

## Porous monolithic carbon-nanocomposite electrodes based on carbonized wood/ MOF as a free-standing cathode for sediment microbial fuel cells

Anooshe Fazeli<sup>1</sup>, Mahdi Mashkour<sup>\*2</sup>, Hossein Yousefi<sup>3</sup>, Mehrdad Mashkour<sup>4</sup>

1. Ph.D. Student, Dept. of Wood Technology and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: [anushfazel3731@gmail.com](mailto:anushfazel3731@gmail.com)
2. Corresponding Author, Associate Prof., Dept. of Wood Technology and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: [mashkour@gau.ac.ir](mailto:mashkour@gau.ac.ir)
3. Associate Prof., Dept. of Wood Technology and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: [hyousefi@gau.ac.ir](mailto:hyousefi@gau.ac.ir)
4. Postdoc Researcher, Dept. of Wood Technology and Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. E-mail: [mehrdad.mashkour@ltu.se](mailto:mehrdad.mashkour@ltu.se)

### Article Info

#### Article type:

Full Length Research Paper

#### Article history:

Received: 11.19.2023

Revised: 12.08.2023

Accepted: 12.15.2023

#### Keywords:

Electrode,  
Energy storage,  
Metal-organic frameworks,  
Power density,  
Sediment microbial fuel cell

### ABSTRACT

**Background and Objectives:** Carbon materials bearing advantages such as chemical and thermal stability, electrical conductivity, high specific surface area, and high porosity are widely used in electrode materials. While wood-based carbon materials exhibit good capacitive behavior and offer increased charge storage capacity, their electrical conductivity is often insufficient for optimal performance as carbon electrodes. To enhance their conductivity, composite materials combining wood-based carbon with other conductive materials have been synthesized. In this study, we assessed the physicochemical and electrochemical properties of nanocomposite electrodes based on carbonized wood/Mn-MOF, which were prepared using the in-situ synthesis method. Additionally, we investigated the performance of these electrodes as cathodes in sediment microbial fuel cells. Furthermore, we compared their performance with that of control wood-based electrodes and commercially available carbon felt electrodes.

**Materials and Methods:** The sapwood blocks of *Platanus orientalis* were used as a lignocellulosic precursor and subjected to pyrolysis at a temperature of 700 °C. The heating rate was set at 5 °C min<sup>-1</sup>, and the pyrolysis process took place in an argon atmosphere with a constant flow of 100 mL/min and a retention time of 1 hour. Following pyrolysis, the carbonized wood samples were washed with distilled water and subsequently dried in an oven. To synthesize composite electrodes of CW/Mn-MOF, we employed manganese (II) acetate tetrahydrate and a 1,3,5-benzene tricarboxylic acid ligand. The resulting samples were washed with ethanol and dried once more in the oven. For secondary pyrolysis, the samples were subjected to a temperature of 900 °C for a duration of 2 h in an argon atmosphere, with a heating rate of 5 °C min<sup>-1</sup>.

**Results:** The findings revealed that the porous structure and its interconnected and direct channels were successfully maintained after wood pyrolysis. Moreover, the in-situ synthesis of Mn-MOF on carbonized wood was achieved. Raman spectra analysis indicated an increase in the degree of disorder in the structure of the prepared nanocomposite

---

electrodes compared to the control carbonized woods. Additionally, XRD patterns demonstrated the presence of both amorphous and graphitic carbon within the graphitic crystals of carbon. Furthermore, the carbon electrodes doped with Mn-MOF exhibited the lowest impedance and the highest maximum power density when compared to the control and carbon felt electrodes.

**Conclusion:** It was found that high-temperature carbonization leads to the graphitization of wood material, resulting in increased electrical conductivity. The doping of carbon electrodes and the fabrication of carbon-nanocomposite electrodes using carbonized wood/Mn-MOF significantly enhanced the electrochemical performance of the cathode in sediment microbial fuel cells. The combination of the pseudocapacitive behavior of Mn-MOF and the electrical double-layer capacitance behavior of the carbon material exhibited a synergistic effect, which ultimately improved the overall performance of the SMFC setup.

---

Cite this article: Fazeli, Anooshe, Mashkour, Mahdi, Yousefi, Hossein, Mashkour, Mehrdad. 2024. Porous monolithic carbon-nanocomposite electrodes based on carbonized wood/ MOF as a free-standing cathode for sediment microbial fuel cells. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 30 (4), 17-37.



© The Author(s).

DOI: 10.22069/JWFST.2024.21911.2045

Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

---

## الکترودهای کربنی-نانوکامپوزیتی مونولیتیک متخلخل بر پایه چوب کربنیزه/ چارچوب فلز-آلی به‌عنوان کاتد خودایستا برای پیل سوختی میکروبی رسوبی

انوشه فاضلی<sup>۱</sup>، مهدی مشکور<sup>۲\*</sup>، حسین یوسفی<sup>۳</sup>، مهرداد مشکور<sup>۴</sup>

۱. دانشجوی دکتری گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: [anushehfazeli3731@gmail.com](mailto:anushehfazeli3731@gmail.com)
۲. نویسنده مسئول، دانشیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: [mashkour@gu.ac.ir](mailto:mashkour@gu.ac.ir)
۳. دانشیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: [hyousefi@gu.ac.ir](mailto:hyousefi@gu.ac.ir)
۴. محقق پسادکتری، گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: [mehrdad.mashkour@ltu.se](mailto:mehrdad.mashkour@ltu.se)

اطلاعات مقاله	چکیده
<b>نوع مقاله:</b> مقاله کامل علمی- پژوهشی	<b>سابقه و هدف:</b> مواد کربنی با داشتن امتیازاتی چون ثبات شیمیایی و گرمایی، رسانایی الکتریکی، سطح ویژه و تخلخل زیاد در ساخت الکترودها بسیار متداول می‌باشند. مواد کربنی بر پایه چوب در دستگاه‌های ذخیره انرژی الکتروشیمیایی، عملکرد خازنی مناسبی داشته و سبب افزایش ذخیره بار می‌گردد؛ اما چوب رسانایی الکتریکی کافی به‌عنوان الکترودهای کربنی نداشته و به‌منظور تقویت عملکرد آن، کامپوزیت‌های مواد کربنی با سایر مواد رسانا سنتز شده‌اند. در این پژوهش خصوصیات فیزیکی-شیمیایی و الکتروشیمیایی الکترودهای کربنی نانوکامپوزیتی مشتق شده از چوب واجد ذرات چارچوب فلز-آلی منگنز (Mn-MOF) سنتز شده به روش درجا و کارایی این الکترودها به‌عنوان کاتد در پیل سوختی میکروبی رسوبی بررسی و با عملکرد الکترودهای چوب پیرولیز شده شاهد و نمد کربنی تجاری مقایسه شد.
<b>تاریخ دریافت:</b> ۱۴۰۲/۰۸/۲۸	
<b>تاریخ ویرایش:</b> ۱۴۰۲/۰۹/۱۷	
<b>تاریخ پذیرش:</b> ۱۴۰۲/۰۹/۲۴	
<b>واژه‌های کلیدی:</b> الکترودها، پیل سوختی میکروبی رسوبی، چارچوب‌های فلز-آلی، چگالی توان، ذخیره انرژی	<b>مواد و روش‌ها:</b> قطعه‌هایی از برون‌چوب چنار خاوری ( <i>Platanus orientalis</i> ) به‌عنوان ماده اولیه لیگنوسولوزی در دمای ۷۰۰ °C و نرخ گرمایش ۵ °C min <sup>-1</sup> در کوره تحت اتمسفر گاز بی‌اثر آرگون با دبی جریان ۱۰۰ mLmin <sup>-1</sup> و زمان ماند ۱ ساعت پیرولیز شد. پس از پیرولیز، نمونه‌های چوب کربنیزه با آب مقطر شست‌وشو و در آن خشک شدند. به‌منظور سنتز درجای Mn-MOF و ساخت الکترودهای کامپوزیتی CW/ Mn-MOF از منگنز (II) استات چهارآبه و لیگاند ۵،۳،۱- بنزن‌تری‌کربوکسیلیک‌اسید استفاده شد. در پایان، نمونه‌ها با اتانول شسته و در

---

آون خشک شدند. پیرولیز ثانویه با نرخ گرمایش  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  تا دمای  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  و زمان ماند ۲ ساعت در جریان دائمی گاز آرگون انجام شد.

**یافته‌ها:** نتایج این پژوهش نشان داد پس از پیرولیز، از نظر ریخت‌شناسی ساختار متخلخل و کانال‌های به‌هم‌پیوسته و مستقیم چوب حفظ شد. علاوه بر آن سنتز درجای Mn-MOF روی بستر چوب کربنیزه موفقیت‌آمیز بود. نتایج طیف‌سنجی رامان، افزایش میزان بی‌نظمی و ناجوراتمی در ساختار الکترودهای نانوکامپوزیتی تهیه‌شده را در مقایسه با نمونه چوب پیرولیز شده شاهد نشان داد. الگوهای پراش پرتوی ایکس دلالت بر حضور ساختار کربن آمورف و گرافیتی در الکترودهای تهیه‌شده داشت. علاوه بر آن، الکترودهای کربنی دوپه شده با چارچوب‌های فلز-آلی منگنز در مقایسه با الکترودهای شاهد و نم‌د کربنی، کم‌ترین امپدانس و بیش‌ترین چگالی توان را نشان داد.

**نتیجه‌گیری:** بر طبق نتایج، کربنیزاسیون در دمای بالا، سبب گرافیتی شدن ماده چوبی و رسانایی الکتریکی آن می‌شود. دوپه کردن الکترودهای کربنی و ساخت الکتروود کربنی کامپوزیتی مبتنی بر چوب پیرولیز شده حاوی چارچوب فلز-آلی منگنز موجب تقویت عملکرد الکتروشیمیایی کاتد در پیل سوختی میکروبی رسوبی گردید. اثر هم‌افزایی حاصل از رفتار شبه‌خازنی چارچوب فلز-آلی منگنز به همراه رفتار خازنی دولایه کربن، موجب بهبود عملکرد کلی پیل گردید.

---

استناد: فاضلی، انوشه، مشکور، مهدی، یوسفی، حسین، مشکور، مهرداد (۱۴۰۲). الکترودهای کربنی-نانوکامپوزیتی مونولیتیک متخلخل بر پایه چوب کربنیزه/ چارچوب فلز-آلی به‌عنوان کاتد خودایستا برای پیل سوختی میکروبی رسوبی. نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل، ۳۰ (۴)، ۳۷-۱۷.

DOI: 10.22069/JWFST.2024.21911.2045



© نویسندگان.

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

---

## مقدمه

فناوری‌های ذخیره انرژی الکتروشیمیایی، نقش مهمی در تأمین نیاز فزاینده به انرژی در جوامع امروزی داشته و وابستگی به سوخت‌های فسیلی را کاهش می‌دهد. امروزه ابزارهایی مانند پیل‌های سوختی میکروبی، باتری‌ها و خازن‌های الکتروشیمیایی، در میان فناوری‌های مختلف ذخیره انرژی الکتروشیمیایی کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده‌اند (۱). پیل‌های سوختی میکروبی رسوبی، پیکربندی ساده و بدون غشا از پیل سوختی میکروبی می‌باشد. این نوع پیل در تولید توان پیوسته برای حسگرهای دما و غلظت اکسیژن محلول در آب دریاها، مطالعات نظامی و پایش محیط‌زیست کاربرد دارد. در پیل‌های سوختی میکروبی، انرژی شیمیایی نهفته در ضایعات آلی از طریق متابولیسم باکتری‌های الکترون‌زا به الکتروسیسته تبدیل می‌شود (۲، ۳، ۴). در واقع، در این پیل‌ها پاک‌سازی رسوبات آلوده و تولید الکتروسیسته به‌صورت هم‌زمان انجام می‌شود. این پیل‌ها امتیازات بسیاری مانند کارایی زیاد در تبدیل مواد آلی به جریان الکتریکی، تولید الکتروسیسته در دمای کم، فرآیند ساخت ساده، قابلیت به‌کارگیری منابع سوختی ارزان و سمیت کم را دارند (۵). در این پیل‌ها آند در رسوب بی‌هوازی و کاتد در آب غنی از اکسیژن قرار می‌گیرد (۶، ۷). سطح الکتروده، سینتیک میکروبی، پیکربندی راکتور و میکروارگانیسم‌های الکترون‌زا، نقش مهمی در کنترل فرآیندهای پیل دارد. در سال‌های گذشته، پیشرفت‌هایی در توسعه مواد نوین برای الکترودها، انواع زیرآیندها و فرآیندهای الکترونی برای تقویت انتقال الکترون در سطح مشترک صورت گرفته است (۳). الکترودها از اجزای اصلی تشکیل‌دهنده پیل سوختی میکروبی رسوبی هستند. انتخاب ماده الکترودی بسیار دارای اهمیت است؛ زیرا الکترودها، پذیرنده یا گیرنده الکترون بوده

و بر واکنش‌های پیل اثرگذار هستند؛ بنابراین، ماده الکترودی باید رسانایی الکتریکی بالا، سطح ویژه و تخلخل زیاد داشته و همچنین مقرون‌به‌صرفه و زیست‌سازگار باشد (۸). مواد مختلف الکترودها، در خواص فیزیکی و شیمیایی مانند سطح ویژه، رسانایی الکتریکی و پایداری شیمیایی، تفاوت دارند؛ بنابراین بر اتصال میکروبی، انتقال الکترون و نرخ واکنش‌های سطحی آثار متفاوت خواهند داشت (۹، ۱۰). مواد کربنی به شکل فراگیر در ساخت الکترودهای پیل سوختی میکروبی به‌کاررفته است (۱۱، ۱۲). مواد کربنی مونولیتیک بر پایه چوب امتیازات بسیاری مانند یکپارچگی ساختاری بالا، تخلخل زیاد و پیوسته، فراوانی و زیست‌تخریب‌پذیری را دارند. این مواد، کانال‌های جهت‌یافته در مقیاس‌های چندگانه و جایگاه‌های فعال بسیار برای مواد فعال دارند و مناسب انتقال سریع الکترولیت می‌باشند. گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل و کربوکسیل نقش مهمی در پیوند مواد فعال به چوب ایفا می‌کنند (۱۳). چوب کربنیزه علی‌رغم امتیازات بسیاری که دارد، عملکرد الکتروشیمیایی محدودی نشان می‌دهد؛ زیرا رسانایی الکتریکی اندک و ماهیت غیرفارادایک دارد. این مشکلات لزوم ساخت کامپوزیت‌های کربنی بر پایه چوب را با مشارکت دیگر مواد دارای فعالیت الکتروشیمیایی مانند فلزات واسطه و پلیمرهای رسانا محرز می‌کند (۱۴). یکپارچه کردن کربن چوبی با چارچوب‌های فلز-آلی نانوساختار، روشی برای ساخت کامپوزیت‌های عملگر با خواص مطلوب می‌باشد (۱۵). چارچوب‌های فلز-آلی گروهی جدید از مواد متخلخل هیبریدی هستند که به نام پلیمرهای کوئوردیناسیون بلورین متخلخل شناخته می‌شوند. این مواد از خودآرایی خوشه‌های فلزات واسطه و مولکول‌های آلی پیونددهنده- لیگاندها- تشکیل می‌شوند و ساختارهایی یک، دو و سه بعدی تشکیل

پیدا کرده و در پی آن، شمار زیادی حفره (حامل بار مثبت) تشکیل می‌شود. تحرک الکترون‌ها و وجود حفره‌ها به‌نوبه خود سبب تقویت رسانایی می‌شود (۲۲، ۲۳). از سوی دیگر، در اثر دوپه کردن با چارچوب‌های فلز-آلی، رسانایی الکتریکی افزایش خواهد یافت. در چارچوب‌های فلز-آلی سازوکار غالب رسانایی، جهش الکترونی است؛ به این صورت که حرکت الکترون‌ها از طریق واکنش‌های تعاملی بین مراکز ردوکس انجام می‌شود (۲۴، ۲۵). در سازوکار جهش الکترونی ردوکس، بار الکتریکی بین جایگاه‌های غیرپیوندی و مجزایی که حاملان بار مستقر شده‌اند، انتقال می‌یابد (۲۶). منگنز، عنصری فراوان با کم‌ترین اثر منفی بر محیط‌زیست می‌باشد. تغییرات برگشت‌پذیر والانس کاتیون‌های منگنز نقش به‌سزایی در فرآیندهای الکتروشیمیایی دارد (۲۷). اخیراً چارچوب‌های فلز-آلی در پیل‌های سوختی و طیف‌گسترده‌ای از ابزارهای ذخیره انرژی الکتروشیمیایی به‌کاررفته و در دو دهه اخیر توجه بسیاری از پژوهش‌گران را به خود معطوف کرده است (۲۸، ۲۹، ۳۰). برای مثال، تیان و همکاران (۲۰۲۱) با فسفات‌ها کردن چارچوب‌های فلز-آلی روی چوب بالزای کربنیزه، الکتروود کربنی تهیه کردند. به این منظور، آن‌ها ابتدا چوب بالزا را در دماهای  $500^{\circ}\text{C}$  و  $1000^{\circ}\text{C}$  کربنیزه کرده و پس‌از آن، با استفاده از نیکل کلرید شش‌آبه، ترفتالیک اسید، کبالت کلرید شش‌آبه و دی‌متیل‌فرمامید، چارچوب فلز-آلی کبالت نیکل روی ماده کربنی، رشد درجا داده شد. کامپوزیت به‌دست‌آمده، ظرفیت  $230\text{Fcm}^{-2}$  را در جریان  $5\text{mAcm}^{-2}$  نشان داد که از مقادیر محاسبه‌شده برای چوب کربنیزه بیش‌تر بود. هم‌چنین این الکتروود عملکرد چرخه‌ای و ماندگاری ظرفیت خوبی نشان داد (۱۴). در پژوهشی دیگر، ژانگ و همکاران (۲۰۲۳) با استفاده از کامپوزیت چوب بالزا/ چارچوب‌های

می‌دهند (۱۶). کریستال‌های چارچوب فلز-آلی، به‌صورت لایه‌هایی متخلخل روی زیرآیندهای عملگرا، ایاف طبیعی و مصنوعی، ذرات غیرآلی درشت و نانورق‌ها به روش‌هایی مانند سنتز لایه‌به‌لایه، اسپری و رشد درجا قرار می‌گیرد (۱۷). علاوه‌بر آن، چارچوب فلز-آلی امکان ورود ناجوراتم‌های<sup>۱</sup> موجود در لیگاندها را فراهم می‌کند. ناجوراتم‌ها ساختار الکترونیک و تخلخل الکترودها را تنظیم کرده و انتظار می‌رود که خواص ساختاری اولیه زیرآیند چوبی را به شکل بیشینه به کار بسته و بین فلزات و کربن ارتباط مؤثر برقرار کند (۱۵). چارچوب‌های فلز-آلی با داشتن امتیازاتی چون ساختار تخلخل‌قابل تنظیم و جایگاه‌های فعال فراوان، قابلیت ترکیب با مواد لیگنوسلولزی را دارند. چارچوب‌ها روی دیواره داخلی کانال‌های چوبی بارگذاری می‌شوند. گروه‌های عاملی و یون‌های فلزی چارچوب‌های فلز-آلی با گروه‌های عاملی چوب مانند هیدروکسیل، کربوکسیل، کربونیل و غیره توسط استریفیکاسیون، کاپلمریزاسیون، اتریفیکاسیون یا پیوندهای هیدروژنی ترکیب می‌شوند. این گروه‌های عاملی، به‌عنوان جایگاه فعال برای هسته‌گذاری توزیع شده و رشد کریستال‌های چارچوب عمل می‌کنند و کامپوزیت‌های چارچوب فلز-آلی/ چوب را تشکیل می‌دهند (۱۸، ۱۹). در ساختار چوب کربنیزه پیوندهای پای-مزدوج<sup>۲</sup> فراوان است و این پیوندها حرکت الکترون‌ها را تسهیل می‌کنند (۲۰). به‌هنگام فرایند کربنیزاسیون، رشد هم‌زمان ساختارهای کربنی رسانا و همکشیدگی ساختار مونولیتیک کربن با افزایش دما، فاصله بین اجزای ساختار کربنی حاصل را کاهش داده و در این حالت، جهش الکترونی<sup>۳</sup> به‌آسانی رخ می‌دهد (۲۱). در اثر کربنیزاسیون، الکترون‌های پای قابلیت جهش

- 1- Heteroatom
- 2-  $\pi$ -conjugated bonds
- 3- Electron-hopping

پیش از برش و تبدیل ثانویه، رطوبت این مقطوعات چوبی در هوای آزاد به محدوده رطوبت تعادل ۱۲٪ برسد. سپس این مقطوعات چوبی به ابعاد ۳۰×۳۰×۵ mm برش داده شدند، به گونه‌ای که سطح بزرگ مقطوعات، سطح مقطع عرضی آن‌ها باشد. نمونه‌های چوبی سپس به مدت ۲۴ ساعت در آن  $2 \pm 103^\circ\text{C}$  خشک و وزن و ابعاد همه نمونه‌ها با استفاده از ترازوی دیجیتال و کولیس مشخص شد. فرآیند پیرولیز با استفاده از کوره الکتریکی تیوبی (Azar furnace TF5/25-1250) انجام شد. برای این منظور، پس از قرار دادن نمونه‌ها درون کوره و بستن در آن، پیش از آغاز گرمایش، برای مدت ۴۰ دقیقه، گاز آرگون با میزان جریان  $160 \text{ mLmin}^{-1}$  درون محفظه کوره وارد شد تا از حذف کامل اکسیژن اطمینان حاصل شود؛ پس از آن فرآیند گرمایش با نرخ  $5^\circ\text{Cmin}^{-1}$  تا رسیدن به دمای بیشینه  $700^\circ\text{C}$  آغاز شد و اجازه داده شد نمونه‌ها به مدت یک ساعت در دمای بیشینه باقی بمانند. در طول فرآیند پیرولیز از جریان دائمی گاز آرگون (خلوص ۹۹/۹۹٪) با شدت جریان  $100 \text{ mLmin}^{-1}$  استفاده شد. در پایان زمان پیرولیز، کوره خاموش و ضمن حفظ گاز آرگون اجازه داده شد تا نمونه‌ها درون کوره خنک شوند. الکترودهای کربنی تهیه شده مجدداً وزن‌سنجی و تعیین ابعاد شدند. الکترودها پیش از استفاده، با آب مقطر شست‌وشو و در آن  $60^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند.

تهیه الکترودهای کربنی-نانوکامپوزیتی Mn-دوپه بر پایه چوب کربنیزه / چارچوب فلز-آلی: به منظور سنتز درجای ذرات Mn-MOF بر روی الکترودهای کربنی از پیش آماده شده از نمک فلز منگنز بهره گرفته شد. ۰/۱۵ گرم استات منگنز (II) چهارآبه با ۵۰ mL آب یون‌زدوده مخلوط و الکترودهای کربنی تهیه شده

ایمیدازولات زئولیتیک -۶۷ (ZIF-67) الکترودهای کربنی تهیه کرده و در ابرخازن به کار بردند. چارچوب‌های ایمیدازولات زئولیتیک، تعداد جایگاه‌های ذخیره یون و تخلخل مواد کربنی را افزایش می‌دهد و از سوی دیگر کبالت، رسانایی الکتریکی ماده کربنی را هنگام کربنیزاسیون افزایش می‌دهد. بر طبق یافته‌های آنان، ظرفیت ویژه چوب کربنیزه/ زیف-۶۷ به میزان  $5 \text{ mWcm}^{-2}$  و چگالی توان به میزان  $5155 \text{ mFcm}^{-2}$  به دست آمد. ساختار متخلخل، انحنای کم و میزان زیاد نیتروژن دوپه شده، به افزایش عملکرد الکترودها و افزایش قابلیت ذخیره یون‌های الکترولیت کمک می‌کند (۱۳). در پژوهش حاضر، کامپوزیت چوب چنار کربنیزه و چارچوب فلز-آلی منگنز به روش سنتز درجا و سپس پیرولیز ثانویه تهیه و عملکرد الکتروشیمیایی آن به عنوان کاتد پیل سوختی میکروبی رسوبی بررسی شد.

### مواد و روش‌ها

مواد اولیه: مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش شامل استات منگنز (II) چهارآبه  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  ساخت شرکت راس (Roth) آلمان (خلوص ۹۹٪)، اتانول ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) از شرکت شارلو (Scharlau) اسپانیا (خلوص ۹۹/۹٪) و ۱،۳،۵- بنزن‌تری‌کربوکسیلیک‌اسید  $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3]$  بود. همه مواد شیمیایی تهیه شده، بدون خالص‌سازی اضافی استفاده شدند.

ساخت الکترودهای کربنی مشتق شده از چوب: روش سنتز کامپوزیت‌های کربنی در این پژوهش با اندکی تغییرات مبتنی بر روش گزارش شده توسط تیان و همکاران (۲۰۲۱) بود (۱۴). به این منظور، ابتدا از برون‌چوب چنار خاوری (*Platanus orientalis*) بلوک‌هایی تهیه شد. به مدت ۳ هفته زمان داده شد تا

در گام پیشین، داخل محلول غوطه‌ور شدند. به‌منظور نفوذ بهتر محلول به داخل نمونه‌ها از تیمار حمام فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه استفاده شد. پس‌از آن ۰/۰۵ گرم ۵.۳،۱- بنزن‌تری‌کربوکسیلیک‌اسید (BTC) به‌عنوان لیگاند با ۵۰ mL اتانول خالص به‌وسیله همزن مغناطیسی مخلوط و سپس این ترکیب به بشر حاوی الکترودهای غوطه‌ور در نمک منگنز اضافه شد و برای ۱۰ دقیقه دیگر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. رنگ محلول به‌سرعت از شفاف به کدر تغییر کرد که نشان‌دهنده سنتز موفق ذرات Mn-MOF بود. در پایان، نمونه الکترودهای کربنی- حاوی Mn-MOF تهیه‌شده در اتانول شسته و در آن ۶۰°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. سپس پیرولیز ثانویه تا دمای بیشینه ۹۰۰°C، با نرخ گرمایش ۵°C min<sup>-1</sup> و زمان ماند ۲ ساعت در دمای بیشینه، تحت اتمسفر آرگون بر روی نمونه الکترودها اعمال شد که منتج به ساخت الکترودهای کربنی-نانوکامپوزیتی Mn-دوپه (CW/ Mn-MOF) نهایی شد. به‌منظور مقایسه، از نمونه الکترودهای کربنی مبتنی بر چوب، تهیه‌شده طی دو مرحله پیرولیز در دماهای ۷۰۰°C و ۹۰۰°C (CW) و نمک کربنی (CF) در این پژوهش استفاده شد.

$$TS = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \times 100 \quad (2)$$

همکشیدگی حجمی (VS) با استفاده از رابطه ۳ محاسبه شد. در این رابطه، V<sub>1</sub> حجم اولیه و V<sub>2</sub> حجم ثانویه الکتروود را نشان می‌دهد.

$$VS = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100 \quad (3)$$

بازده کربن (CY) با استفاده از رابطه ۴ محاسبه شد. بر طبق آن، M<sub>2</sub> جرم ثانویه و M<sub>1</sub> جرم اولیه الکتروود می‌باشد.

$$CY = \frac{M_2}{M_1} \times 100 \quad (4)$$

تخلخل الکتروود (P) با استفاده از رابطه ۵ محاسبه شد. در رابطه زیر، D دانسیته الکتروود کربنی را نشان می‌دهد.

$$P = \frac{1 - D}{1.8} \quad (5)$$

از نمونه اولیه چوب چنار، مقاطع عرضی با ضخامت ۲۲ μm تهیه و پس از رنگبری و رنگ‌آمیزی نمونه‌ها، مطالعه آناتومیک آنها با استفاده از میکروسکوپ نوری (Olympus Optical Co., Ltd.) ساخت کشور ژاپن انجام شد. به‌منظور مطالعه ریخت‌شناسی الکترودهای کربنی ساخته‌شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM) مدل MIRA3 ساخت جمهوری چک استفاده شد. قبل از انجام آزمون، همه نمونه‌ها با طلا پوشش‌دهی شد. طیف‌سنجی رامان با استفاده از میکروسکوپ رامان کانفوکال مدل TakRam N1-541 ساخت ایران و در طول موج ۵۳۲ nm انجام شد. مطالعه پراش پرتوی

در گام پیشین، داخل محلول غوطه‌ور شدند. به‌منظور نفوذ بهتر محلول به داخل نمونه‌ها از تیمار حمام فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه استفاده شد. پس‌از آن ۰/۰۵ گرم ۵.۳،۱- بنزن‌تری‌کربوکسیلیک‌اسید (BTC) به‌عنوان لیگاند با ۵۰ mL اتانول خالص به‌وسیله همزن مغناطیسی مخلوط و سپس این ترکیب به بشر حاوی الکترودهای غوطه‌ور در نمک منگنز اضافه شد و برای ۱۰ دقیقه دیگر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. رنگ محلول به‌سرعت از شفاف به کدر تغییر کرد که نشان‌دهنده سنتز موفق ذرات Mn-MOF بود. در پایان، نمونه الکترودهای کربنی- حاوی Mn-MOF تهیه‌شده در اتانول شسته و در آن ۶۰°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. سپس پیرولیز ثانویه تا دمای بیشینه ۹۰۰°C، با نرخ گرمایش ۵°C min<sup>-1</sup> و زمان ماند ۲ ساعت در دمای بیشینه، تحت اتمسفر آرگون بر روی نمونه الکترودها اعمال شد که منتج به ساخت الکترودهای کربنی-نانوکامپوزیتی Mn-دوپه (CW/ Mn-MOF) نهایی شد. به‌منظور مقایسه، از نمونه الکترودهای کربنی مبتنی بر چوب، تهیه‌شده طی دو مرحله پیرولیز در دماهای ۷۰۰°C و ۹۰۰°C (CW) و نمک کربنی (CF) در این پژوهش استفاده شد.

$$D = \frac{M}{V} \quad (1)$$

در رابطه بالا، M جرم، V حجم و D دانسیته الکتروود کربنی را نشان می‌دهد. همکشیدگی ضخامت (TS) نمونه‌ها با رابطه ۲ محاسبه شد؛ که در آن، T<sub>1</sub>



(RADstat 1000, Kianshar Danesh Co., Iran) انجام شد. برای انجام طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، بازه فرکانس از ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz و در دامنه ۱۰ mV و در حالت سه الکترودی در نظر گرفته شد. الکتروُد مرجع، الکتروُد کاری و الکتروُد کمکی به ترتیب نقره/ نقره کلرید، چوب‌های کربنیزه (کاتدها) و آند در نظر گرفته شد. ولتامتری روبشی خطی (LSV) در پیل سوختی میکروبی رسوبی در حالت دو الکتروودی (از ولتاژ پیل تا ۵ mV) انجام شد. چگالی توان با رابطه ۶ تعیین شد (۳۴):

$$P = V_{sc} \times I \quad (6)$$

در رابطه بالا،  $V_{sc}$  ولتاژ مدار بسته سلول و  $I$  چگالی جریان را نشان می‌دهد. از آن‌جا که مساحت الکترودهای آند و کاتد، بر جریان و توان تولید شده اثر می‌گذارد، جریان و توان تولید شده، نرمالیزه گردید و چگالی جریان و چگالی توان محاسبه شد.

### نتایج و بحث

**مشخصه‌یابی کاتدها:** بر طبق نتایج، دانسیته چوب‌های اولیه به میزان  $0.7 \text{ g cm}^{-3}$  به دست آمد. مطابق با جدول ۱، تخلخل در کامپوزیت CW/ Mn-MOF بیش‌تر از CW بود. از آن‌جا که تخلخل با دانسیته رابطه وارونه دارد (۳۵، ۳۶). دانسیته نمونه CW نسبت به کامپوزیت CW/ Mn-MOF به میزان بیش‌تری مشاهده شد. هم‌چنین با رسوب‌دهی نانوذرات چارچوب فلز-آلی منگنز درون بستر کربنی، سطح ویژه کامپوزیت CW/ Mn-MOF افزایش می‌یابد؛ این پدیده به علت بالا بودن سطح ویژه چارچوب‌های فلز-آلی می‌باشد (۳۷). از سوی دیگر، هم‌کشیدگی ضخامت و هم‌کشیدگی حجمی در نمونه‌های CW،

ایکس (XRD) با دستگاه D8-Advance Bruker ساخت کشور آلمان و بر روی نمونه‌های الکترودهای کربنی پودر شده، در بازه دوتای  $5^\circ$  تا  $70^\circ$ ، گام  $0.02^\circ$  و نرخ رویش  $5 \text{ o min}^{-1}$  صورت گرفت. از روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) و دستگاه طیف‌سنج (Avatar 360 Thermo Nicolet Co., USA) به‌منظور آنالیز نوع پیوندهای شیمیایی در ساختار الکترودهای کربنی استفاده شد. برای انجام این آزمون ابتدا نمونه‌های کربنیزه با استفاده از هاون آزمایشگاهی به پودر تبدیل و قرص‌های کوچکی از نمونه و پتاسیم‌برمید (KBr) آماده شد. این آزمون در عدد موجی بین  $4000\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$  و با قدرت تفکیک  $4 \text{ cm}^{-1}$  و ۶ اسکن بر دقیقه انجام شد.

**طراحی، ساخت و راه‌اندازی پیل سوختی میکروبی رسوبی:** پیل سوختی میکروبی رسوبی به‌صورت ناپیوسته راه‌اندازی شد. ابتدا چوب‌های کربنیزه به‌منظور یکسان شدن ابعاد، سنباده‌زنی شد. چوب‌های کربنیزه و نمک کربنی در نقش کاتدهای شیمیایی به کار رفت. از چوب صنوبر کربنیزه در نقش آند استفاده شد. به‌منظور ساخت الکتروُد، از توری فولاد ضدزنگ ۳۱۶ به‌عنوان جمع‌کننده‌های جریان استفاده شد. رسوبات موردنظر از آبگیر باغ بوتانیک جنگل آموزشی-پژوهشی دکتر بهرام‌نیا (شصت‌کلاته، گرگان، ایران) جمع‌آوری شد. نمونه‌برداری از رسوبات در عمق ۱۵ cm انجام شد و برای جلوگیری از تماس آن با اکسیژن هوا در ظرفی بسته نگاه‌داری شد. رسوبات با همزن مکانیکی و در ظرفی بسته، هم‌گن‌سازی شد. آند به‌صورت افقی داخل رسوبات قرار داده شد. همه الکترودهای کاتد با استفاده از گیره، در بالای رسوبات و نزدیک سطح آب تثبیت شدند.

**اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی:** ارزیابی‌های الکتروشیمیایی با دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات

همکاران (۲۰۲۳)، چارچوب‌های فلز-آلی هنگام کربنیزاسیون به صورت چشمگیری همکشیدگی مواد چوبی را کاهش و سطح ویژه را افزایش می‌دهد (۴۱). علاوه بر آن، گبھی و همکاران (۲۰۲۰) بیان نمودند که همکشیدگی دیواره سلولی هنگام کربنیزاسیون، موجب افزایش دانسیته کربن می‌گردد (۳۱).

بیش‌تر از نمونه‌های CW/ Mn-MOF و بازده کربن در نمونه CW کم‌تر از نمونه‌های CW/ Mn-MOF بود؛ این امر می‌تواند ناشی از نبود هرگونه ماده سنتز شده در نمونه‌های CW و در نتیجه، تغییرات و اضمحلال ساختاری دیواره سلولی هنگام پیرولیز باشد (۳۸). علاوه بر آن، همکشیدگی با بازده کربن ارتباط وارونه دارد (۳۹، ۴۰). بر طبق یافته‌های ونگ و

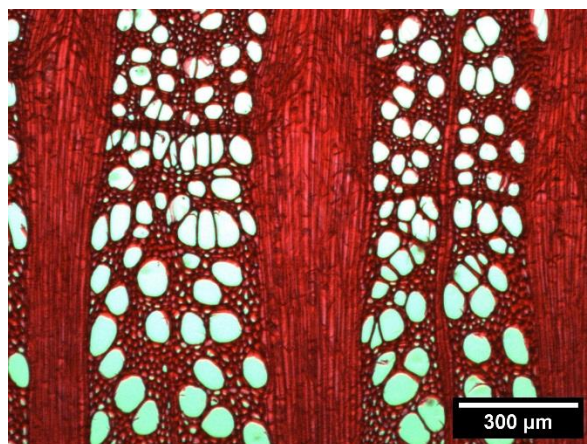
جدول ۱- خواص فیزیکی نمونه‌های کربنیزه.

Table 1. Physical properties of the carbonized samples.

تخلخل Porosity	بازده کربن Carbon yield (%)	همکشیدگی حجمی Volumetric shrinkage (%)	همکشیدگی ضخامت Thickness shrinkage (%)	دانسیته چوب کربنیزه CW bulk density (g cm <sup>-3</sup> )	نمونه‌ها Samples
0.73 (0.017)	6.09 (0.657)	7.09 (0.673)	2.30 (0.464)	0.49 (0.008)	چوب کربنیزه CW
0.76 (0.037)	7.96 (1.233)	7.06 (0.625)	1.57 (0.446)	0.44 (0.015)	چوب کربنیزه/چارچوب فلز-آلی منگنز CW/ Mn-MOF

تابستانه و نیز حضور اشعه‌های با پهنای متوسط تا بسیار پهن (پارانیشیم شعاعی) درون بافت چوب کاملاً مشهود است (۴۲).

شکل ۱ تصویر میکروسکوپ نوری از مقطع عرضی نمونه چوب چنار خاوری استفاده شده در این پژوهش را نشان می‌دهد. تفاوت قطر الیاف، عناصر آوندی، ضخامت دیواره در چوب بهاره و چوب

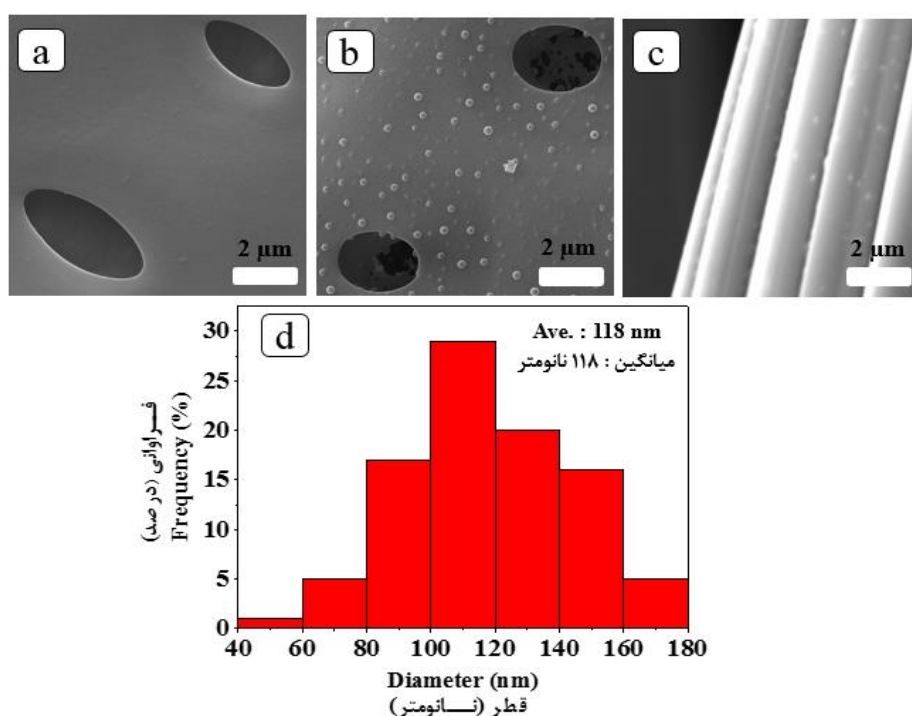


شکل ۱- تصویر میکروسکوپ نوری از مقطع عرضی نمونه‌های چنار قبل از پیرولیز.

Figure 1. Light microscopy image of the transverse section of platanus wood samples before pyrolysis.

بنابراین در بهبود عملکرد الکتروشیمیایی الکترودها نقش دارند. همان‌طور که در شکل ۲b مشخص است، سنتز در جای چارچوب فلز-آلی منگنز بر بستر کربنی به صورت موفقیت‌آمیز صورت گرفته است (۴۵، ۴۶). همان‌طور که در نمودار توزیع اندازه ذرات سنتز شده مشخص است، ذراتی که در بازه ۱۰۰-۱۲۰ nm بودند، بیش‌ترین فراوانی را به خود اختصاص داده‌اند (شکل ۲d).

در شکل ۲ میکروگراف‌های FE-SEM به دست آمده از الکترودهای کربنی ساخته شده، حفظ ساختار متخلخل و سلسله‌مراتبی چوب اولیه را به صورت کاملاً واضح نشان می‌دهد (۴۳، ۴۴). حفظ ساختار سلسله‌مراتبی متخلخل چوب پس از فرآیند پیرولیز برای فراهم کردن جایگاه‌های فعال الکتریکی و افزایش کارایی الکترودهای هدف ضروری است. این تخلخل‌ها انتقال یون و الکترولیت را افزایش می‌دهند؛



شکل ۲- میکروگراف‌های FE-SEM از نمونه‌های (a) CW، (b) CW/Mn-MOF، (c) CF و (d) توزیع اندازه ذرات سنتز شده.  
Figure 2. FE-SEM micrograph of a) CW, b) CW/Mn-MOF, c) CF and d) particle size distribution of MOF.

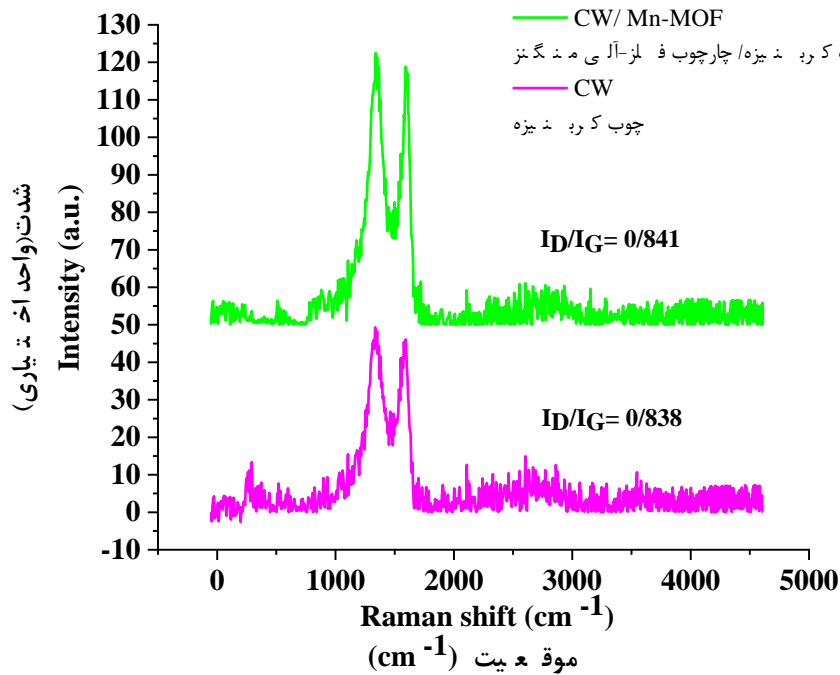
نامنظم یا جایگاه‌های نقص در هیبریدزاسیون‌های  $sp^3$  و  $sp^2$  ساختارهای منظم کربنی در هیبریدزاسیون‌های  $sp^2$  می‌باشد (۴۹). وجود ساختارهای گرافیتی با آزمون پراش پرتوی ایکس نیز تصدیق شد. بر طبق یافته‌های وو و همکاران (۲۰۱۸)، نوار D به ارتعاشات کربنی روی صفحه لبه<sup>۱</sup> مربوط است؛ در صورتی که نوار G به ارتعاش کششی کربن در صفحه بنیان<sup>۲</sup>

طیف‌سنجی رامان اطلاعات مفیدی درباره مقدار نقص‌ها، ساختارهای منظم، ماهیت گرافیتی و مقاومت الکتریکی مواد کربنی به دست می‌دهد (۴۷، ۴۸). همان‌طور که در شکل ۳ مشخص است، طیف رامان در نمونه‌های CW دو نوار مشخص در حدود  $1340 \text{ cm}^{-1}$  (قله D) و  $1593 \text{ cm}^{-1}$  (قله G) و در کامپوزیت CW/Mn-MOF دو نوار در حدود  $1335 \text{ cm}^{-1}$  (قله D) و  $1593 \text{ cm}^{-1}$  (قله G) نشان داد. نوار D و نوار G به ترتیب نشان‌دهنده کربن

1- Edge-plane  
2- Basal-plane

(۵۲). دوپه کردن و ورود ناجوراتم‌ها به شبکه کربنی موجب افزایش رسانایی الکتریکی مواد کربنی می‌گردد (۵۳). این نتایج با پژوهش‌های ژانگ و همکاران (۲۰۲۲) همخوانی داشت (۵۴).

مربوط است (۵۰). نسبت شدت نوار D به  $I_D/I_G$  برای ارزیابی میزان بی‌نظمی ساختاری به کار می‌رود (۵۱). شاخص  $I_D/I_G$  در نمونه‌های CW و کامپوزیت CW/Mn-MOF به ترتیب ۰/۸۳۸ و ۰/۸۴۱ محاسبه شد که نشان‌دهنده حضور دامنه‌های گرافیتی می‌باشد

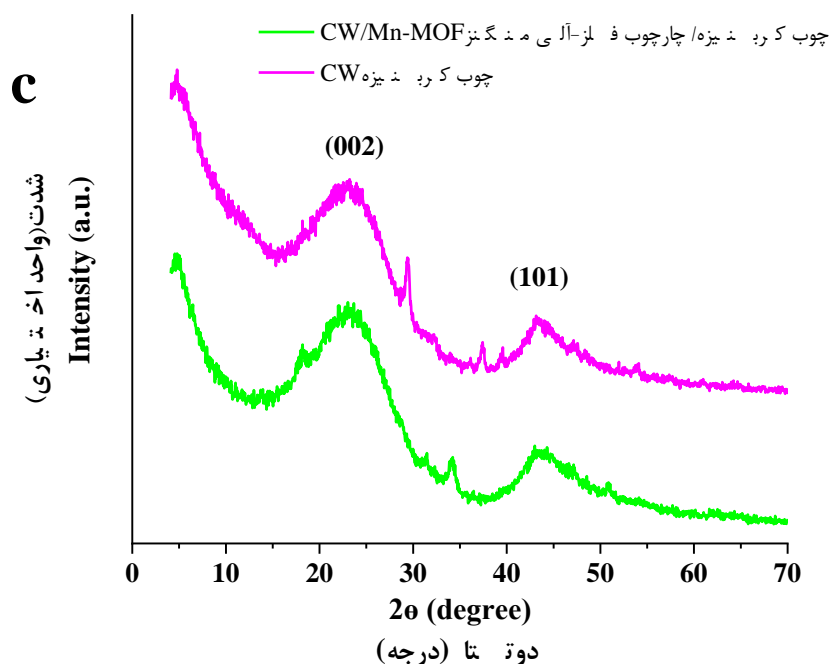


شکل ۳- طیف‌های رامان نمونه‌های CW/Mn-MOF و CW.

Figure 3. Raman spectra of CW و CW/Mn-MOF.

یکسانی داشت. دو قله افتراقی گسترده در زوایای دوتای  $23^\circ$  و  $43^\circ$  مشاهده شد (۱۹). این زاویه‌ها به ترتیب مربوط به صفحات کربنی گرافیتی با اندیس میلرهای [۰۰۲] و [۱۰۱] است (۱۴، ۴۸).

آنالیز پراش پرتوی ایکس، ابزاری کارآمد برای ارزیابی ساختارهای بلورین و بی‌شکل مواد مختلف می‌باشد (۱۷، ۵۵). همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، الگوهای پراش در نمونه‌ها روند تقریباً

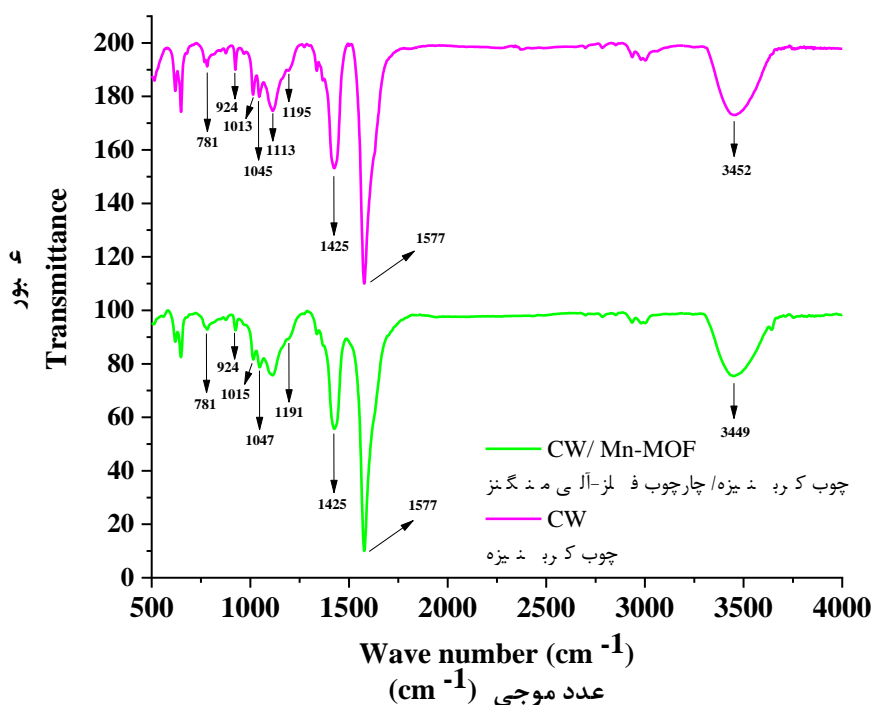


شکل ۴- الگوهای پراش پرتوی ایکس نمونه‌های CW/Mn-MOF و CW.

Figure 4. XRD spectra of CW and CW/Mn-MOF.

نوارهایی که در بازه  $1600$  تا  $1550$   $\text{cm}^{-1}$  مشاهده شد، مربوط به گروه‌های آروماتیکی است که هنگام تجزیه گرمایی- شیمیایی لیگنین تشکیل می‌شوند (۵۹، ۶۰). نوارهای عبور مشابه و با شدت‌های کم‌تر نیز مشاهده شد که نشان‌دهنده گروه‌های عاملی دارای اکسیژن است. نوار ارتعاش کربن-اکسیژن-کربن در محدوده  $1025$ ،  $1059$  و  $1197$  ظاهر شد. نوار  $1370$   $\text{cm}^{-1}$  به ارتعاش کربن-هیدروژن نسبت داده می‌شود (۶۱، ۶۲). نوار  $875$   $\text{cm}^{-1}$  نشان‌دهنده تغییر شکل خارج از صفحه ناشی از اتم‌های کربن-هیدروژن آروماتیک است (۶۳).

شکل ۵ طیف‌های FTIR حاصل از بررسی CW و CW/Mn-MOF را در بازه عددهای موجی  $4000$  تا  $400$   $\text{cm}^{-1}$  نمایش می‌دهد. نتایج عمدتاً دلالت بر حضور گروه‌های عاملی هیدروکربن‌های اکسیژن‌دار دارد (۳۷). نمونه‌ها نواری گسترده بین  $3000$  تا  $3600$   $\text{cm}^{-1}$  نشان داد. قله مشاهده‌شده در حوالی عدد موجی  $3450$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل است (۵۶، ۵۷). نوارهای مشاهده‌شده در محدوده  $1400$  و  $700$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های آروماتیک است. نوار  $1040$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی کربن-اکسیژن است (۵۸).

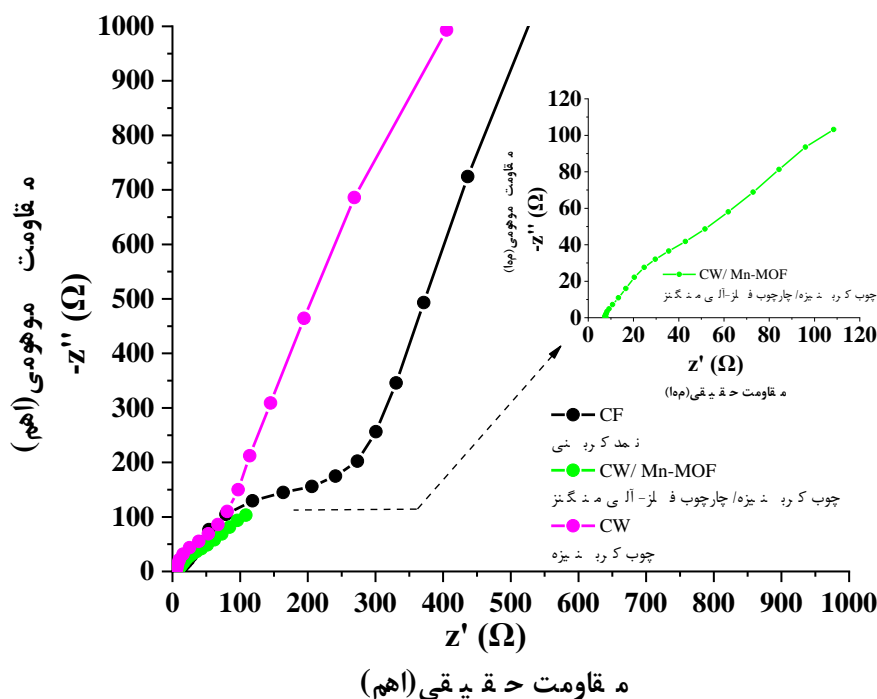


شکل ۵- طیف‌های FTIR نمونه‌های CW و CW/Mn-MOF.

Figure 5. FTIR spectra of CW و CW/Mn-MOF.

۵۲). عملکرد برتر پیل با کاتد بر پایه چوب به علت مقادیر بیشتر جایگاه‌های فعال می‌باشد که ناشی از فاز سه‌گانه سطح مشترک (TPI)¹ بیشتر CW در مقایسه با CF است (۶۸). علاوه بر آن، ناجوراتم‌ها انتقال یون را در زیرآیند کربنی افزایش داده و ظرفیت دولایه الکتریکی بهبود می‌یابد و نتیجتاً ظرفیت خازنی افزایش خواهد یافت (۶۱). در نمودار ناپکوئیست CW، خط مستقیم در منطقه با فرکانس بالا تقریباً موازی با محور عمودی بوده که نشان‌دهنده رفتار ظرفیت دولایه الکتریکی ایده‌آل و نفوذ و انتقال سریع یون می‌باشد. همچنین مقاومت الکتریکی اندک این نمونه‌ها به علت ماهیت گرافیتی شده الکترودها و ساختار متخلخل آن‌ها می‌باشد (۱۹).

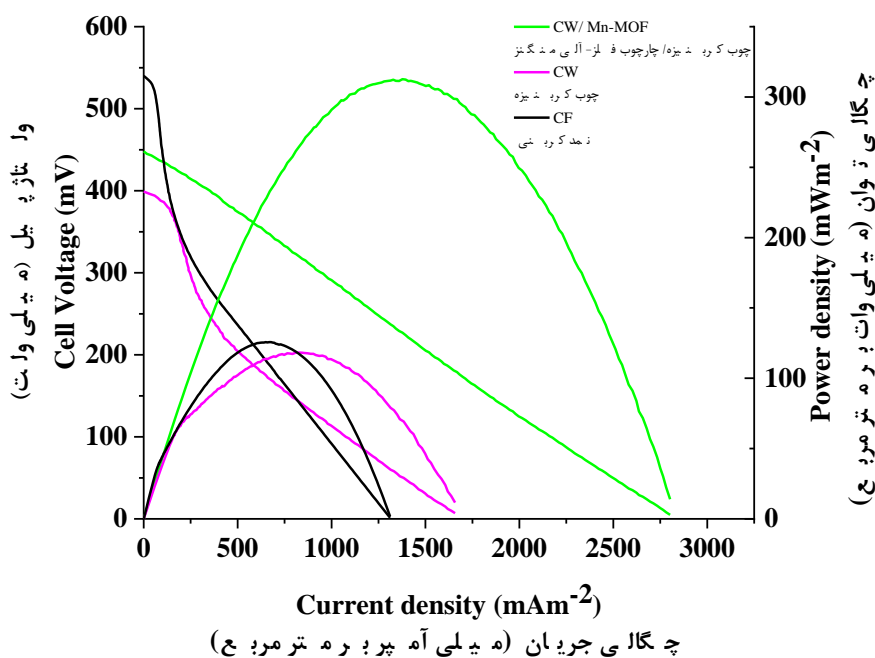
طیف‌سنجی امدانس الکتروشیمیایی: طیف‌سنجی امدانس الکتروشیمیایی معمولاً برای اندازه‌گیری مقاومت داخلی ( $R_{int}$ ) پیل‌های سوختی میکروبی به‌کار می‌رود. مقاومت داخلی شامل انواع مختلف مقاومت مانند مقاومت اهمی ( $R_{ohm}$ ) و مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) می‌باشد (۶۴). نمودارهای ناپکوئیست به‌عنوان معروف‌ترین نمودار آزمون امدانس در پیل سوختی میکروبی معمولاً شامل یک شبه‌نیم‌دایره در منطقه با فرکانس بالا است که قطر آن، مقاومت عبور بار را نشان می‌دهد (۶۵، ۶۶، ۶۷). همان‌طور در شکل ۶ مشخص است، مقاومت انتقال بار در CF بیش از  $300 \Omega$  بود؛ در صورتی‌که این مقدار در کاتدهای کربنی بر پایه CW و CW/Mn-MOF به ترتیب  $75 \Omega$  و  $45 \Omega$  بود. نمونه CW/Mn-MOF، شبه‌نیم‌دایره‌ای با قطر کمتر و در نتیجه مقاومت به عبور بار کم‌تری را روی سطح الکترودها نشان می‌دهد



شکل ۶- نمودار نایکوئیست کاتدهای پیل سوختی میکروبی رسوبی در حالت سه الکترودی.  
Figure 6. Nyquist plot of SMFC cathodes in three-electrode configuration.

توان بیش‌تر و شیب پلاریزاسیون کم‌تر، عملکرد الکتروشیمیایی بهتری نشان داد. بر طبق نتایج به‌دست آمده از امپدانس نیز الکترودهای CW/ Mn-MOF کم‌ترین مقاومت به عبور بار را نشان داد که در نتیجه جریان تولیدی بیش‌تر آن در مقایسه با الکترودهای CF و CW را توجیه می‌کند. شیب کم‌تر در منحنی‌های پلاریزاسیون، نشان‌دهنده مقاومت داخلی کم‌تر و خروجی توان بهینه می‌باشد. علاوه بر آن، ساختار تخلخل پیوسته چوب‌های کربنیزه بر عملکرد توان پیل اثرگذار است (۶۹). هم‌چنین سینتیک انتقال جرم در الکترودها نقش مهمی در عملکرد الکتروشیمیایی آن داشته و این سینتیک عمدتاً متأثر از سطح ویژه و ساختار متخلخل است. حضور ناجوراتم‌ها از طریق سازوکار شبه‌خازنی در افزایش ظرفیت الکترودها نقش دارد (۷۰).

پلاریزاسیون و چگالی توان: مطابق با شکل ۷، در نمودار پلاریزاسیون، ولتاژ حدوداً از ۵۰۰ mV آغاز شده و با نرخ رویش  $5 \text{ mVs}^{-1}$  کاهش می‌یابد. شیب پلاریزاسیون در الکترودهای CW، کم‌تر از CF بود؛ این پدیده نشان‌دهنده مقاومت درونی بیش‌تر پیل با الکترودهای CF در مقایسه با CW بود. کم‌ترین شیب در نمونه CW/ Mn-MOF مشاهده شد. در کامپوزیت CW/ Mn-MOF بیشینه جریانی که پیل در ولتاژهای کم به آن می‌رسد، به میزان تقریبی  $2750 \text{ mAcm}^{-2}$  بود که در مقایسه با CF و CW بیش‌تر بود. جریان تولید شده توسط CW/ Mn-MOF در نقطه‌ای که پیل بیشینه توان را نشان داد، به میزان تقریبی  $\text{mAcm}^{-2}$  ۱۴۰۰ مشاهده شد؛ اما در نمونه CF و CW به ترتیب به میزان  $900 \text{ mAcm}^{-2}$  و  $680 \text{ mAcm}^{-2}$  گزارش شد. بر طبق آزمون ولتامتری روبشی خطی، الکترودهای CW/ Mn-MOF با داشتن چگالی جریان و چگالی



شکل ۷- منحنی‌های پلاریزاسیون و چگالی توان پیل سوختی میکروبی رسوبی با CW، CW/ Mn-MOF و CF.

Figure 7. Polarization and power density curves of SMFC in the presence of CW, CW/ Mn-MOF, and CF.

CW و CF تجاری بود. علاوه بر آن، الکترودهای CW در مقایسه با الکترودهای CF، قادر به افزایش چگالی جریان پیل می‌باشد و به این علت جایگزین بسیار مناسبی برای CF به شمار می‌رود. بهره‌گیری از پیل‌های الکتروشیمیایی میکروبی رسوبی، فناوری نوینی در راستای تأمین انرژی با در نظر گرفتن الزامات زیست‌محیطی است. پیل‌های سوختی در صورت تجاری شدن می‌تواند در آینده سهم چشمگیری در کاهش مصرف سوخت‌های فسیلی داشته باشد.

### سپاسگزاری

این پژوهش با حمایت مالی بنیاد ملی علم ایران (کد طرح: ۹۹۰۲۷۷۳۲)، ستاد ویژه توسعه فناوری نانو و معاونت پژوهشی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان انجام شد.

### نتیجه‌گیری

پژوهش حاضر با هدف به‌کارگیری مواد نانوکامپوزیتی مونولیتیک متخلخل بر پایه چوب کربنیزه و چارچوب‌های فلز-آلی به‌منظور ساخت الکترودهای کربنی بدون استفاده از هر گونه اتصال‌دهنده انجام شد. الکترودهای سنتز شده به‌عنوان کاتد در پیل سوختی میکروبی رسوبی به‌کاررفته و ویژگی‌های آن بررسی شد. بر طبق مشاهدات حاصل از این پژوهش، الکترودهای سنتز شده عملکرد فیزیکی-شیمیایی و الکتروشیمیایی عالی در پیل سوختی میکروبی رسوبی نشان دادند. بر طبق نتایج امپدانس الکتروشیمیایی صورت گرفته، این الکترودها نسبت به الکترودهای CF، مقاومت انتقال بار بسیار کم و به میزان  $45 \Omega$  نشان داد. بیشینه چگالی توان در پیل سوختی میکروبی رسوبی با استفاده از الکترودهای نانوکامپوزیتی CW/ Mn-MOF به میزان  $300 \text{ mWm}^{-2}$  مشاهده شد که بسیار بیش‌تر از مقادیر مربوط به الکترودهای



## منابع

- Zhu, H., Luo, W., Ciesielski, P. N., Fang, Z., Zhu, J. Y., Henriksson, G., Himmel, M. E., & Hu, L. (2016). Wood-derived materials for green electronics, biological devices, and energy applications. *Chemical Reviews*. 116 (16), 9305-9374.
- Danhassan, U. A., Lin, H., Lawan, I., Zhang, X., Ali, M. H., Muhammad, A. I., & Sheng, K. (2023). Critical insight into sediment microbial fuel cell: Fundamentals, challenges, and perspectives as a barrier to black-odor water formation. *J. of Environmental Chemical Engineering*. 11 (1), 109098.
- Hassan, R. Y. A., Febbraio, F., & Andreescu, S. (2021). Microbial electrochemical systems: Principles, construction and biosensing applications. *Sensors (Switzerland)*. 21 (4), 1-19.
- Zabihallahpoor, A., Rahimnejad, M., & Talebnia, F. (2015). Sediment microbial fuel cells as a new source of renewable and sustainable energy: present status and future prospects. *RSC Advances*. 5 (114), 94171-94183.
- Lin, C. W., Jhan, Y. C., Zhu, T. J., & Liu, S. H. (2023). Enhancement of chromium (VI) removal and power generation by adding biochar to a single-medium sediment-based microbial fuel cell. *J. of Water Process Engineering*. 53 (July), 103612.
- Lawan, J., Wichai, S., Chuaypen, C., Nuiyen, A., & Phenrat, T. (2022). Constructed sediment microbial fuel cell for treatment of fat, oil, grease (FOG) trap effluent: Role of anode and cathode chamber amendment, electrode selection, and scalability. *Chemosphere*. 286 (P1), 131619.
- Liu, S. H., Yang, C. Y., Lin, C. W., & Zhu, T. J. (2023). Promoting removal of copper from sediment and production of bioelectricity by sediment microbial fuel cells using tea extracts. *J. of Water Process Engineering*. 51 (December 2022), 103454.
- Abbas, S. Z., Rafatullah, M., Ismail, N., & Syakir, M. I. (2017). A review on sediment microbial fuel cells as a new source of sustainable energy and heavy metal remediation: mechanisms and future prospective. *International J. of Energy Research*. 41 (9), 1242-1264.
- You, S., Zhao, Q., Zhang, J., Jiang, J., Wan, C., Du, M., & Zhao, S. (2007). A graphite-granule membrane-less tubular air-cathode microbial fuel cell for power generation under continuously operational conditions. *J. of Power Sources*. 173 (1), 172-177.
- Zhou, M., Chi, M., Luo, J., He, H., & Jin, T. (2011). An overview of electrode materials in microbial fuel cells. *J. of Power Sources*. 196 (10), 4427-4435.
- Mashkour, M., & Rahimnejad, M. (2015). Effect of various carbon-based cathode electrodes on the performance of microbial fuel cell. *Biofuel Research J.* 2 (4), 296-300.
- Mashkour, M., Sharifinia, M., Yousefi, H., & Afra, E. (2018). MWCNT-coated cellulose nanopapers: Droplet-coating, process factors, and electrical conductivity performance. *Carbohydrate Polymers*. 202, 504-512.
- Zhang, Z., Deng, S., Wang, D., Qing, Y., Yan, G., Li, L., & Wu, Y. (2023). Low-tortuosity carbon electrode derived from Wood@ZIF-67 for supercapacitor applications. *Chemical Engineering J.* 454 (P3), 140410.
- Tian, R., Duan, C., Feng, Y., Cao, M., & Yao, J. (2021). Metal organic framework-based CoNi composites on carbonized wood as advanced freestanding electrodes for supercapacitors. *Energy and Fuels*. 35 (5), 4604-4608.
- Luo, H., Zhao, X., Zhang, T., Si, R., Gong, X., Li, C., Kong, F., Liu, Y., Jiang, J., & Chen, H. (2023). Self-supporting porous wood-based carbon with metal-organic framework derived metal bridges for effectively electrocatalytic hydrogen evolution at large current density. *International J. of Hydrogen Energy*. 48 (25), 9244-9259.
- Zhang, R., Zhang, Z., Jiang, J., & Pang, H. (2023). Recent electrochemical-energy-storage applications of metal-organic frameworks featuring iron-series elements (Fe, Co, and Ni). *J. of Energy Storage*. 65 (March), 107217.

17. Zhu, L., Zong, L., Wu, X., Li, M., Wang, H., You, J., & Li, C. (2018). Shapeable fibrous aerogels of metal-organic-frameworks templated with nanocellulose for rapid and large-capacity adsorption. *ACS Nano*. 12 (5), 4462-4468.
18. Ma, X., Xiong, Y., Liu, Y., Han, J., Duan, G., Chen, Y., He, S., Mei, C., Jiang, S., & Zhang, K. (2022). When MOFs meet wood: From opportunities toward applications. *Chem*. 8 (9), 2342-2361.
19. Zhang, Z., Qing, Y., Wang, D., Li, L., & Wu, Y. (2023). N-doped carbon fibers derived from porous wood fibers encapsulated in a zeolitic imidazolate framework as an electrode material for supercapacitors. *Molecules*. 28 (7).
20. Mochidzuki, K., Soutric, F., Tadokoro, K., Antal, M.J., Tóth, M., Zelei, B., & Várhegyi, G. (2003). Electrical and physical properties of carbonized charcoals. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 42 (21), 5140-5151.
21. Kwon, J. H., Park, S. B., Ayrilmis, N., Oh, S. W., & Kim, N. H. (2013). Effect of carbonization temperature on electrical resistivity and physical properties of wood and wood-based composites. *Composites Part B: Engineering*. 46, 102-107.
22. Barroso Bogeat, A. (2021). Understanding and tuning the electrical conductivity of activated carbon: a state-of-the-art review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 46 (1), 1-37.
23. Bartoli, M., Troiano, M., Giudicianni, P., Amato, D., Giorcelli, M., Solimene, R., & Tagliaferro, A. (2022). Effect of heating rate and feedstock nature on electrical conductivity of biochar and biochar-based composites. *Applications in Energy and Combustion Science*. 12 November 2021, 100089.
24. Li, J., Kumar, A., Johnson, B. A., & Ott, S. (2023). Experimental manifestation of redox-conductivity in metal-organic frameworks and its implication for semiconductor/insulator switching. *Nature Communications*. 14 (1), 1-10.
25. Lin, S., Usov, P. M., & Morris, A. J. (2018). The role of redox hopping in metal-organic framework electrocatalysis. *Chemical Communications*. 54 (51), 6965-6974.
26. Xie, L. S., Skorupskii, G., & Dincă, M. (2020). Electrically conductive metal-organic frameworks. *Chemical Reviews*. 120 (16), 8536-8580.
27. Zhang, Z., Yoshikawa, H., & Awaga, K. (2016). Discovery of a “bipolar charging” mechanism in the solid-state electrochemical process of a flexible metal-organic framework. *Chemistry of Materials*. 28 (5), 1298-1303.
28. Liu, X., & Song, J. (2021). Metal-organic framework materials for supercapacitors. *J. of Physics: Conference Series*. 2021 (1).
29. Tang, H., Cai, S., Xie, S., Wang, Z., Tong, Y., Pan, M., & Lu, X. (2015). Metal-organic-framework-derived dual metal-and nitrogen-doped carbon as efficient and robust oxygen reduction reaction catalysts for microbial fuel cells. *Advanced Science*. 3 (2), 1-8.
30. Xue, W., Zhou, Q., & Li, F. (2020). The feasibility of typical metal-organic framework derived Fe, Co, N co-doped carbon as a robust electrocatalyst for oxygen reduction reaction in microbial fuel cell. *Electrochimica Acta*. 355 (c), 136775.
31. Gabhi, R., Basile, L., Kirk, D. W., Giorcelli, M., Tagliaferro, A., & Jia, C. Q. (2020). Electrical conductivity of wood biochar monoliths and its dependence on pyrolysis temperature. *Biochar*. 2 (3), 369-378.
32. Pang, Y. X., Sharmin, N., Wu, T., & Pang, C. H. (2023). An investigation on plant cell walls during biomass pyrolysis: A histochemical perspective on engineering applications. *Applied Energy*. 343 (March), 121055.
33. Thomas, B., Geng, S., Sain, M., & Oksman, K. (2021). Hetero-porous, high-surface area green carbon aerogels for the next-generation energy storage applications. *Nanomaterials*. 11 (3), 1-19.

34. Mashkour, M., Rahimnejad, M., Mashkour, M., & Soavi, F. (2021). Increasing bioelectricity generation in microbial fuel cells by a high-performance cellulose-based membrane electrode assembly. *Applied Energy*. 282 (PA), 116150.
35. Kim, M. Il, Cho, J. H., Bai, B. C., & Im, J. S. (2020). The control of volume expansion and porosity in carbon block by carbon black (CB) addition for increasing thermal conductivity. *Applied Sciences (Switzerland)*. 10 (17).
36. Mitsi, E., Stefanis, N. A., & Pournou, A. (2023). Physico-Mechanical Properties of Waterlogged Archaeological Wood: The Case of a Charred Medieval Shipwreck. *Forests*. 14 (3).
37. Song, P., Chen, C., Shen, X., Zeng, S., Premalatha, S., Ji, Z., Zhai, L., Yuan, A., & Liu, Q. (2022). Metal-organic frameworks-derived carbon modified wood carbon monoliths as three-dimensional self-supported electrodes with boosted electrochemical energy storage performance. *J. of Colloid and Interface Science*. 620, 376-387.
38. Kwon, S. M., Jang, J. H., & Kim, N. H. (2014). Dimensional change of carbonized woods at low temperatures. *J. of forest and environmental science*. 30 (2), 226-232.
39. Marcuzzo, J. S., Otani, C., Polidoro, H. A., & Otani, S. (2013). Influence of thermal treatment on porosity formation on carbon fiber from textile PAN. *Materials Research*. 16 (1), 137-144.
40. Zheng, Z., Liang, G., Li, L., Liu, J., Wang, X., Sun, Y., & Li, K. (2022). Carbon foam-reinforced polyimide-based carbon aerogel composites prepared via co-carbonization as insulation material. *Gels*. 8 (5), 308.
41. Wang, Z., Zhang, X.F., Shu, L., Yang, L., & Yao, J. (2023). MOF-regulated flexible wood carbon aerogel for pressure sensing. *J. of Alloys and Compounds*. 947, 169446.
42. Yaman, B. (2009). Comparative wood anatomy of ivy-hosting and non-hosting oriental plane (*Platanus orientalis* L.). *Plant Biosystems*. 143 (2), 252-257.
43. Chang, H. C., Gustave, W., Yuan, Z. F., Xiao, Y., & Chen, Z. (2020). One-step fabrication of binder-free air cathode for microbial fuel cells by using balsa wood biochar. *Environmental Technology and Innovation*. 18, 100615.
44. Gao, M., Lu, M., Zhang, X., Luo, Z., & Xiao, J. (2022). Application of fiber biochar-MOF matrix composites in electrochemical energy storage. *Polymers*. 14 (12).
45. Xiong, C., Li, B., Liu, H., Zhao, W., Duan, C., Wu, H., & Ni, Y. (2020). A smart porous wood-supported flower-like NiS/Ni conjunction with vitrimer co-effect as a multifunctional material with reshaping, shape-memory, and self-healing properties for applications in high-performance supercapacitors, catalysts, and sensors. *J. of Materials Chemistry A*. 8 (21), 10898-10908.
46. Zhang, L., Hu, Y., Chen, J., Huang, W., Cheng, J., & Chen, Y. (2018). A novel metal organic framework-derived carbon-based catalyst for oxygen reduction reaction in a microbial fuel cell. *J. of Power Sources*. 384 (November 2017), 98-106.
47. Patwardhan, S. B., Pandit, S., Kumar Gupta, P., Kumar Jha, N., Rawat, J., Joshi, H. C., Priya, K., Gupta, M., Lahiri, D., Nag, M., Kumar Thakur, V., & Kumar Kesari, K. (2022). Recent advances in the application of biochar in microbial electrochemical cells. *Fuel*. 311.
48. Zhang, R., Hou, Q., Wang, Y., Zhu, W., Fan, J., Zheng, M., & Dong, Q. (2022). A biomass-based hierarchical carbon via MOFs-assisted synthesis for high-rate lithium-ion storage. *Electrochemistry Communications*. 139 (June), 107310.
49. Lu, Y., Zhu, N., Yin, F., Yang, T., Wu, P., Dang, Z., Liu, M., & Wei, X. (2017). Biomass-derived heteroatoms-doped mesoporous carbon for efficient oxygen reduction in microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*. 98, 350-356.
50. Wu, J. Bin., Lin, M. L., Cong, X., Liu, H. N., & Tan, P. H. (2018). Raman spectroscopy of graphene-based

- materials and its applications in related devices. *Chemical Society Reviews*. 47 (5), 1822-1873.
51. Liu, X., Zhou, Y., Zhou, W., Li, L., Huang, S., & Chen, S. (2015). Biomass-derived nitrogen self-doped porous carbon as effective metal-free catalysts for oxygen reduction reaction. *Nanoscale*. 7 (14), 6136-6142.
  52. Luo, W., Wang, B., Heron, C. G., Allen, M. J., Morre, J., Maier, C. S., Stickle, W. F., & Ji, X. (2014). Pyrolysis of cellulose under ammonia leads to nitrogen-doped nanoporous carbon generated through methane formation. *Nano Letters*. 14 (4), 2225-2229.
  53. Li, C., Zhao, D. H., Long, H. L., & Li, M. (2021). Recent advances in carbonized non-noble metal-organic frameworks for electrochemical catalyst of oxygen reduction reaction. *Rare Metals*. 40 (10), 2657-2689.
  54. Zhang, W., Li, M., Zhong, L., Huang, J., & Liu, M. (2022). A family of MOFs@Wood-derived hierarchical porous composites as freestanding thick electrodes of solid supercapacitors with enhanced areal capacitances and energy densities. *Materials Today Energy*. 24, 100951.
  55. Dhanda, A., Raj, R., Sathe, S. M., Dubey, B. K., & Ghangrekar, M. M. (2023). Graphene and biochar-based cathode catalysts for microbial fuel cell: Performance evaluation, economic comparison, environmental and future perspectives. *Environmental Research*. 231 (P2), 116143.
  56. Liou, Y. J., & Huang, W. J. (2013). Quantitative analysis of graphene sheet content in wood char powders during catalytic pyrolysis. *J. of Materials Science and Technology*. 29 (5), 406-410.
  57. Senthilkumar, K., & Naveenkumar, M. (2021). Enhanced performance study of microbial fuel cell using waste biomass-derived carbon electrode. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 13 (7), 5921-5929.
  58. Jia, M., Zhang, X. F., Feng, Y., Zhou, Y., & Yao, J. (2020). In-situ growing ZIF-8 on cellulose nanofibers to form gas separation membrane for CO<sub>2</sub> separation. *J. of Membrane Science*. 595, 117579.
  59. Qu, W. H., Xu, Y. Y., Lu, A. H., Zhang, X. Q., & Li, W. C. (2015). Converting biowaste corncob residue into high value added porous carbon for supercapacitor electrodes. *Bioresource Technology*. 189, 285-291.
  60. Shrestha, D. (2022). Evaluation of physical and electrochemical performances of hardwood and softwood derived activated carbons for supercapacitor application. *Materials Science for Energy Technologies*. 5, 353-365.
  61. Zhang, Z., Li, L., Qing, Y., Lu, X., Wu, Y., Yan, N., & Yang, W. (2018). Hierarchically interconnected n-doped carbon aerogels derived from cellulose nanofibrils as high performance and stable electrodes for supercapacitors. *J. of Physical Chemistry C*. 122 (42), 23852-23860.
  62. Zhao, Y., Shi, J., Wang, X., Li, W., Wu, Y., & Jiang, Z. (2020). Biomass@MOF-derived carbon aerogels with a hierarchically structured surface for treating organic pollutants. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 59 (39), 17529-17536.
  63. Yu, J., Sun, L., Berruoco, C., Fidalgo, B., Paterson, N., & Millan, M. (2018). Influence of temperature and particle size on structural characteristics of chars from Beechwood pyrolysis. *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*. 130, 127-134.
  64. Zhao, F., Slade, R. C. T., & Varcoe, J. R. (2009). Techniques for the study and development of microbial fuel cells: An electrochemical perspective. *Chemical Society Reviews*. 38 (7), 1926-1939.
  65. Ruiz, V., Blanco, C., Santamaría, R., Ramos-Fernández, J. M., Martínez-Escandell, M., Sepúlveda-Escribano, A., & Rodríguez-Reinoso, F. (2009). An activated carbon monolith as an electrode material for supercapacitors. *Carbon*. 47 (1), 195-200.
  66. Wang, M., Zhang, J., Yi, X., Zhao, X., Liu, B., & Liu, X. (2020). Nitrogen-doped hierarchical porous carbon

- derived from ZIF-8 supported on carbon aerogels with advanced performance for supercapacitor. *Applied Surface Science*. 507 (December 2019), 145166.
67. Zhang, H., Guo, H., Zhang, J., Li, C., Chen, Y., Wu, N., Pan, Z., & Yang, W. (2022). NiCo-MOF directed NiCoP and coconut shell derived porous carbon as high-performance supercapacitor electrodes. *J. of Energy Storage*. 54 (June), 105356.
68. Yang, W., Li, J., Zhang, L., Zhu, X., & Liao, Q. (2017). A monolithic air cathode derived from bamboo for microbial fuel cells. *RSC Advances*. 7 (45), 28469-28475.
69. Zha, Z., Zhang, Z., Xiang, P., Zhu, H., Zhou, B., Sun, Z., & Zhou, S. (2020). One-step preparation of eggplant-derived hierarchical porous graphitic biochar as efficient oxygen reduction catalyst in microbial fuel cells. *RSC Advances*. 11 (2) 1077-1085.
70. Phiri, J., Dou, J., Vuorinen, T., Gane, P. A. C., & Maloney, T. C. (2019). Highly porous willow wood-derived activated carbon for high-performance supercapacitor electrodes. *ACS Omega*. 4 (19), 18108-18117.

