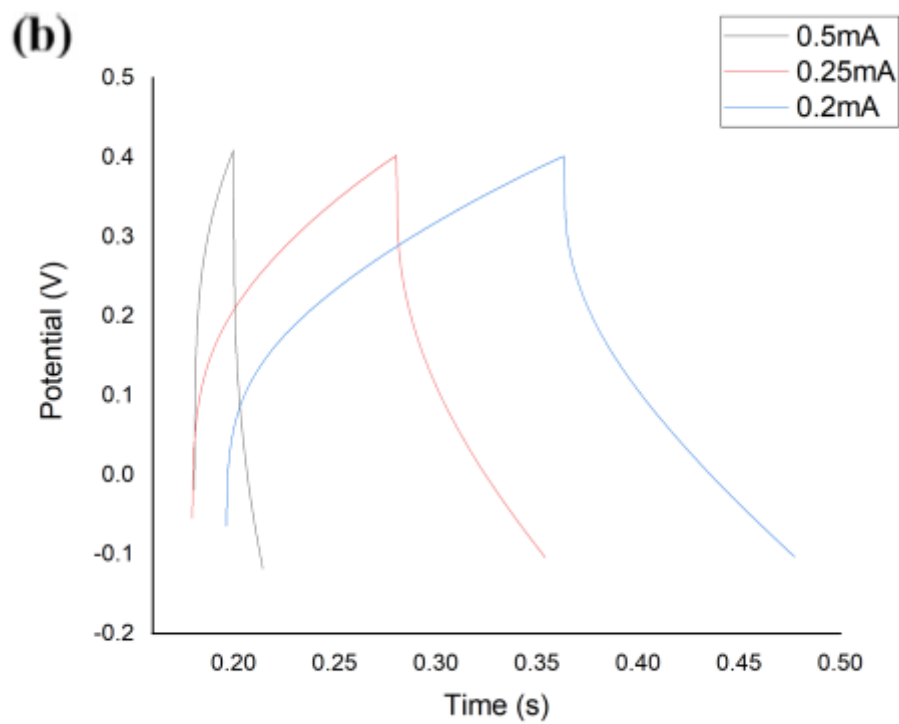
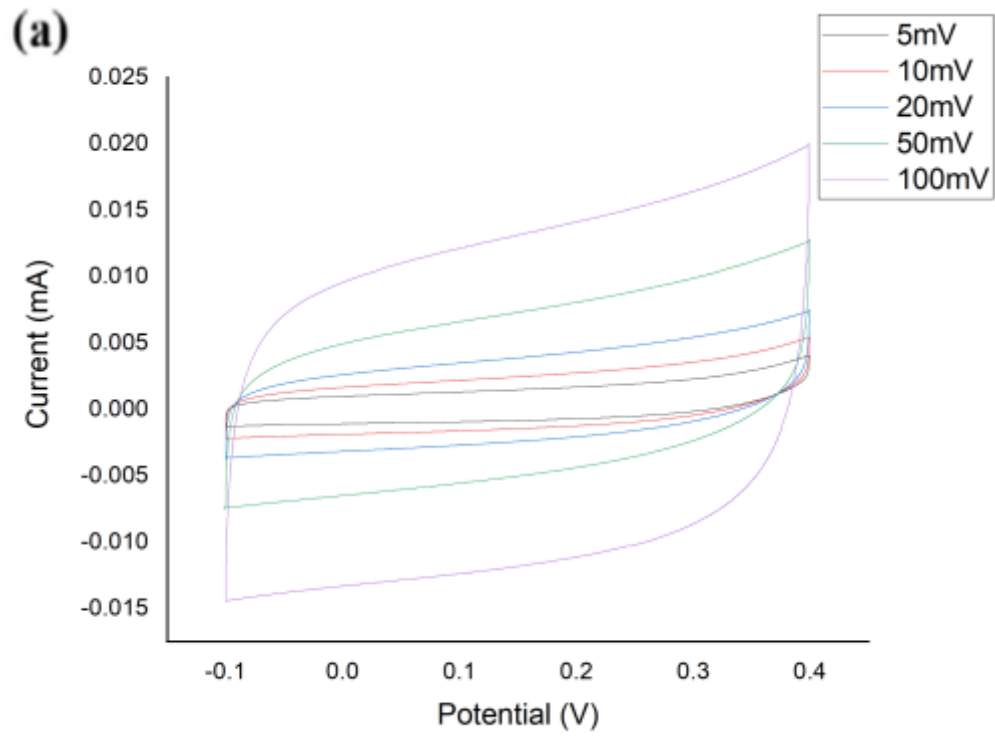
SC cell ( $\Delta V = 0.45V$ , $m_{ολικη} = 3.0mg$ )		
k (mV s <sup>-1</sup> )	C (F)	C <sub>sp</sub> (F g <sup>-1</sup> )
5	$1.33 \cdot 10^{-3}$	0.2224
10	$1.11 \cdot 10^{-3}$	0.1849
20	$0.939 \cdot 10^{-3}$	0.1565
50	$0.756 \cdot 10^{-3}$	0.1261
100	$0.634 \cdot 10^{-3}$	0.1056

Πίνακας 4.22. : Αποτελέσματα GCD για CoMn MOF / MWCNTs διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό ηλεκτρολύτη

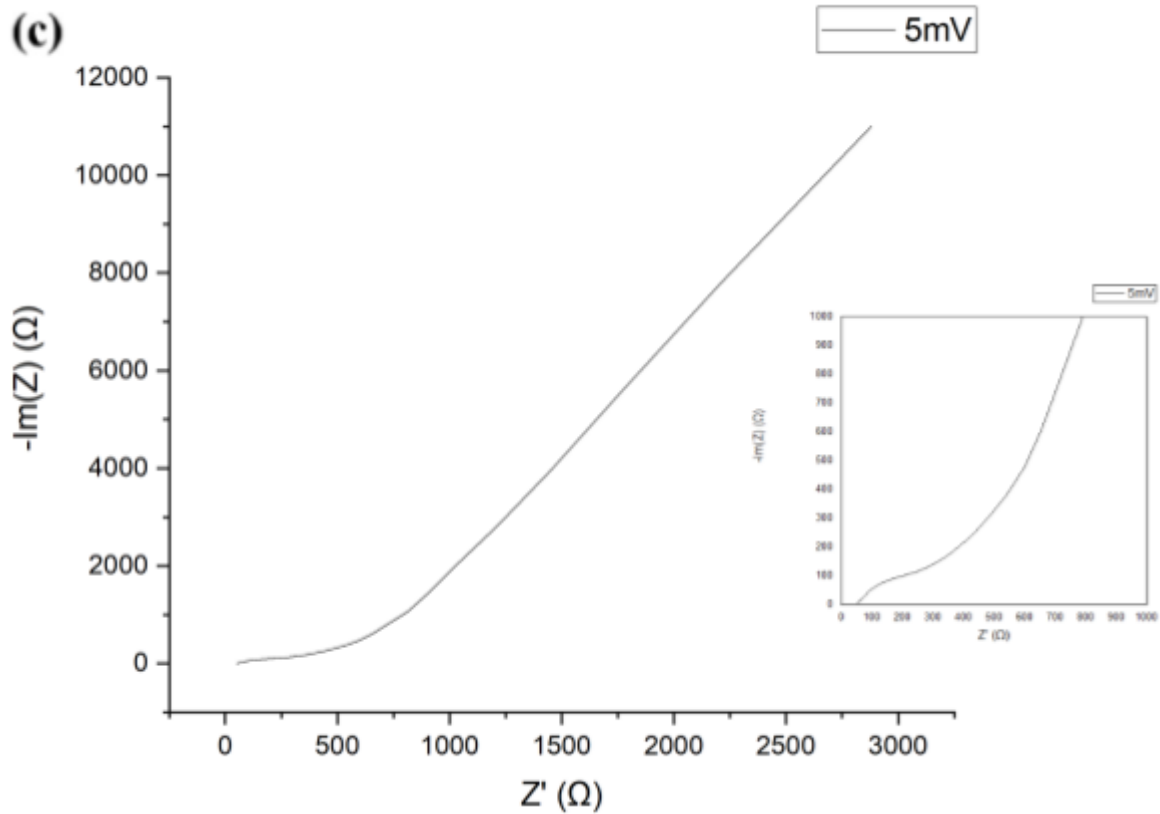
SC cell ( $\Delta V = 0.45V$ , $m_{ολικη} = 3.0mg$ )				
I (mA)	C (F)	$C_{sp}$ (F g <sup>-1</sup> )	$E_g$ (Wh/kg)	$P_g$ (W/kg)
0.25	$1.62 \cdot 10^{-4}$	0.0539	$1.51 \cdot 10^{-3}$	18.75
0.50	$1.26 \cdot 10^{-4}$	0.0419	$1.18 \cdot 10^{-3}$	37.50

## 4.7 Ni<sub>2</sub>Co MOF / MWCNTs

Κατασκευάστηκε ο ασύμμετρος υπερπυκνωτής με κάθοδο Ni<sub>2</sub>Co MOF και με άνοδο MWCNTs, τα οποία δεν υποβλήθηκαν σε χημική επεξεργασία πριν την χρήση τους. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα KOH 1M. Το διάγραμμα CV, εικόνα 4.22a, έχει ιδανική μορφή, η οποία αποκλίνει βέβαια, λόγω αντιστάσεων. Επιπλέον, όσο αυξάνεται ο ρυθμός σάρωσης από τα 5mV/s έως τα 100mV/s η μορφή της καμπύλης διατηρείται. Αντίθετα, οι καμπύλες φόρτισης και εκφόρτισης αν και είναι σχεδόν συμμετρικές, δεν έχουν την επιθυμητή μορφή, την τριγωνική. Η αντίσταση, την οποία εμφανίζει το σύστημα είναι της τάξης των 180Ω. Τέλος, η μορφή του EIS είναι κοντά στην ιδανική και δεν παρουσιάζει ημικύκλιο στις υψηλές συχνότητες. Στους πίνακες 4.23 και 4.24 φαίνονται τα αποτελέσματα από τον ηλεκτροχημικό έλεγχο, τα οποία είναι σχετικά χαμηλά.







Εικόνα 4.22. : Ni<sub>2</sub>Co MOF / MWCNTs Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη KOH 1 M, a) CV, b) GCD, c) EIS

Πίνακας 4.23. : Αποτελέσματα CV για Ni<sub>2</sub>Co MOF / MWCNTs διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό ηλεκτρολύτη

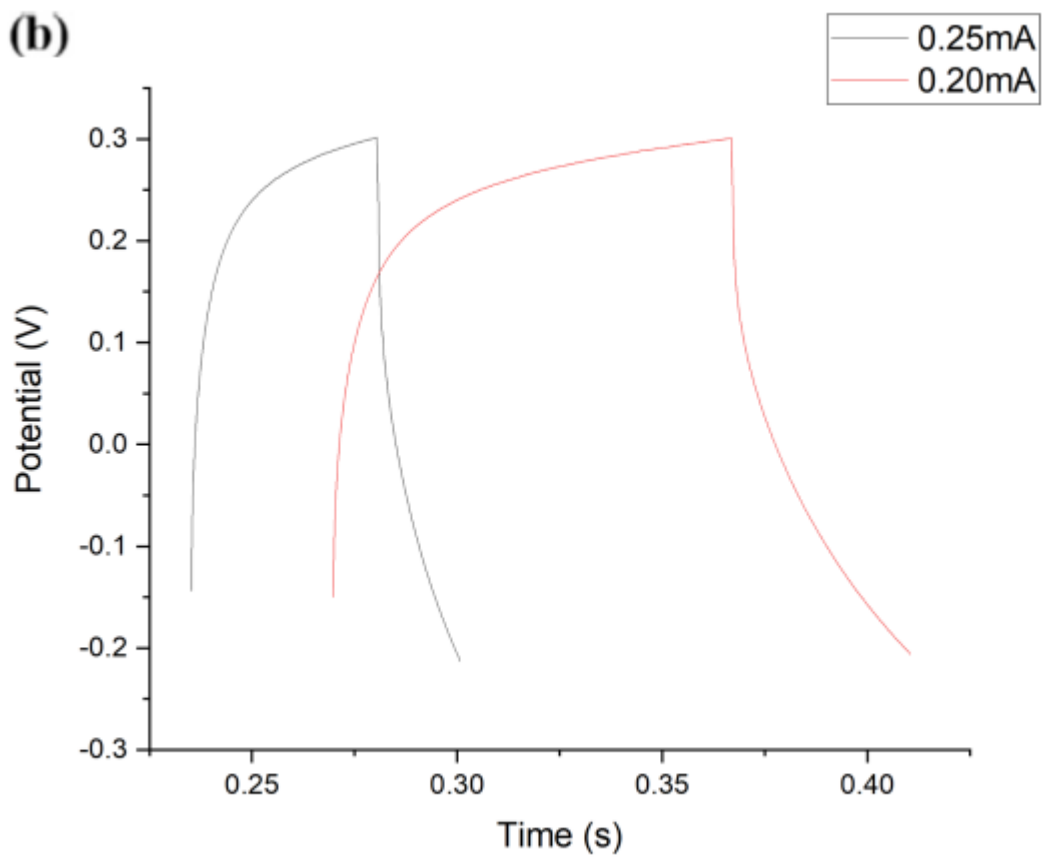
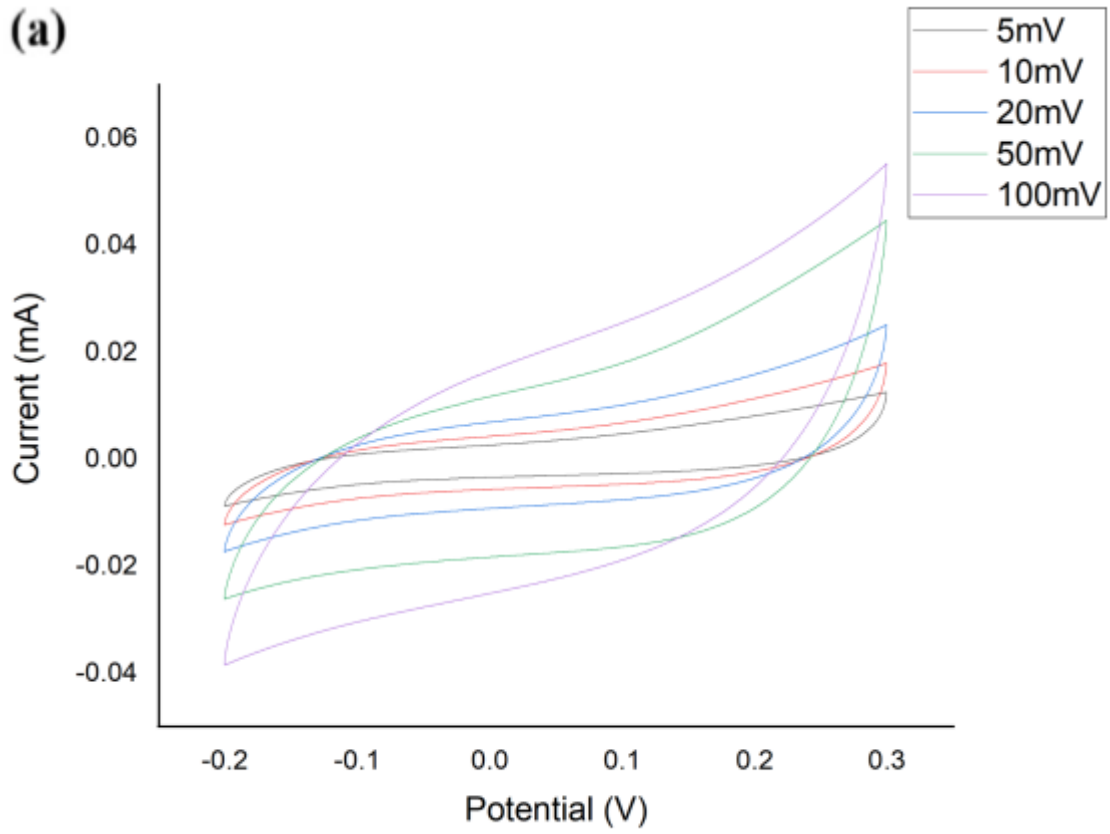
SC cell ( $\Delta V = 0.50V$ , $m_{ολικη} = 3.4mg$ )		
k (mV s <sup>-1</sup> )	C (F)	C <sub>sp</sub> (F g <sup>-1</sup> )
5	$4.41 \cdot 10^{-4}$	0.0648
10	$3.67 \cdot 10^{-4}$	0.0540
20	$2.94 \cdot 10^{-4}$	0.0433
50	$2.29 \cdot 10^{-4}$	0.0337
100	$2.29 \cdot 10^{-4}$	0.0337

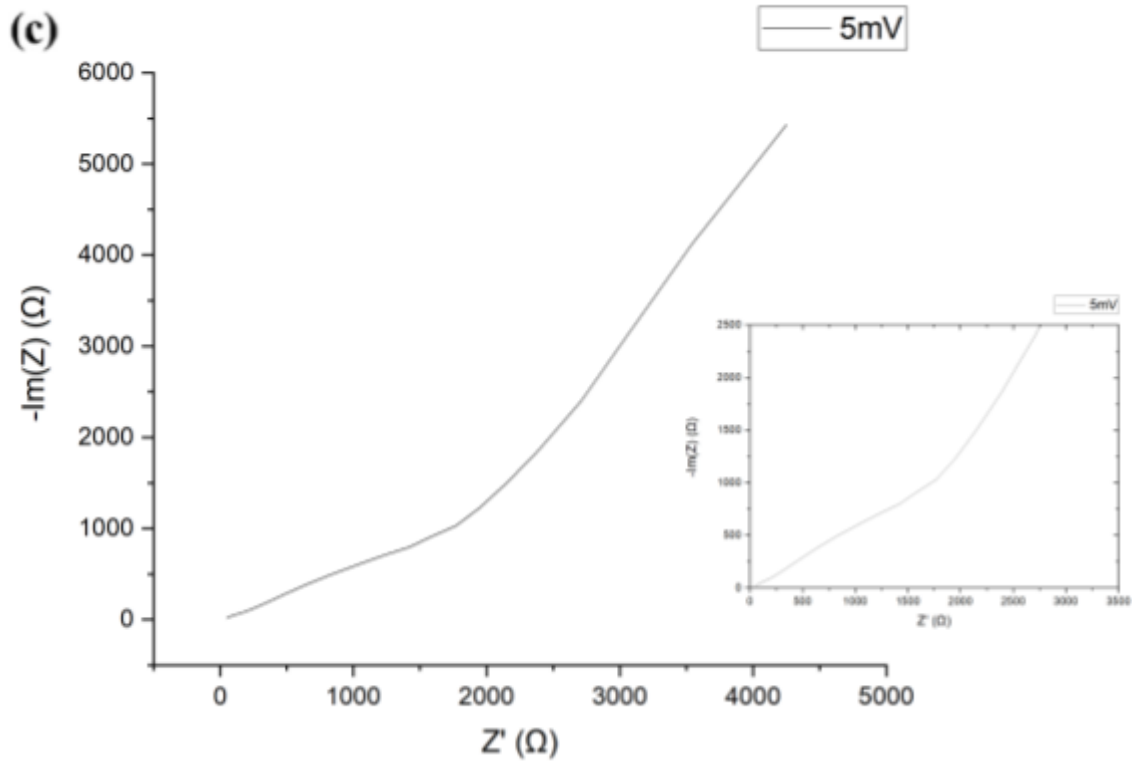
Πίνακας 4.24. : Αποτελέσματα GCD για Ni<sub>2</sub>Co MOF / MWCNTs διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό ηλεκτρολύτη

SC cell ( $\Delta V = 0.50V$ , $m_{ολικη} = 3.4mg$ )				
I (mA)	C (F)	$C_{sp}$ (F g <sup>-1</sup> )	$E_g$ (Wh/kg)	$P_g$ (W/kg)
0.20	$4.56 \cdot 10^{-5}$	$1.34 \cdot 10^{-2}$	$4.66 \cdot 10^{-4}$	14.71
0.25	$3.66 \cdot 10^{-5}$	$1.08 \cdot 10^{-2}$	$3.74 \cdot 10^{-4}$	18.38
0.50	$1.40 \cdot 10^{-5}$	$0.412 \cdot 10^{-2}$	$1.43 \cdot 10^{-4}$	36.76

## 4.8 CoMn MOF / GO

Κατασκευάστηκε ο ασύμμετρος υπερπυκνωτής με κάθοδο CoMn MOF και με άνοδο GO, το οποίο δεν υποβλήθηκαν σε χημική επεξεργασία πριν την χρήση του. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα KOH 1M. Ο συγκεκριμένος υπερπυκνωτής έχει λιγότερο ιδανική συμπεριφορά, συγκριτικά με τους δύο ασύμμετρους υπερπυκνωτές με άνοδο MWCNTs, γεγονός το οποίο φαίνεται από την μορφή των καμπυλών CV ειδικά στους ρυθμούς σάρωσης δυναμικού 50mV/s και 100mV/s. Επιπλέον, τον ισχυρισμό αυτό επιβεβαιώνουν και οι καμπύλες φόρτισης εκφόρτισης, εικόνα 4.23b, οι οποίες δεν είναι τριγωνικές ούτε συμμετρικές. Η αντίσταση είναι αρκετά μεγάλη κοντά στα 500Ω, όπως λαμβάνεται από το διάγραμμα GCD. Επίσης, αποκλίσεις φαίνονται και στην καμπύλη EIS, η οποία συγχρόνως εμφανίζει κεκλιμένη γραμμή στις ενδιάμεσες συχνότητες, η οποία απόκλιση οφείλεται στην διάχυση ιόντων του ηλεκτρολύτη στο ηλεκτρόδιο.





Εικόνα 4.23. : CoMn MOF / GO Ηλεκτροχημικά τεστ κελιού υπερπυκνωτή με ηλεκτρολύτη KOH 1 M, a) CV, b) GCD, c) EIS

Πίνακας 4.25. : Αποτελέσματα CV για CoMn MOF / GO διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό ηλεκτρολύτη

SC cell ( $\Delta V = 0.50V$ , $m_{ολικη} = 3.0mg$ )		
k ( $mV s^{-1}$ )	C (F)	$C_{sp}$ ( $F g^{-1}$ )
5	$1.35 * 10^{-3}$	0.2244
10	$1.03 * 10^{-3}$	0.1713
20	$0.770 * 10^{-3}$	0.1283
50	$0.574 * 10^{-3}$	0.0956
100	$0.359 * 10^{-3}$	0.0598

Πίνακας 4.26. : Αποτελέσματα GCD για CoMn MOF / GO διάταξης κελιού υπερπυκνωτή με υδατικό ηλεκτρολύτη

SC cell ( $\Delta V = 0.50V$ , $m_{ολικη} = 3.0mg$ )				
I (mA)	C (F)	$C_{sp}$ (F g <sup>-1</sup> )	$E_g$ (Wh/kg)	$P_g$ (W/kg)
0.20	$1.70 \cdot 10^{-5}$	$5.68 \cdot 10^{-3}$	$1.97 \cdot 10^{-4}$	16.67
0.25	$1.01 \cdot 10^{-5}$	$3.37 \cdot 10^{-3}$	$1.17 \cdot 10^{-4}$	20.83

## Συμπεράσματα

Οι υπερπυκνωτές αποτελούν θέμα μελέτης ως εναλλακτικός τρόπος αποθήκευσης ενέργειας και έχουν βρει εφαρμογή σε διάφορους τομείς τόσο σε εργαστηριακό επίπεδο όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο. Υπάρχουν ποικίλα υλικά, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια υπερπυκνωτή με ένα από αυτά τα είναι τα MOFs. Τα MOFs έχουν διεγείρει την μελέτη γύρω τους, εξαιτίας των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους, όπως το μεγάλο πορώδες και την εύκολη επεξεργασία της δομής τους και της μορφής και των διαστάσεων των πόρων. Οι ιδιότητες αυτές τα καθιστούν κατάλληλα για την εφαρμογή τους στους υπερπυκνωτές. Παρόλα αυτά πρέπει να ερευνηθεί περαιτέρω η χρήση τους στους υπερπυκνωτές, με στόχο την βελτίωση της απόδοσής τους και, συνεπώς, την εδραίωσή τους σε βιομηχανικό επίπεδο και σε εφαρμογές της καθημερινότητας. Η συγκεκριμένη εργασία στόχευσε στην μελέτη, κυρίως, πολυμεταλλικών MOFs με δύο ή τρία διαφορετικά μεταλλικά στοιχεία και την δημιουργία ασύμμετρων υπερπυκνωτών συνδυάζοντας ένα PC με ένα EDLC υλικό. Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση του ηλεκτρολύτη στο σύστημα του υπερπυκνωτή με την χρήση υδατικού και gel ηλεκτρολύτη. Ο gel ηλεκτρολύτης εκτός από την αναμενόμενη αύξηση των  $E_g$  και  $P_g$ , σε ορισμένες περιπτώσεις αναβάθμισε την χωρητικότητα του συστήματος και βελτίωσε την χωρητική συμπεριφορά. Επιπλέον, η αλλαγή σε gel ηλεκτρολύτη στις περισσότερες περιπτώσεις αυξάνει την αντίσταση το κελιού, στην περίπτωση, όμως, του Ni<sub>2</sub>Co MOF η αντίσταση μειώνεται, γεγονός, το οποίο μπορεί να οφείλεται στην ευκολότερη κίνηση των ιόντων μέσα στον ηλεκτρολύτη.

Γενικά η χωρητικότητα των υπερπυκνωτών δεν είναι πολύ υψηλή, καθώς είναι έως και δύο τάξεις μεγέθους χαμηλότερη από την χωρητικότητα υπερπυκνωτών με MOFs άλλων ερευνών. Τα καλύτερα αποτελέσματα λήφθηκαν από τον ασύμμετρο υπερπυκνωτή με κάθοδο CoMn MOF και άνοδο MWCNTs εμφανίζοντας την υψηλότερη ειδική χωρητικότητα ίση με  $53.9\text{mFg}^{-1}$  σε ρεύμα  $0.25\text{mA}$  χρησιμοποιώντας διάλυμα KOH 1M ως ηλεκτρολύτη. Αντίστοιχα στους συμμετρικούς υπερπυκνωτές την καλύτερη χωρητικότητα είχε ο υπερπυκνωτής με τα ηλεκτρόδια CoMn MOF με  $37.4\text{mFg}^{-1}$  σε ρεύμα  $0.2\text{mA}$  με gel ηλεκτρολύτη. Παράλληλα, η αύξηση, που παρατηρείται στην πυκνότητα ενέργειας και στην πυκνότητα ισχύος από την χρήση του gel ηλεκτρολύτη, είναι αξιοσημείωτη, καθώς οι αυξήσεις μπορεί να είναι από μία έως δύο τάξεις μεγέθους, όπως στην περίπτωση του CoMn MOF, όπου σε ρεύμα  $0.5\text{mA}$  με υδατικό ηλεκτρολύτη έχει  $E_g$  ίση με  $3.62 \cdot 10^{-5}\text{Wh/kg}$  και  $P_g$  ίση με  $20.99\text{W/kg}$  και στο ίδιο ρεύμα με οργανικό ηλεκτρολύτη η  $E_g$  είναι  $4.20 \cdot 10^{-3}\text{Wh/kg}$  και η  $P_g$  είναι  $77.46\text{W/kg}$ .

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Poonam Kriti Sharma, Anmol Arora, and S. K. Tripathi. 2019. "Review of Supercapacitors: Materials and Devices." *Journal of Energy Storage*. Elsevier Ltd. 801-825 // <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.01.010>.
- [2] Jayalakshmi M, and K Balasubramanian. 2008. "Simple Capacitors to Supercapacitors-An Overview." *Int. J. Electrochem. Sci.* Vol. 3. 1196-1217 // [www.electrochemsci.org](http://www.electrochemsci.org).
- [3] Kar Editor, Kamal K. n.d. "Springer Series in Materials Science 300 Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I Characteristics." 1-350 // <http://www.springer.com/series/856>.
- [4] <https://www.tutorialspoint.com/difference-between-capacitor-and-supercapacitor>
- [5] Chung D. D.L. 2018. "Development, Design and Applications of Structural Capacitors." *Applied Energy*. Elsevier Ltd. 89-101 // <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.132>.
- [6] Najib Sumaiyah, and Emre Erdem. 2019. "Current Progress Achieved in Novel Materials for Supercapacitor Electrodes: Mini Review." *Nanoscale Advances*. Royal Society of Chemistry. 2817-2827 // <https://doi.org/10.1039/c9na00345b>.

- [7] González Ander, Eider Goikolea, Jon Andoni Barrena, and Roman Mysyk. 2016. "Review on Supercapacitors: Technologies and Materials." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd. 1190-1201 // <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249>.
- [8] Sharma Priyanka, and Vinod Kumar. 2020. "Current Technology of Supercapacitors: A Review." *Journal of Electronic Materials*. Springer. 3520-3532 // <https://doi.org/10.1007/s11664-020-07992-4>.
- [9] Simon Patrice, and Yury Gogotsi. 2008. "Materials for Electrochemical Capacitors." *Nature Materials* 7 (11). 845-854 // <https://doi.org/10.1038/nmat2297i>.
- [10] Halper Marin S., and James C. Ellenbogen. "Supercapacitors: A brief overview." *The MITRE Corporation, McLean, Virginia, USA* 1 (2006). 1-34
- [11] Wang Yonggang, Yanfang Song, and Yongyao Xia. 2016. "Electrochemical Capacitors: Mechanism, Materials, Systems, Characterization and Applications." *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry. 5925-5950 // <https://doi.org/10.1039/c5cs00580a>.
- [12] Muzaffar Aqib, M. Basheer Ahamed, Kalim Deshmukh, and Jagannathan Thirumalai. 2019. "A Review on Recent Advances in Hybrid Supercapacitors: Design, Fabrication and Applications." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd. 123-145 // <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.026>.
- [13] Doblhoff-Dier Katharina, and Marc T.M. Koper. 2021. "Modeling the Gouy-Chapman Diffuse Capacitance with Attractive Ion-Surface Interaction." *Journal of Physical Chemistry C* 125 (30): 16664–73 // <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02381>.
- [14] Gongadze E, S Petersen, U Beck, and U Van Rienen. n.d. "Classical Models of the Interface between an Electrode and an Electrolyte."
- [15] Hal R E G Van, J C T Eijkel, and P Bergveld. n.d. "A General Model to Describe the Electrostatic at Electrolyte Oxide Interfaces." 31-62
- [16] "Theories of Structure of Double Layer Helmholtz-Perrin Model (or) Parallel Plate Condenser Model." n.d. 1-12
- [17] Shaikh Navajsharif S., Shivaji B. Ubale, Vikas J. Mane, Jasmin S. Shaikh, Vaibhav C. Lokhande, Supareak Praserthdam, Chandrakant D. Lokhande, and Pongsakorn Kanjanaboos. 2022. "Novel Electrodes for Supercapacitor: Conducting Polymers, Metal Oxides, Chalcogenides, Carbides, Nitrides, MXenes, and Their Composites with Graphene." *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier Ltd. 1-21 // <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161998>.
- [18] Angelara, Christina, and Christos Argirusis. 2022. "Use of Metal Organic Frameworks (MOFs) and Their Derivatives in Super-Capacitors." 1-124

- [19] Bakker Martin G., Rachel M. Frazier, Jason E. Bara, Nitin Chopra, Scott Spear, Shanlin Pan, and Cailing Xu. 2012. "Perspectives on Supercapacitors, Pseudocapacitors and Batteries." *Nanomaterials and Energy*. Thomas Telford Services Ltd. 136-157 // <https://doi.org/10.1680/nme.11.00007>.
- [20] Jiang Yuqi, and Jinping Liu. 2019. "Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review." *Energy and Environmental Materials*. John Wiley and Sons Inc. 30-37 // <https://doi.org/10.1002/eem2.12028>.
- [21] Brousse Thierry, Daniel Bélanger, and Jeffrey W. Long. 2015. "To Be or Not To Be Pseudocapacitive?" *Journal of The Electrochemical Society* 162 (5): A5185–89 // <https://doi.org/10.1149/2.0201505jes>.
- [22] Bhojane Prateek. 2022. "Recent Advances and Fundamentals of Pseudocapacitors: Materials, Mechanism, and Its Understanding." *Journal of Energy Storage*. Elsevier Ltd. 1-26 // <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103654>.
- [23] Chodankar Nilesh R., Hong Duc Pham, Ashok Kumar Nanjundan, Joseph F.S. Fernando, Kolleboyina Jayaramulu, Dmitri Golberg, Young Kyu Han, and Deepak P. Dubal. 2020. "True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors." *Small*. Wiley-VCH Verlag. 1-35 // <https://doi.org/10.1002/smll.202002806>.
- [24] Choi Christopher, David S. Ashby, Danielle M. Butts, Ryan H. DeBlock, Qiulong Wei, Jonathan Lau, and Bruce Dunn. 2020. "Achieving High Energy Density and High Power Density with Pseudocapacitive Materials." *Nature Reviews Materials*. Nature Research. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0142-z>.
- [25] Schoetz T., L. W. Gordon, S. Ivanov, A. Bund, D. Mandler, and R. J. Messinger. 2022. "Disentangling Faradaic, Pseudocapacitive, and Capacitive Charge Storage: A Tutorial for the Characterization of Batteries, Supercapacitors, and Hybrid Systems." *Electrochimica Acta*. Elsevier Ltd. 1-16 // <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140072>.
- [26] Salanne Mathieu, Benjamin Rotenberg, Katsuhiko Naoi, Katsumi Kaneko, Pierre-Louis Taberna, Clare P Grey, Bruce Dunn, and Patrice Simon. 2016. "Efficient Storage Mechanisms for Building Better Supercapacitors." *Nature Energy* 1. 1-10 // <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.70i>.
- [27] Wu Nannan, Xue Bai, Duo Pan, Binbin Dong, Renbo Wei, Nithesh Naik, Rahul Rangrao Patil, and Zhanhu Guo. 2021. "Recent Advances of Asymmetric Supercapacitors." *Advanced Materials Interfaces*. Wiley-VCH Verlag. 1-17 // <https://doi.org/10.1002/admi.202001710>.
- [28] Zhao Jingyuan, and Andrew F. Burke. 2021a. "Electrochemical Capacitors: Materials, Technologies and Performance." *Energy Storage Materials*. Elsevier B.V. 31-55 // <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.013>.



- [29] Zhang Li, and X. S. Zhao. 2009. "Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes." *Chemical Society Reviews* 38 (9): 2520–31 // <https://doi.org/10.1039/b813846j>.
- [30] Sharma Pawan, and T. S. Bhatti. 2010. "A Review on Electrochemical Double-Layer Capacitors." *Energy Conversion and Management* 51 (12): 2901–12 // <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.031>.
- [31] Zhang Yong, Hui Feng, Xingbing Wu, Lizhen Wang, Aiqin Zhang, Tongchi Xia, Huichao Dong, Xiaofeng Li, and Linsen Zhang. 2009. "Progress of Electrochemical Capacitor Electrode Materials: A Review." *International Journal of Hydrogen Energy*. 4890-99 // <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.04.005>.
- [32] Azam Mohd Asyadi, Tatsuya Shimoda, and Akihiko Fujiwara. n.d. "Directly Grown Vertically Aligned Single-Walled CNTs on Conducting Substrate as Electrode Material for Electrochemical Capacitor."
- [33] Liang Minghui, Bin Luo, and Linjie Zhi. 2009. "Application of Graphene and Graphene-Based Materials in Clean Energy-Related Devices." *International Journal of Energy Research* 33 (13): 1161–70 // <https://doi.org/10.1002/er.1598>.
- [34] Forouzandeh Parnia, Vignesh Kumaravel, and Suresh C. Pillai. 2020. "Electrode Materials for Supercapacitors: A Review of Recent Advances." *Catalysts*. MDPI. 1-72 // <https://doi.org/10.3390/catal10090969>.
- [35] Kim Il-Hwan, and Kwang-Bum Kim. 2006. "Electrochemical Characterization of Hydrous Ruthenium Oxide Thin-Film Electrodes for Electrochemical Capacitor Applications." *Journal of The Electrochemical Society* 153 (2): A383-9 // <https://doi.org/10.1149/1.2147406>.
- [36] Shown Indrajit, Abhijit Ganguly, Li Chyong Chen, and Kuei Hsien Chen. 2015. "Conducting Polymer-Based Flexible Supercapacitor." *Energy Science and Engineering*. John Wiley and Sons Ltd. 2-26 // <https://doi.org/10.1002/ese3.50>.
- [37] Li Lei, Abdul Rahman O. Raji, Huilong Fei, Yang Yang, Errol L.G. Samuel, and James M. Tour. 2013. "Nanocomposite of Polyaniline Nanorods Grown on Graphene Nanoribbons for Highly Capacitive Pseudocapacitors." *ACS Applied Materials and Interfaces* 5 (14): 6622–27 // <https://doi.org/10.1021/am4013165>.
- [38] Choudhary Nitin, Chao Li, Julian Moore, Narasimha Nagaiah, Lei Zhai, Yeonwoong Jung, and Jayan Thomas. 2017. "Asymmetric Supercapacitor Electrodes and Devices." *Advanced Materials* 29 (21). 1-30 // <https://doi.org/10.1002/adma.201605336>.
- [39] Qin Wei, Ningfang Zhou, Chun Wu, Mingming Xie, Hengchao Sun, Yan Guo, and Likun Pan. 2020. "Mini-Review on the Redox Additives in Aqueous Electrolyte for High Performance Supercapacitors." *ACS Omega*. American Chemical Society. 3801-08 // <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04063>.

- [40] Zang Xining, Caiwei Shen, Mohan Sanghadasa, and Liwei Lin. 2019. "High-Voltage Supercapacitors Based on Aqueous Electrolytes." *ChemElectroChem*. Wiley-VCH Verlag. 976-988
- [41] Azais Philippe, Laurent Duclaux, Pierre Florian, Dominique Massiot, Maria Angeles Lillo-Rodenas, Angel Linares-Solano, Jean Paul Peres, Christophe Jehoulet, and François Béguin. 2007. "Causes of Supercapacitors Ageing in Organic Electrolyte." *Journal of Power Sources* 171 (2): 1046–53 // <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.001>.
- [42] Ricketts B W, and C Ton-That. 2000. "Self-Discharge of Carbon-Based Supercapacitors with Organic Electrolytes." *Journal of Power Sources*. Vol. 89. 64-69 // [www.elsevier.com/locate/jpowsour](http://www.elsevier.com/locate/jpowsour).
- [43] Béguin François, Volker Presser, Andrea Balducci, and Elzbieta Frackowiak. 2014. "Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors." *Advanced Materials* 26 (14): 2219–51 // <https://doi.org/10.1002/adma.201304137>.
- [44] Krummacher J., C. Schütter, L. H. Hess, and A. Balducci. 2018. "Non-Aqueous Electrolytes for Electrochemical Capacitors." *Current Opinion in Electrochemistry*. Elsevier B.V. 64-69 // <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.03.036>.
- [45] Kumaravel Vignesh, John Bartlett, and Suresh C. Pillai. 2021. "Solid Electrolytes for High-Temperature Stable Batteries and Supercapacitors." *Advanced Energy Materials*. Wiley-VCH Verlag. 1-42 // <https://doi.org/10.1002/aenm.202002869>.
- [46] Zhong Cheng, Yida Deng, Wenbin Hu, Jinli Qiao, Lei Zhang, and Jiujun Zhang. 2015. "A Review of Electrolyte Materials and Compositions for Electrochemical Supercapacitors." *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry. 7484-7539 // <https://doi.org/10.1039/c5cs00303b>.
- [47] Frackowiak Elzbieta, Mikolaj Meller, Jakub Menzel, Dominika Gastol, and Krzysztof Fic. 2014. "Redox-Active Electrolyte for Supercapacitor Application." *Faraday Discussions* 172 (December): 179–98 // <https://doi.org/10.1039/c4fd00052h>.
- [48] Sun Xian Zhong, Xiong Zhang, Bo Huang, and Yan Wei Ma. 2014. "Effects of Separator on the Electrochemical Performance of Electrical Double-Layer Capacitor and Hybrid Battery-Supercapacitor." *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Physico - Chimica Sinica* 30 (3): 485–91 // <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201401131>.
- [49] Ahankari Sandeep, Dylan Lasrado, and Ramesh Subramaniam. 2022. "Advances in Materials and Fabrication of Separators in Supercapacitors." *Materials Advances*. Royal Society of Chemistry. 1472-96 // <https://doi.org/10.1039/d1ma00599e>.
- [50] Wojciechowski Jarosław, Łukasz Kolanowski, Andreas Bund, and Grzegorz Lota. 2017. "The Influence of Current Collector Corrosion on the Performance of Electrochemical Capacitors." *Journal of Power Sources* 368: 18–29 // <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.09.069>.

- [51] Zheng Jim P. 2004. "Resistance Distribution in Electrochemical Capacitors with a Bipolar Structure." *Journal of Power Sources* 137 (1): 158–62 // <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.05.036>.
- [52] Zhang Sanliang, and Ning Pan. 2015. "Supercapacitors Performance Evaluation." *Advanced Energy Materials*. Wiley-VCH Verlag. 1-19 // <https://doi.org/10.1002/aenm.201401401>.
- [53] Zhao J Burke A. 2021b. "Review on Supercapacitors: Technologies and Performance Evaluation." *Journal of Energy Chemistry*. Elsevier B.V. 277-291 // <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.11.013>.
- [54] Chang Byoung Yong, and Su Moon Park. 2010. "Electrochemical Impedance Spectroscopy." *Annual Review of Analytical Chemistry* 3 (1): 207–29 // <https://doi.org/10.1146/annurev.anchem.012809.102211>.
- [55] Wang, Guoping, Lei Zhang, and JiuJun Zhang. 2012. "A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors." *Chemical Society Reviews* 41 (2): 797–828 // <https://doi.org/10.1039/c1cs15060j>.
- [56] Şahin Mustafa Ergin, Frede Blaabjerg, and Ariya Sangwongwanich. 2022. "A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments." *Energies*. MDPI. 1-26 // <https://doi.org/10.3390/en15030674>.
- [57] Münchgesang Wolfram, Patrick Meisner, and Gleb Yushin. 2014. "Supercapacitors Specialities - Technology Review." In *AIP Conference Proceedings*, 1597:196–203. American Institute of Physics Inc. 196-203 // <https://doi.org/10.1063/1.4878488>.
- [58] Kö Tz R, and M Carlen. 2000. "Principles and Applications of Electrochemical Capacitors." *Electrochimica Acta*. Vol. 45. 2483-2498 // [www.elsevier.nl/locate/electacta](http://www.elsevier.nl/locate/electacta).
- [59] Jhon R. Miller and Andrew Bruke 2008 "The Electrochemical Society Interface FEATURED ARTICLES Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications." n.d. 53-57
- [60] Miller John R. 2016. "Engineering Electrochemical Capacitor Applications." *Journal of Power Sources* 326 (September): 726–35. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.020>.
- [61] Vaitsis Christos, Georgia Sourkouni, and Christos Argirusis. 2019. "Metal Organic Frameworks (MOFs) and Ultrasound: A Review." *Ultrasonics Sonochemistry*. Elsevier B.V., 106-119 // <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.11.004>.
- [62] Li Xinran, Xinchun Yang, Huaiguo Xue, Huan Pang, and Qiang Xu. 2020. "Metal–organic Frameworks as a Platform for Clean Energy Applications." *EnergyChem* 2 (2): 100027. 1-30 // <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2020.100027>.

- [63] Zhou Hong Cai Joe, and Susumu Kitagawa. 2014. "Metal-Organic Frameworks (MOFs)." *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry. 5415-5418 // <https://doi.org/10.1039/c4cs90059f>.
- [64] Du Wei, Yue Ling Bai, Jiaqiang Xu, Hongbin Zhao, Lei Zhang, Xifei Li, and Jiujun Zhang. 2018. "Advanced Metal-Organic Frameworks (MOFs) and Their Derived Electrode Materials for Supercapacitors." *Journal of Power Sources*. Elsevier B.V. 281-290 // <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.023>.
- [65] Safaei Mohadeseh, Mohammad Mehdi Foroughi, Nasser Ebrahimpoor, Shohreh Jahani, Ali Omid, and Mehrdad Khatami. 2019. "A Review on Metal-Organic Frameworks: Synthesis and Applications." *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. Elsevier B.V. 402-420 <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.007>.
- [66] Sharanyakanth P. S., and Mahendran Radhakrishnan. 2020. "Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs) and Its Application in Food Packaging: A Critical Review." *Trends in Food Science and Technology*. Elsevier Ltd. 103-108 // <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.08.004>.
- [67] Younis Sherif A., Neha Bhardwaj, Sanjeev K. Bhardwaj, Ki Hyun Kim, and Akash Deep. 2021. "Rare Earth Metal-organic Frameworks (RE-MOFs): Synthesis, Properties, and Biomedical Applications." *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. 1-30 // <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213620>.
- [68] Shinde Surendra K., Dae Young Kim, Manu Kumar, Govindhasamy Murugadoss, Sivalingam Ramesh, Asiya M. Tamboli, and Hemraj M. Yadav. 2022. "MOFs-Graphene Composites Synthesis and Application for Electrochemical Supercapacitor: A Review." *Polymers* 14 (3). 1-22 // <https://doi.org/10.3390/polym14030511>.
- [69] Amery N. Al, H. R. Abid, S. Al-Saadi, S. Wang, and S. Liu. 2020. "Facile Directions for Synthesis, Modification and Activation of MOFs." *Materials Today Chemistry*. Elsevier Ltd. 1-10 // <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100343>.
- [70] Stock Norbert, and Shyam Biswas. 2012. "Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites." *Chemical Reviews*. 933-961 // <https://doi.org/10.1021/cr200304e>.
- [71] Qian Yongteng, Fangfang Zhang, and Huan Pang. 2021. "A Review of MOFs and Their Composites-Based Photocatalysts: Synthesis and Applications." *Advanced Functional Materials*. John Wiley and Sons Inc. 1-31 // <https://doi.org/10.1002/adfm.202104231>.
- [72] Subudhi Satyabrata, Suraj Prakash Tripathy, and Kulamani Parida. 2021. "Metal Oxide Integrated Metal Organic Frameworks (MO@MOF): Rational Design, Fabrication Strategy, Characterization and Emerging Photocatalytic Applications." *Inorganic Chemistry Frontiers*. Royal Society of Chemistry. 1619-1636 // <https://doi.org/10.1039/d0qi01117g>.

- [73] Lee Yu Ri, Jun Kim, and Wha Seung Ahn. 2013. "Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Mini Review." *Korean Journal of Chemical Engineering*. 1667-1680 // <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0140-6>.
- [74] Vaitsis C, Sourkouni G, Argirusis C. "Chapter 11: Sonochemical Synthesis of MOFs" in Mozafari M. (ed) *Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications*, Woodhead Publishing-Elsevier, 2020, 223-244 // <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816984-1.00013-5>
- [75] Wechsler S. C., and F. Z. Amir. 2020. "Superior Electrochemical Performance of Pristine Nickel Hexaaminobenzene MOF Supercapacitors Fabricated by Electrophoretic Deposition." *ChemSusChem* 13 (6): 1491–95 // <https://doi.org/10.1002/cssc.201902691>.
- [76] Zavyalova Anastasia G., Daniil V. Kladko, Ivan Yu Chernyshov, and Vladimir V. Vinogradov. 2021. "Large MOFs: Synthesis Strategies and Applications Where Size Matters." *Journal of Materials Chemistry A*. Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d1ta05283g>.
- [77] Boorboor Ajdari Farshad, Elaheh Kowsari, Mahdi Niknam Shahrak, Ali Ehsani, Zahra Kiaei, Hoda Torkzaban, Mahshid Ershadi, et al. 2020. "A Review on the Field Patents and Recent Developments over the Application of Metal Organic Frameworks (MOFs) in Supercapacitors." *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. 1-25 // <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213441>.
- [78] Wang Teng, Jiaqi Lei, You Wang, Le Pang, Fuping Pan, Kai Jie Chen, and Hongxia Wang. 2022. "Approaches to Enhancing Electrical Conductivity of Pristine Metal–Organic Frameworks for Supercapacitor Applications." *Small*. John Wiley and Sons Inc. 6417-6441 // <https://doi.org/10.1002/sml.202203307>.
- [79] Vaitsis C, Kanellou E, Angelara C, Argirusis N, Pandis P.K, Sourkouni G, Zorpas A, Karantonis A, Argirusis C. "Chapter 18: MOFs-metal oxides/sulfide/phosphide nanocomposites for supercapacitors" in *Metal-organic Framework-based Nanomaterials for Energy Conversion and Storage*, Elsevier, 2022, 393-412 // <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91179-5.00016-4>
- [80] Sanati Soheila, Reza Abazari, Josep Albero, Ali Morsali, Hermenegildo García, Zibin Liang, and Ruqiang Zou. 2021. "Metal–Organic Framework Derived Bimetallic Materials for Electrochemical Energy Storage." *Angewandte Chemie - International Edition*. John Wiley and Sons Inc. 2-22 // <https://doi.org/10.1002/anie.202010093>.
- [81] Wang Kuai Bing, Qun Xun, and Qichun Zhang. 2020. "Recent Progress in Metal-Organic Frameworks as Active Materials for Supercapacitors." *EnergyChem*. Elsevier B.V. 1-32 // <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100025>.
- [82] Luo Xinzhi, Reza Abazari, Muhammad Tahir, Wei Keen Fan, Anuj Kumar, Tina Kalhorzadeh, Alexander M. Kirillov, Ali Reza Amani-Ghadim, Jing Chen, and Yingtang Zhou. 2022. "Trimetallic Metal–organic Frameworks and Derived



Materials for Environmental Remediation and Electrochemical Energy Storage and Conversion.” *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. 1-22 // <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214505>.

- [83] Zhang Boyuan, Senyang Song, Wenye Li, Lewen Zheng, and Xiaoyan Ma. n.d. “Asymmetric Supercapacitors with High Energy Density and High Specific Capacitance Based on Ni-Co-Mn Multiphase Metal Structure MOF.” 3554-3560 // <https://doi.org/10.1007/s11581-021-04056-3/Published>.
- [84] Mechili M, Vaitsis C, Argirusis N, Pandis P.K, Sourkouni G, Zorpas A, Argirusis C. Research progress in Metal-Organic Framework Based Nanomaterials applied in Battery Cathodes, *Energies*, 2022, 15(15), 5460 // <https://doi.org/10.3390/en15155460>
- [85] Vaitsis C, Mechili M, Argirusis N, Pandis P.K, Sourkouni G, Argirusis C. “Chapter 10: MOF nanomaterials for cathodes” in *Metal-organic Framework-based Nanomaterials for Energy Conversion and Storage*, Elsevier, 2022, 207-226 // <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91179-5.00013-9>
- [86] Sundriyal Shashank, Harmeet Kaur, Sanjeev Kumar Bhardwaj, Sunita Mishra, Ki Hyun Kim, and Akash Deep. 2018. “Metal-Organic Frameworks and Their Composites as Efficient Electrodes for Supercapacitor Applications.” *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. 16-35 // <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.04.018>.
- [87] Peng Yi, Jia Xu, Jinming Xu, Jiao Ma, Yang Bai, Shuai Cao, Songtao Zhang, and Huan Pang. 2022. “Metal-Organic Framework (MOF) Composites as Promising Materials for Energy Storage Applications.” *Advances in Colloid and Interface Science*. Elsevier B.V. 1-23 // <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102732>.
- [88] Xiong Shanshan, Shuyao Jiang, Juan Wang, Hongjun Lin, Mengxian Lin, Shuting Weng, Shuai Liu, Yang Jiao, Yanchao Xu, and Jianrong Chen. 2020. “A High-Performance Hybrid Supercapacitor with NiO Derived NiO@Ni-MOF Composite Electrodes.” *Electrochimica Acta* 340 (April). 1-10 // <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135956>.
- [89] Liu Chunli, Yang Bai, Wenting Li, Feiyu Yang, Guangxun Zhang, and Huan Pang. 2022. “In Situ Growth of Three-Dimensional MXene/Metal–Organic Framework Composites for High-Performance Supercapacitors.” *Angewandte Chemie - International Edition* 61 (11). 1-5 // <https://doi.org/10.1002/anie.202116282>
- [90] Wen Ping, Peiwei Gong, Jinfeng Sun, Jinqing Wang, and Shengrong Yang. 2015. “Design and Synthesis of Ni-MOF/CNT Composites and rGO/carbon Nitride Composites for an Asymmetric Supercapacitor with High Energy and Power Density.” *Journal of Materials Chemistry A* 3 (26): 1-35 // <https://doi.org/10.1039/c5ta02461g>.

- [91] Jiao Yang, Chong Qu, Bote Zhao, Zibin Liang, Huibin Chang, Satish Kumar, Ruqiang Zou, Meilin Liu, and Krista S. Walton. 2019. "High-Performance Electrodes for a Hybrid Supercapacitor Derived from a Metal-Organic Framework/Graphene Composite." *ACS Applied Energy Materials* 2 (7): 5029–38 // <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00700>.
- [92] Sahoo Rupam, Souvik Ghosh, Santanu Chand, Shyam Chand Pal, Tapas Kuila, and Madhab C. Das. 2022. "Highly Scalable and pH Stable 2D Ni-MOF-Based Composites for High Performance Supercapacitor." *Composites Part B: Engineering* 245 (October). 1-10 // <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110174>.
- [93] Sundriyal Shashank, Vishal Shrivastav, Harmeet Kaur, Sunita Mishra, and Akash Deep. 2018. "High-Performance Symmetrical Supercapacitor with a Combination of a ZIF-67/rGO Composite Electrode and a Redox Additive Electrolyte." *ACS Omega* 3 (12): 17348–58 // <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02065>.
- [94] Srinivasan Rajkumar, Elanthamilan Elaiyappillai, Evangeline Jafneel Nixon, I. Sharmila Lydia, and Princy Merlin Johnson. 2020. "Enhanced Electrochemical Behaviour of Co-MOF/PANI Composite Electrode for Supercapacitors." *Inorganica Chimica Acta* 502 (March). 1-11 // <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119393>.
- [95] Wang Baoling, Wei Li, Zhelin Liu, Yujie Duan, Bo Zhao, Yin Wang, and Jinghai Liu. 2020. "Incorporating Ni-MOF Structure with Polypyrrole: Enhanced Capacitive Behavior as Electrode Material for Supercapacitor." *RSC Advances* 10 (21): 12129–34 // <https://doi.org/10.1039/c9ra10467d>.
- [96] Liu Yu, Xiaomin Xu, Zongping Shao, and San Ping Jiang. 2020. "Metal-Organic Frameworks Derived Porous Carbon, Metal Oxides and Metal Sulfides-Based Compounds for Supercapacitors Application." *Energy Storage Materials* 26 (April): 1–22 // <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.019>.
- [97] Gong Liu Ting, Miao Xu, Ren Ping Ma, Ying Ping Han, Hong Bo Xu, and Gang Shi. 2020. "High-Performance Supercapacitor Based on MOF Derived Porous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle." *Science China Technological Sciences* 63 (8): 1470–77 // <https://doi.org/10.1007/s11431-020-1658-7>.
- [98] Li Weiwei, Xueyan Zhao, Qiong Bi, Qingxiang Ma, Lei Han, and Kai Tao. 2021. "Recent Advances in Metal-Organic Framework-Based Electrode Materials for Supercapacitors." *Dalton Transactions* 50 (34): 11701–10 // <https://doi.org/10.1039/d1dt02066h>.
- [99] Bailmare Deepa B., Sanjay J. Dhoble, and Abhay D. Deshmukh. 2021. "Metal Organic Frameworks and Their Derived Materials for Capacity Enhancement of Supercapacitors: Progress and Perspective." *Synthetic Metals*. Elsevier Ltd. 1-13 // <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116945>.
- [100] Ren Jincan, Yalan Huang, He Zhu, Binghao Zhang, Hekang Zhu, Shenghui Shen, Guoqiang Tan, et al. 2020. "Recent Progress on MOF-Derived Carbon Materials

- for Energy Storage.” *Carbon Energy*. Blackwell Publishing Inc. 176-202 // <https://doi.org/10.1002/cey2.44>.
- [101] Wang Kecheng, Yaping Li, Lin Hua Xie, Xiangyu Li, and Jian Rong Li. 2022. “Construction and Application of Base-Stable MOFs: A Critical Review.” *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry. 6417-6441 // <https://doi.org/10.1039/d1cs00891a>.
- [102] Lawson Harrison D, S Patrick Walton, Christina Chan, S Patrick Walton, and Harrison Lawson. n.d. “Metal-Organic Frameworks for Drug Delivery: A Design Perspective.” 1-69 // <https://orcid.org/0000-0002-0946-2354>.
- [103] Li Hao, Libo Li, Rui Biao Lin, Wei Zhou, Zhangjing Zhang, Shengchang Xiang, and Banglin Chen. 2019. “Porous Metal-Organic Frameworks for Gas Storage and Separation: Status and Challenges.” *EnergyChem*. Elsevier B.V. 1-39 // <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100006>.
- [104] Yap Min Hui, Kam Loon Fow, and George Zheng Chen. 2017. “Synthesis and Applications of MOF-Derived Porous Nanostructures.” *Green Energy and Environment*. KeAi Publishing Communications Ltd. 218-245 // <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.05.003>.
- [105] Liu Chunli, Yang Bai, Wenting Li, Feiyu Yang, Guangxun Zhang, and Huan Pang. 2022. “In Situ Growth of Three-Dimensional MXene/Metal–Organic Framework Composites for High-Performance Supercapacitors.” *Angewandte Chemie - International Edition* 61 (11). 1-5 // <https://doi.org/10.1002/anie.202116282>
- [106] Kang Yan Shang, Yi Lu, Kai Chen, Yue Zhao, Peng Wang, and Wei Yin Sun. 2019. “Metal–organic Frameworks with Catalytic Centers: From Synthesis to Catalytic Application.” *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. 262-280 // <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.009>.
- [107] Seo Youngho, Pragati A. Shinde, Sehong Park, and Seong Chan Jun. 2020. “Self-Assembled Bimetallic Cobalt–manganese Metal–organic Framework as a Highly Efficient, Robust Electrode for Asymmetric Supercapacitors.” *Electrochimica Acta* 335 (March). 1-9 // <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135327>.
- [108] Xu Fang, Nan Chen, Zhaoyang Fan, and Guoping Du. 2020. “Ni/Co-Based Metal Organic Frameworks Rapidly Synthesized in Ambient Environment for High Energy and Power Hybrid Supercapacitors.” *Applied Surface Science* 528 (October). 1-8 // <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146920>.
- [109] He Da, Yu Gao, Yucen Yao, Ling Wu, Jiang Zhang, Zheng Hong Huang, and Ming Xi Wang. 2020. “Asymmetric Supercapacitors Based on Hierarchically Nanoporous Carbon and ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> From a Single Biometallic Metal-Organic Frameworks (Zn/Co-MOF).” *Frontiers in Chemistry* 8 (September). 1-11 // <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00719>.



- 
- [110] Jiao Yang, Gang Chen, Dahong Chen, Jian Pei, and Yongyuan Hu. 2017. "Bimetal-Organic Framework Assisted Polymerization of Pyrrole Involving Air Oxidant to Prepare Composite Electrodes for Portable Energy Storage." *Journal of Materials Chemistry A* 5 (45): 23744–52 // <https://doi.org/10.1039/c7ta07464f>.