



ساخت ابر خازن الکتروشیمیایی بر پایه ترکیبات

نانومتخلخل کربنی - (فاز ۱)

پژوهشکده توسعه صنایع شیمیایی

گروه صنایع شیمیایی معدنی

مجری طرح: نورعلی محمدی

بهار ۹۹

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
۱-۱ مقدمه‌ای بر وسایل ذخیره انرژی	۲
۲-۱ قواعد پایه ای شارژ و دشارژ با جریان ثابت در خازن‌های فیزیکی	۷
۳-۱ وسایل ذخیره انرژی الکتروشیمیایی	۹
۱-۳-۱ تاریخچه و دسته‌بندی	۹
۲-۳-۱ باتری‌ها	۱۲
۳-۳-۱ ابرخازن‌های الکتروشیمیایی	۱۵
۴-۱ پارامترهای کلیدی وسایل ذخیره انرژی	۲۴
۱-۴-۱ پنجره پتانسیلی / ولتاژ سلول	۲۵
۲-۴-۱ ظرفیت	۲۶
۳-۴-۱ مقاومت سری معادل	۲۹
۴-۴-۱ انرژی و توان	۲۹
۵-۴-۱ قابلیت سرعت	۳۰
۶-۴-۱ طول عمر چرخه‌ای / آزمون پایداری	۳۰
۷-۴-۱ بازده کولونی / انرژی / ولتاژ	۳۱
۸-۴-۱ دشارژ خود به خودی و نشت جریان	۳۱
۵-۱ روش‌های ارزیابی پارامترهای کلیدی وسایل ذخیره انرژی	۳۳
۱-۵-۱ ولتاژ چرخه‌ای	۳۳
۲-۵-۱ اندازه‌گیری‌های شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک	۳۷
۳-۵-۱ طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی	۴۲

- ۴۵..... ۶-۱ بررسی ابرخازن‌ها در سیستم دوالکترودی برای استفاده عملی
- ۵۷..... ۱-۲ مقدمه
- ۵۹..... ۲-۲ مواد الکترودی
- ۶۰..... ۱-۲-۲ کاربرد مواد کربنی در ساخت ابرخازن‌های الکتروشیمیایی
- ۶۵..... ۲-۲-۲ نانو ساختارهای کربنی مورد استفاده در ساخت ابرخازن‌های الکتروشیمیایی دوگانه
- ۷۰..... ۳-۲-۲ نانوساختارهای کربنی مورد استفاده در ساخت ابرخازن‌ها
- ۷۵..... ۴-۲-۲ ابرخازنهای هیبریدی بر پایه مواد کربنی
- ۷۹..... ۵-۲ چشم اندازی بر ترکیبات کربنی به عنوان ماده الکترودی ابرخازن‌های الکتروشیمیایی
- ۸۱..... ۶-۲ اکسیدها/ هیدروکسیدهای فلزات واسطه
- ۸۲..... ۱-۶-۲ روتنیوم اکسید (RuO_2)
- ۸۳..... ۲-۶-۲ منگنز دی اکسید (MnO_2) برای شبه خازنها (PCs)
- ۸۵..... ۳-۶-۲ اکسیدها و هیدروکسیدهای کبالت
- ۸۸..... ۴-۶-۲ اکسید/ هیدروکسید نیکل (NiO/Ni(OH)_2)
- ۹۱..... ۵-۶-۲ قلع اکسید
- ۹۲..... ۶-۶-۲ مواد بر پایه اکسیدهای وانادیوم
- ۹۶..... ۷-۲ چشم اندازی بر اکسیدهای فلزی واسطه به عنوان ماده الکترودی ابرخازن‌های الکتروشیمیایی
- ۱۲۱..... ۱-۳ مقدمه
- ۱۲۳..... ۲-۳ مواد و ترکیبات الکترولیت مورد استفاده در ابرخازنهای الکتروشیمیایی
- ۱۲۶..... ۱-۲-۳ الکترولیت‌های آبی
- ۱۳۵..... ۲-۲-۳ الکترولیت‌های آلی
- ۱۴۹..... ۳-۲-۳ الکترولیت‌های مایعات یونی
- ۱۵۴..... ۴-۲-۳ الکترولیت‌های ژل‌های پلیمری



پژوهشکده
توسعه صنایع شیمیایی



فصل اول

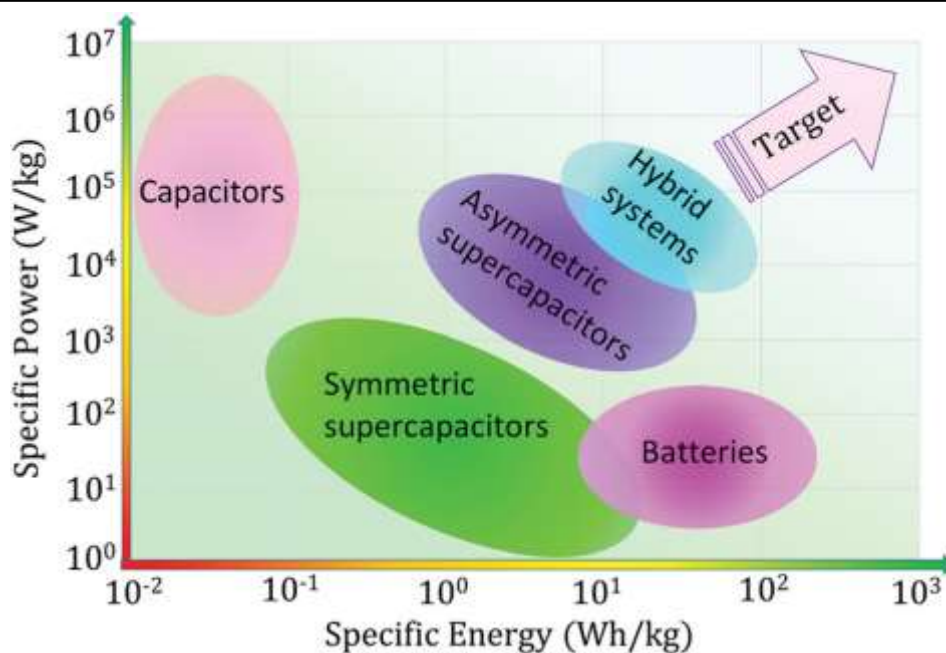
مقدمه ای بر ابرخازن های الکتروشیمیایی به عنوان وسایل ذخیره انرژی

نوظهور

۱-۱ مقدمه‌ای بر وسایل ذخیره انرژی

به دلیل وجود محدودیت‌های عدیده در استفاده از منابع نفتی مانند گرمایش زمین و آلودگی محیط زیست، توجهات فراوانی به سمت منابع تجدیدپذیر انرژی جلب شده است. تغییر منابع سوخت‌های فسیلی به منابع انرژی‌های تجدیدپذیر امکان ذخیره و توزیع ساده‌تر انرژی و حتی تولید همزمان انرژی در محل مصرف به جای انتقال پر هزینه‌ی سوخت‌های فسیلی به جایگاه مصرف، را فراهم می‌آورد. انرژی خورشید، باد و جزر و مد به عنوان منابع اصلی و قابل اتکا انرژی‌های تجدید پذیر مطرح می‌باشند. همچنین تکنولوژی ذخیره انرژی الکتروشیمیایی^۱ (EES) در چند دهه گذشته به عنوان مهم‌ترین منبع ذخیره انرژی معرفی شده است.

باتری‌ها و ابرخازن‌های الکتروشیمیایی از مهم‌ترین وسایل ذخیره انرژی الکتروشیمیایی محسوب می‌شوند. در سالهای گذشته تلاش و تحقیقات زیادی برای توسعه مواد جدید در ساخت وسایل ذخیره انرژی انجام شده است. شکل (۱-۱) نمودار راگون را نشان می‌دهد که در آن انرژی ویژه و توان ویژه برای وسایل ذخیره انرژی مورد مقایسه قرار گرفته است. با بررسی نمودار مشخص می‌شود، هدف اصلی تحقیقات بهینه سازی همزمان انرژی ویژه و توان ویژه می‌باشد [۱].

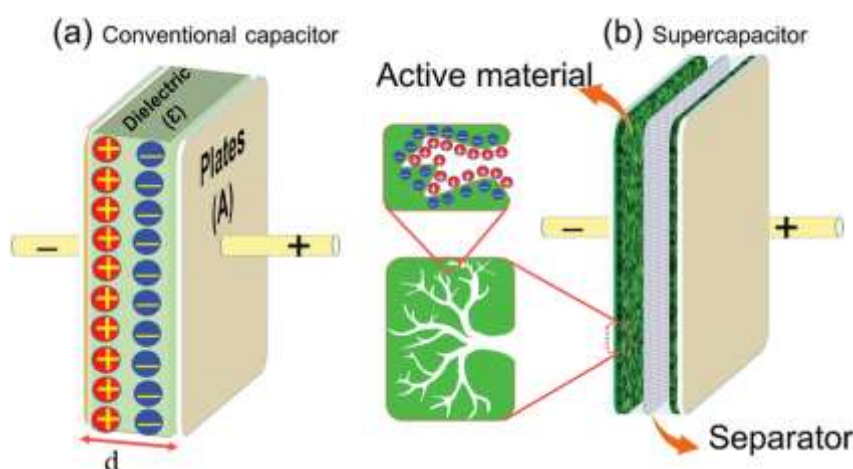


شکل (۱-۱) نمودار راگون که توان ویژه را نسبت به انرژی ویژه برای وسایل ذخیره انرژی گوناگون نشان می‌دهد [۲]. تکنولوژی ذخیره انرژی الکتروشیمیایی بر پایه‌ی نحوه‌ی ذخیره انرژی به دسته‌های متفاوتی مثل ذخیره انرژی مکانیکی (چرخ فلک)، تبدیل و ذخیره انرژی شیمیایی (تقسیم آب، پیل سوختی)، ذخیره انرژی شیمیایی حرارتی (ذخیره گرما، همجوشی هسته‌ای هیدروژن در خورشید و انرژی حرارتی خورشیدی) و ذخیره انرژی الکتریکی (خازن‌های فیزیکی، خازن‌های لایه دوگانه الکتریکی) و ذخیره انرژی الکتروشیمیایی (شبه‌خازن‌ها و باتری‌ها) تقسیم‌بندی می‌شود [۳-۵]. خازن‌ها، ابرخازن‌ها و باتری‌ها به عنوان سه دسته متفاوت از وسایل ذخیره انرژی با برخی شباهت‌ها و تفاوت‌های کلیدی به عنوان سه دسته از تکنولوژی‌های متفاوت با توانایی‌های متفاوت و البته کاربردهای متفاوت بسیار مورد توجه هستند. این تکنولوژی‌ها مکمل یکدیگرند و ترکیب آن‌ها با هم به ویژه ابرخازن‌ها و باتری‌ها می‌توانند ضمانت‌گر تامین نیاز انرژی آینده باشند [۶].

خازن‌های فیزیکی ابتدایی‌ترین و ساده‌ترین شکل وسایل ذخیره انرژی هستند. آن‌ها از دو صفحه‌ی موازی که توسط یک عایق به نام دی‌الکتریک از یکدیگر جدا شده‌اند تشکیل می‌شوند. (شکل ۱-۲-۱) یک صفحه خازن دارای بار مثبت و صفحه دیگر دارای بار منفی است. بنابراین در یک خازن بار به شکل انرژی پتانسیل الکتریکی بین دو صفحه ذخیره می‌شود [۶]. خازن‌های الکترولیتی به عنوان آخرین مرحله تکامل تکنولوژی خازن‌ها شناخته می‌شوند. در این خازن‌ها ماده دی‌الکتریک با یک محیط هادی یونی تعویض می‌شود که الکترولیت نامیده می‌شود. در یک خازن

الکترولیتی یون‌ها به صورت آزادانه در درون الکترولیت حرکت می‌کنند و بنابراین دانسیته انرژی بیشتری را فراهم می‌کنند و از این رو ظرفیت خازنی خازن‌های الکترولیتی در محدوده میلی‌فاراد می‌باشد در حالی که خازن‌های دی‌الکتریک ظرفیتی در محدوده‌ی میکروفاراد دارند.

ابرخازن‌ها از ماده عایق دی‌الکتریک بین صفحات خود استفاده نمی‌کنند. آن‌ها از دو الکتروود تشکیل شده‌اند که توسط یک جدا کننده نفوذ پذیر نسبت به یون (مثل مقوا، سرامیک، شیشه، پلاستیک و کاغذ) جدا شده‌اند. الکتروودها در محیط یک الکترولیت می‌باشند که ارتباط یونی را برقرار می‌کند (شکل ۱-۲-۱) [۶ و ۷].



شکل (۱-۲) شکل شماتیک خازن‌های معمولی (a) و ابرخازن‌ها (b) [۲].

در ابرخازن‌ها بار یا توسط جداسازی در لایه دوگانه هلمولتز در حدفاصل بین الکتروود و الکترولیت ذخیره می‌شود (که به این خازن‌ها، خازن‌های لایه دوگانه شیمیایی (الکتروشیمیایی)^(۱) (EDLC) می‌گویند و یا توسط انتقال فارادیک بار توسط واکنش اکسایش کاهش ذخیره می‌شود (شبه‌خازن‌ها).

باتری‌ها دسته‌ی جذاب دیگری از وسایل ذخیره‌ی انرژی هستند. باتری‌ها از دو الکتروود که توسط الکترولیت از هم جدا شده‌اند تشکیل شده‌اند. هرچند که باتری به طور واقعی انرژی الکتریکی را ذخیره نمی‌کند. باتری‌ها وسایلی هستند که انرژی را در شکل انرژی شیمیایی درون مواد فعال الکتروودها از طریق پیوند شیمیایی و تبدیل این انرژی شیمیایی به جریان الکتریسیته مستقیم از طریق واکنش اکسایش کاهش یا از طریق واکنش کمپلکس شدن در

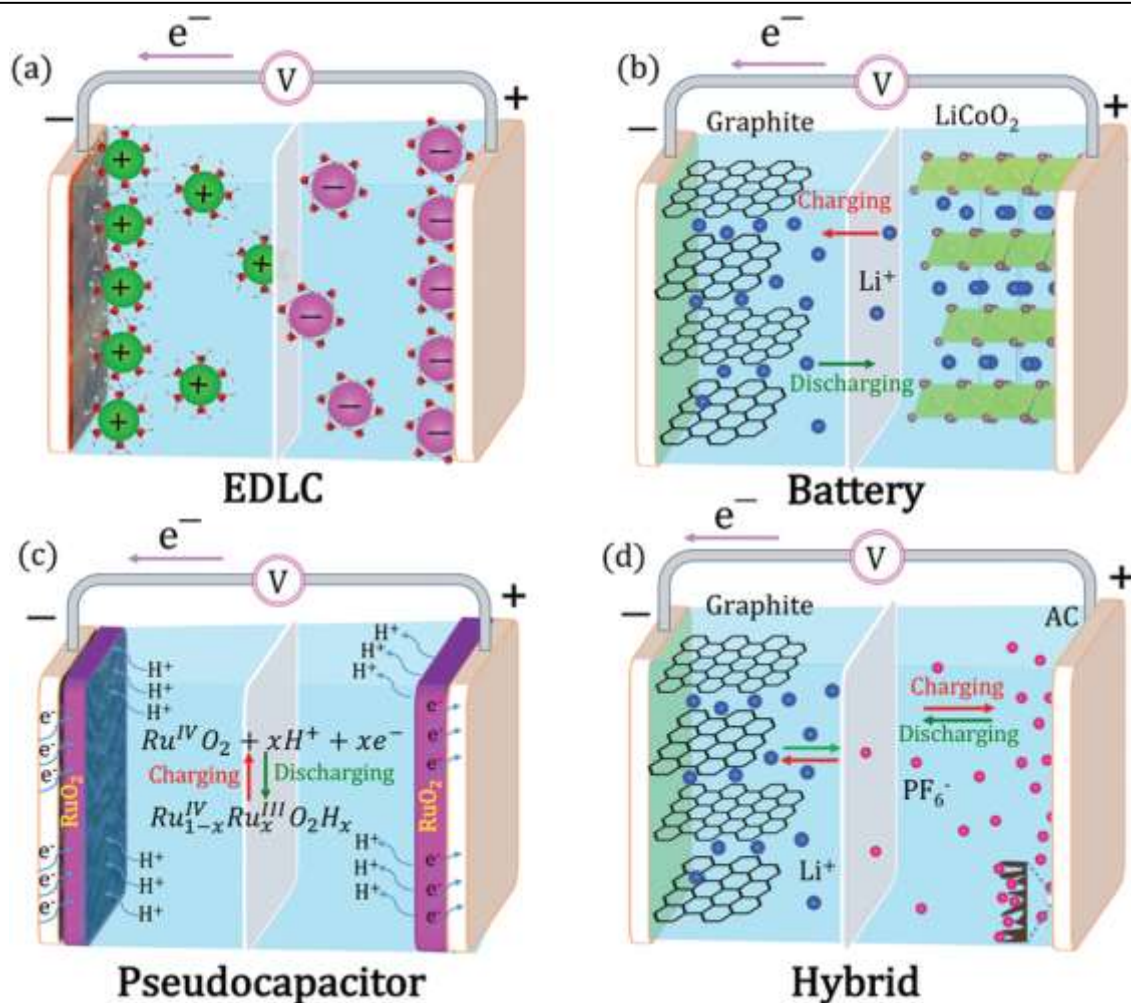
1- Electrochemical Double Layer Capacitor

باتری‌های یون لیتیم ذخیره می‌کنند. در یک باتری انرژی در درون یک ترکیب به خصوص یا ترکیبی که از قطب‌های مثبت و منفی تشکیل شده باشد و به عنوان الکترولیت شناخته می‌شود ذخیره می‌شود.

با توجه به این دو زمینه تحقیقاتی مهم در حوزه ذخیره انرژی، زمینه‌ی جدیدی پا به عرصه گذاشته است که در آن مواد الکترودی ابرخازنی با مواد الکترودی باتری مانند ترکیب می‌شوند و نوع جدیدی از وسایل ذخیره انرژی را به عنوان وسایل هیبریدی به وجود آورده‌اند که با نام $\text{supercapattery (supercapacitor+battery)}$ شناخته می‌شوند. وسایل ذخیره انرژی هیبریدی دارای دو الکترود هستند که در یکی مکانیسم ذخیره بار ابرخازنی مشاهده می‌شود و در دیگری مکانیسم ذخیره بار باتری‌ها که الکترود اول به عنوان منبع توان و الکترود دوم به عنوان منبع انرژی عمل می‌کند [۷ و ۸].

به طور کلی بار الکتریکی می‌تواند هم در سطح و هم در درون توده‌ی (واکنش فارادی) مواد الکترود فعال ذخیره شود. بنابراین ماده‌ی ایده‌ال برای خازن‌های لایه دوگانه الکتروشیمیایی^۱ ماده‌ای است که دارای بیش‌ترین مساحت سطح فعال و در دسترس باشد. برای مثال در مواد کربنی بار ذخیره شده در حد فاصل بین الکترود و مواد فعال و الکترولیت تجمع می‌یابد. در این فرآیند هیچ واکنش فارادی در سطح الکترود و هیچ واکنش الکتروشیمیایی در درون الکترولیت اتفاق نمی‌افتد (۱-۳-a). در باتری‌ها با قابلیت شارژ مجدد مکانیسم ذخیره بار از طریق انجام یک واکنش برگشت پذیر الکتروشیمیایی در سطح الکترود و درون محلول الکترولیت انجام می‌پذیرد (شکل ۱-۳-b). بنابراین مواد الکترودی باید به راحتی اجازه ورود و خروج گونه‌هایی که واکنش اکسایش و احیا را انجام می‌دهند به درون سطح الکترود را بدهند. ذخیره بار در وسایل شبه‌خازنی بر اساس انجام واکنش فارادی در سطح الکترود بدون نفوذ گونه‌ها به درون بالک محلول اتفاق می‌افتد (شکل ۱-۳-c). در این مورد l طول نفوذ می‌باشد که خیلی کوچکتر از ضخامت لایه نفوذ می‌باشد $l < 2(Dt)^{1/2}$ که l طول لایه نفوذ، D ضریب نفوذ و t زمان است. همانطور که از نام وسایل هیبریدی برمی‌آید این وسایل بین ابرخازن‌ها و باتری‌ها هستند و رفتارشان بینابین لایه دوگانه الکتریکی و فرآیند فارادی است (۱-۳-d).

1- Electrochemical Double Layer Capacitor (EDLC)



شکل (۱-۳) سیستم‌های ذخیره انرژی متفاوت الکتروشیمیایی. (a) خازن لایه دوگانه الکتریکی (b). باتری (c). شبه‌خازن و (d). سیستم هیبریدی [۲].

باید ذکر شود که تفاوت فرآیند ذخیره بار در سیستم‌های خازن‌های لایه دوگانه الکتروشیمیایی و شبه‌خازنی در ماهیت و رفتار خازنی است و پروفایل ولتاموگرام چرخه‌ای^۱ آن‌ها نزدیک مستطیل است و پروفایل شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک آن‌ها شبه مثلثی می‌باشد و پیشوند pseudo تنها تفاوت در مکانیسم ذخیره بار را در آن‌ها نشان می‌دهد. به عبارت دیگر ولتاموگرام‌های پیک مانند و پروفایل‌های غیرخطی شارژ و دشارژ مربوط به پروفایل‌های باتری‌ها و وسایل هیبریدی می‌باشد. بنابراین مکانیسم ذخیره بار به سه دسته ۱. ذخیره بار غیر فارادیک خازنی^۲ و ۲.

1- Cyclic Voltametry (CV)

2- None Faradic Charge storage (CNFs)

ذخیره بار فارادیک خازنی^۱ ۳. ذخیره بار فارادیک غیرخازنی (NCFs)^۲ تقسیم می‌شود. معیار درست برای سنجش مکانیسم ذخیره بار خازنی ظرفیت (F) و برای سنجش مکانیسم ذخیره بار فارادیک غیرخازنی ظرفیت بار ویژه (mAh برای مثال q/3.6) است. بنابراین اگر معیار درست برای اندازه‌گیری مکانیسم ذخیره بار متناسب به کار گرفته شود بسیاری از ظرفیت‌های ویژه‌ی گزارش شده در متون علمی تعجب آور نخواهد بود.

حالا سوال این است که چگونه بین مکانیسم‌های مختلف ذخیره بار تمییز قائل شویم. مکانیسم وسایل خازن لایه دوگانه الکتریکی به طور واضحی با مکانیسم ذخیره بار فارادیک متفاوت است. نکته سردرگم کننده زمانی ایجاد می‌شود که محققان تلاش دارند بین باتری‌ها و شبه‌خازن‌ها تمییز قائل شوند که مکانیسم ذخیره بار در هر دو فارادیک می‌باشد. دو نکته کلیدی برای تشخیص این دو مکانیسم وجود دارد: ۱. تغییر فاز مواد میزبان در باتری‌ها که به صورت ولتامتری چرخه‌ای پیک دار شده و پروفایل‌های شارژ و دشارژ پهن شده در آمده‌اند در حالی که در مواد شبه‌خازنی ولتامتری‌های چرخه‌ای یا مستطیلی شکل باقی مانده‌اند و یا پیک‌های آن‌ها بسیار پهن شده‌اند. ۲. سینتیک ذاتی واکنش‌های فارادی که واکنش‌های اکسایش کاهش در باتری‌ها هستند تحت کنترل لایه نفوذ هستند ($Ia \propto v^{0.5}$) در حالی که در شبه‌خازن‌ها جریان به طور مستقیم با سرعت روبش متناسب می‌باشد ($Ia \propto v$). سیستم‌های ذخیره بار هیبریدی رفتاری بینابین خازن‌ها و باتری‌ها نشان می‌دهند. سهم مشارکت هریک از دسته‌بندی‌هایی که در مکانیسم ذخیره بار ذکر شد توسط تجزیه و تحلیل داده‌های ولتامتری چرخه‌ای قابل بررسی است [۹ و ۱۰].

۲-۱ قواعد پایه ای شارژ و دشارژ با جریان ثابت در خازن‌های فیزیکی

یک خازن انرژی را به صورت بار الکتریکی به روی دو صفحه هادی که توسط یک عایق الکتریسیته از هم جدا شده‌اند ذخیره می‌کند. وقتی که بار الکتریکی (الکترون) از یک صفحه به سمت صفحه دیگر حرکت می‌کند بار مثبت به روی یک صفحه و بار منفی به روی صفحه دیگر القا می‌شود. در گام اول که شارژ نامیده می‌شود الکترون آزادانه از صفحه مثبت به صفحه منفی حرکت می‌کند. با گذر زمان الکترونی که در صفحه منفی جمع شده است الکترون‌های ورودی را دفع می‌کند. هرچه زمان بیشتری می‌گذرد این دافعه نیز بیشتر می‌شود و بنابراین با گذشت زمان پتانسیل

1- Faradic Charge storage (CFs)

2 -None Capacitance Faradic Charge Storage(NCFs)

لازم برای انتقال الکترون به صفحه منفی بیشتر می‌شود. حال اگر جهت جریان به کار گرفته شده معکوس شود الکترون‌های ذخیره شده در خازن از طریق مدار خارجی شروع به حرکت می‌کنند تا به صفحه مقابل برسند که این حالت را در خازن‌ها دشارژ می‌نامند. این فرآیند آنقدر اتفاق می‌افتد که تمامی الکترون‌های تجمع‌یافته در صفحه خازن از طریق مدار خارجی به صفحه مقابل حرکت کنند و پتانسیل صفحه‌های خازن تا صفر افت کند.

معادله اصلی در تعریف رفتار خازنی به شکل ذیل ارائه شده است:

$$q(t) = CV(t) \quad (1-1)$$

q بار بر حسب کولن، C ظرفیت خازنی بر حسب فاراد و V ولتاژ بر حسب ولت می‌باشد. همچنین زیروند t نشانگر تابع زمان بودن پارامترهای بار و ولتاژ می‌باشد. با مشتق گرفتن از رابطه بالا معادله زیر بدست می‌آید.

$$\frac{dq}{dt} = C \frac{dv}{dt} \quad (2-1)$$

از طرف دیگر چون مشتق بار نسبت به زمان جریان را حاصل می‌کند. می‌توان رابطه بالا را به شکل زیر نیز نوشت.

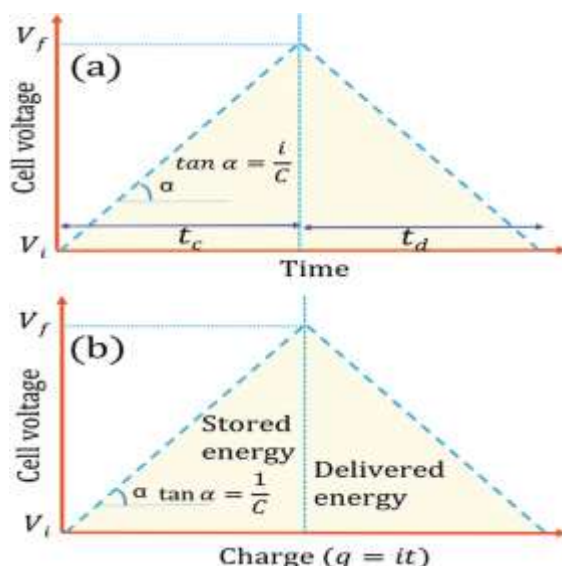
$$dV = \frac{i}{C} dt \quad (3-1)$$

در عمل ظرفیت یک خازن وابسته به ولتاژ است با این وجود در خازن‌های خطی ظرفیت ثابت در نظر گرفته می‌شود.

معادله (۳-۱) نشان می‌دهد که ولتاژ عبوری از روی صفحات خازن به صورت خطی با گذشت زمان تغییر می‌کند و شیب خط این تغییر $\frac{i}{C}$ می‌باشد (شکل ۱-۴-۱). این رابطه همچنین نشان می‌دهد که هرچه ظرفیت خازن بیشتر باشد تغییرات ولتاژ کندتر خواهد بود و نیز هر چه جریان بیشتری از خازن عبور کند تغییرات ولتاژ عبوری نیز بیشتر می‌شود.

فرآیند شارژ و دشارژ به جهت جریان بستگی دارد. اگر جریان وارد خازن شود (شارژ) ولتاژ افزایش می‌یابد و اگر جریان از خازن خارج شود (دشارژ) ولتاژ کاهش می‌یابد. با توجه به (شکل ۱-۴-۱) زمان شارژ و زمان دشارژ که از روی محور X ها به دست می‌آید اطلاعاتی را راجع به ویژگی‌های خازن مشخص می‌کند. همچنین اگر زمان شارژ و دشارژ باهم برابر باشد نشان‌دهنده این است که عملکرد خازن به صورت ۱۰۰٪ بهینه می‌باشد. پنجره‌ی پتانسیلی یک

خازن نیز توسط محور y این شکل بدست می‌آید. برای تعیین میزان انرژی ذخیره شده در خازن در هنگام شارژ و انرژی آزاد شده توسط همان خازن در هنگام دشارژ، باید مساحت سطح زیر منحنی شکل (۱-۴-۱) را به روش انتگرال گیری محاسبه نمود (شکل ۱-۴-۲).



شکل (۱-۴) نمودار ولتاژ بر حسب زمان (a) و ولتاژ بر حسب بار (b) در یک خازن ایده‌آل که بایک جریان ثابت در یک زمان مشخص شارژ شده و سپس با همان جریان دشارژ می‌شود [۲].

۳-۱ وسایل ذخیره انرژی الکتروشیمیایی

۱-۳-۱ تاریخچه و دسته‌بندی

باتری‌ها به عنوان متداول‌ترین شکل وسایل ذخیره انرژی از زمان‌های قدیم مورد استفاده قرار می‌گرفتند. ایرانیان باستان احتمالاً از وجود الکتریسیته قبل از کشف آن آگاه بوده‌اند. باتری‌هایی که از کوزه‌های سفالی پر از محلول سرکه که از یک لوله‌ی آهنی احاطه شده توسط سلیندر مسی تشکیل شده‌اند اولین نسل باتری‌های ساخته شده توسط بشر بوده‌اند. از این کوزه سفالی برای تولید الکتریسیته با پتانسیل ۱.۱ تا ۲ ولت جهت آبکاری نقره و طلا استفاده می‌شده است. تاریخچه باتری‌های مدرن به سالهای ۱۸۰۰ باز می‌گردد وقتی که الکساندرو ولتا مفهوم پتانسیل الکتریکی و ولتاژ را تبیین نمود [۱۱-۱۷].

شروع تکنولوژی خازن‌ها نیز به سال ۱۷۴۵ باز می‌گردد. خازن‌های کاغذی که حاصل ساندویچ شدن نوار کاغذی آغشته به موم یا فلز که بین دو فویل فلزی پیچیده شده اطراف یک سیلندر است در سال ۱۸۷۶ اختراع شد. آلومینیوم و تانتالیوم فلزاتی بودند که اگر در درون محلول مناسب فرو برده می‌شدند باعث ایجاد یک لایه اکسیدی به روی خود می‌شدند. این فلزات قادر بودند که جریان را در یک جهت از خود عبور دهند اما به دلیل تشکیل لایه اکسیدی مانع از عبور جریان در جهت مخالف خود می‌شدند. با توجه به این خاصیت اولین خازن الکترولیتی برپایه آلومینیوم با خلوص بالا که لایه اکسیدی به عنوان دی‌الکتریک آن بود در سال ۱۸۹۶ ساخته و ثبت اختراع شد. خازن بعدی که حاوی میکا به عنوان دی‌الکتریک خود بود در سال ۱۹۰۹، خازن بر پایه پلی اتیلن ترفتالات در سال ۱۹۴۱ و خازن دارای دی‌الکتریک پلاستیکی در سال ۱۹۵۹ ساخته شدند. اولین اختراع که مفهوم وسایل ذخیره بار لایه دوگانه الکتريکی را شرح می‌داد در سال ۱۹۵۷ به ثبت رسید. در این ثبت اختراع از مواد مزو حفره کربنی که به روی جمع کننده‌ی جریان فلزی نشانده شده بودند و در درون محلول سولفوریک اسید قرار گرفته بودند استفاده شد. اگرچه این وسیله کاربردی نبود و هیچ گاه تجاری نشد. اولین خازن لایه دوگانه تجاری (ظرفیت ۱ فاراد و ولتاژ ۵.۵ ولت) در سال ۱۹۷۱ توسط شرکت الکتريکی نیپون معرفی شد [۱۸-۲۵].

مفهوم شبه‌خازنی نیز برای اولین بار توسط تراساتی^۱ و بوزاناکا^۲ در سال ۱۹۷۱ گزارش شد که دنیای جدیدی از موقعیت‌ها را برای دستیابی به ظرفیت‌های ویژه برای سیستم‌های مختلف ایجاد می‌کرد. اولین میکرو ابرخازن مسطح به هم پیوسته در سال ۲۰۰۳ با الکترودهای پلی‌پیرول ساخته شد. بعد از گزارش اولین میکرو ابرخازن، روش‌های خلاقانه‌ی بیشتر و بیشتری برای ساخت ابرخازن‌ها شامل میکرو ساخت لیتروگرافی^۳، پرینت اینکجت^۴، ساخت لایه به لایه توسط لیزر و پرینت اسکرین ارائه شد. با وجود توسعه روز افزون وسایل ذخیره انرژی از پیل ولتایی تا باتری‌های لیتیومی، هریک از تکنولوژی‌های باتری و خازنی به تنهایی دارای ایراداتی هستند که همچنان جزو مشکلات اصلی صنعت می‌باشند. ترکیب باتری‌ها با دانسیته بالا به ابرخازن‌ها با توان و قدرت شارژ و دشارژ سریع موقعیت‌های فراوانی

1- Trasatti

2- Buzzanaca

3- litrography

4- Print inject

را برای حذف ایرادات هریک از این وسایل به تنهایی می‌دهد. بنابراین در طی دو دهه اخیر وسایل ذخیره انرژی هیبریدی که ترکیبی از این دو است توسعه و ساخته شده است [۲۶-۳۱].

وسایل ذخیره انرژی الکتروشیمیایی به سه دسته کلی ۱. باتری‌ها (شامل باتری‌های نوع اول و دوم) ۲. ابرخازن‌ها و ۳. سیستم‌های هیبریدی تقسیم می‌شوند. هر وسیله ذخیره انرژی دارای یک قطب مثبت، قطب منفی، الکترولیت، جدا کننده و جمع کننده جریان است.

الکترودها اجزای فعالی هستند که برای بارگذاری مواد فعال در ذخیره انرژی استفاده می‌شوند. الکترودها به سلول اجازه می‌دهند که الکترون‌ها از طریق مدار خارجی از یک نیم سلول به نیم سلول دیگر حرکت کنند. در ابرخازن‌های پیشرفته الکترولیت بی‌اثر جای خود را به الکترولیت اکسایش کاهشی که قادر است واکنش‌های فارادیک در حد فاصل الکتروود و الکترولیت انجام دهد داده است. جدا کننده‌ها غشاهای نفوذ پذیری هستند که قطب‌های مثبت و منفی سلول را از هم جدا می‌کنند. جدا کننده‌ها از ایجاد اتصال کوتاه بین دو نیم سلول جلوگیری می‌کنند در حالی که اجازه تبادل یون بین دو نیم سلول را که امر حیاتی برای تکمیل چرخه سلول است را می‌دهند. هرچند با استفاده از الکترولیت‌های فاز جامد، ژل و یا پلیمری، دیگر نیازی به جدا کننده نمی‌باشد و این نیز یکی از پیشرفت‌ها در ساخت وسایل ذخیره انرژی می‌باشد. جمع کننده‌های جریان برای انتقال بهینه الکترون از الکترودها به پایانه‌های باتری استفاده می‌شوند. اگرچه توسعه مواد الکتروودی فعال هادی مثل کربن نانوتیوپ، گرافن دو بعدی و غیره نیاز به استفاده از جمع کننده‌های جریان را حذف کرده است.

در بسیاری از مقالات الکتروود منفی آند نامیده می‌شود و الکتروود مثبت کاتد، اما این نامگذاری تنها در باتری‌های نوع اول که قطب‌های مثبت و منفی تا انتها ثابت باقی می‌مانند درست است و در باتری‌های نسل دوم (باتری‌های با قابلیت شارژ مجدد) و ابرخازن‌ها که دائماً در حال شارژ و دشارژ هستند و واکنش‌های اکسایش و کاهشی معکوس در دو الکتروود رخ می‌دهند استفاده از این تعریف برای آن‌ها نادرست است و الکتروود در حال شارژ الکتروود منفی است و آند خوانده می‌شود در حالت دشارژ الکتروود مثبت می‌شود و باید کاتد نامیده شود از این رو برای جلوگیری از

سردرگمی در این نوع نامگذاری از این پس بهتر است اصطلاحات مثبت و منفی جایگزین نامگذاری کاند و آند شود [۳۲ و ۳۳].

۱-۳-۲ باتری‌ها

باتری‌ها یکی از وسایل ذخیره انرژی هستند که انرژی شیمیایی ذخیره شده در مواد الکترودی فعال را به طور مستقیم از طریق واکنش اکسایش کاهش و یا انتقال بار به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. واکنش در قطب منفی الکترون را به مدار خارجی تزریق می‌کند و واکنش در قطب مثبت این الکترون تولید شده را مصرف می‌کند و الکترولیت درون سلول نیز محیط لازم برای انتقال بار از طریق یون‌ها را بین دو الکتروود مثبت و منفی تامین می‌کند. دو نوع اصلی باتری‌ها وجود دارد: ۱. باتری‌های اولیه یا باتری‌های غیر قابل شارژ. ۲. باتری‌های ثانویه یا باتری‌ها با قابلیت شارژ مجدد. علاوه بر این تقسیم‌بندی دسته‌های دیگری از باتری‌ها نیز وجود دارند که بر اساس عملکرد و یا نوع طراحی طبقه‌بندی می‌شوند.

(الف) باتری‌های ثابت در مقابل باتری‌های شناور: باتری‌های ثابت دارای الکترولیت ثابت با الکترودهای جامد مشخص هستند اما باتری‌های شناور دارای دو محلول الکترولیت در دو مخزن مجزا هستند که در طول به سمت الکترودهای جامد در جریان هستند. باید این نکته ذکر شود که در باتری‌های ثابت بار به روی مواد الکترودی فعال ذخیره می‌شود اما در باتری‌های شناور بار در بخش‌های محلول در الکترولیت ذخیره می‌شود. از جمله معروف‌ترین باتری‌های شناور به باتری‌های Zn-Br_2 و $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}-\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ می‌توان اشاره نمود. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های این باتری‌ها این است که به سادگی و تنها با تعویض محلول الکترولیت می‌توانند شارژ مجدد شوند.

(ب) باتری‌های نامحلول/ترسیمی در مقابل باتری‌های کمپلکس شده/کمپلکس نشده: باتری‌های نامحلول/ترسیمی بر اساس واکنش شیمیایی اتفاق افتاده در درون سلول بار را ذخیره می‌کنند در حالی که باتری‌های کمپلکس شده/کمپلکس نشده بر اساس دافعه و بازرائش یون‌های باردار از قطب‌های مثبت و منفی بار را ذخیره می‌کنند.

(ج) باتری‌های بسته در مقابل باتری‌های باز: در باتری‌های بسته تمام تجهیزات لازم باتری در درون آن تعبیه می‌شود و باتری به طور کامل از محیط اطراف مجزا می‌شود. اما در باتری‌های باز بعضی از اجزای آن (مثل اکسیژن) از محیط اطراف تامین می‌شود.

بر اساس ماهیت الکترولیت و حالت فیزیکی آن باتری‌ها به چند دسته تقسیم می‌شوند.

(د) باتری‌های آبی و غیرآبی: باتری‌های متداول که در صنعت بسیار استفاده می‌شوند باتری‌های سرب اسید، نیکل کادمیوم و باتری‌های نیکل/هیدرید فلزی می‌باشند که از نمک آبی به عنوان الکترولیت استفاده می‌کنند. باتری‌های غیرآبی از محلول الکترولیت قطبی آپروتیک بدون پروتون یا اتم هیدروژن فعال تشکیل شده‌اند. بیشتر باتری‌های لیتیومی از نمک لیتیوم مثل LiPF_6 ، LiAsF_6 ، $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ و یا LiSO_3CF_3 محلول در حلال‌هایی مثل استونیتریل، اتیلن کربنات، دی اتیل کربنات، پروپیلن کربنات، ۱و۲ دی متوکسی اتان، دی متیل سولفوکسید، تترا هیدرو فوران و یا مخلوطی از دویا سه حلال که پیش‌تر ذکر شد به عنوان باتری‌های غیرآبی طبقه‌بندی می‌شوند. الکترولیت‌های غیرآبی در چند دسته شامل الکترولیت‌های آلی، پلیمری، مایع یونی و فاز جامد طبقه‌بندی می‌شوند.

(ر) باتری‌ها با الکترولیت جامد در مقابل باتری‌ها با الکترولیت مایع (تر): بیشتر باتری‌ها برای تنظیم بار از الکترولیت مایع بین دو الکتروود استفاده می‌کنند. اما مشکل این نوع باتری‌ها وجود خطرات زیست محیطی آن‌ها می‌باشد بنابراین از باتری‌ها با الکترولیت جامد که دارای الکتروود و الکترولیت جامد هستند استفاده می‌شود. الکترولیت‌های جامد هادی‌های مناسبی برای یون‌ها و عایق‌های کامل الکترون می‌باشند. برای مثال Ag_4RbI_5 برای هدایت Ag^+ و $\text{LiI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ برای هدایت Li^+ . ویژگی باتری‌ها با الکترولیت جامد کم حجم بودن آن‌ها می‌باشد اما ایراد اصلی آن نیز مقاومت بالای یون‌ها در سطح تماس بین الکترولیت و الکتروود است.

(ز) باتری‌های اسیدی و بازی: باتری‌های آبی نیز بر اساس نوع الکترولیت خود به سه دسته باتری‌های اسیدی مثل باتری سرب / اسید، باتری‌های خنثی مثل باتری روی / هوا و باتری قلیایی مثل باتری نیکل کادمیوم و یا روی / منگنز دی اکسید تقسیم می‌شوند [۳۴ و ۳۵].

همانطور که اشاره شد بار ذخیره شده در یک باتری از طریق یک واکنش برگشت پذیر فارادی اکسایش / کاهش مواد الکترودی فعال ایجاد می شود. مقدار این انرژی الکتریکی تابعی از پتانسیل سل است که از روش اصول و قواعد فیزیکی شیمیایی ترمودینامیک مشخص می شود. تنوع بسیار زیادی از گونه های فلزی و پلیمرهای هادی به عنوان مواد الکترودی مطرح شده اند و پیشرفت های زیادی در زمینه باتری های غیرلیتیومی ایجاد شده است اما با این حال باتری های لیتیومی در بین تمامی باتری ها بهترین آن ها است که به خاطر ویژگی ها و قدرت ذخیره انرژی بالای آن می باشد. اساس کار باتری های لیتیومی به کمپلکس شدن و استخراج یون لیتیوم در قطب های مثبت و منفی آن می باشد. در هنگام شارژ مقداری از یون های لیتیوم از قطب مثبت از طریق الکترولیت به قطب منفی مهاجرت می کنند و در آنجا باقی می ماند که در نتیجه انرژی در باتری ذخیره می شود. در هنگام دشارژ فرآیند معکوس اتفاق می افتد. اختلاف پتانسیل شیمیایی لیتیوم در دو الکتروود باعث می شود که یون لیتیوم از درون قطب مثبت خارج شود و از طریق الکترولیت به قطب مثبت مهاجرت کند. در همین لحظه برای اینکه الکترولیت خنثی باقی بماند الکترون ها از طریق مدار خارجی به قطب مثبت مهاجرت می کنند. انرژی که یک باتری ایجاد می کند بستگی به قابلیت ذخیره بار آن توسط مواد الکترودی فعال و واکنش های اکسایش کاهش که در دو الکتروود اتفاق می افتد دارد. بنابراین مواد الکترودی فعال باید به راحتی اجازه کمپلکس شدن و کمپلکس زدایی گونه های فعال را در سطح الکتروود بدهند. قطب مثبت باتری های لیتیومی معمولاً از $\text{LiMPO}_4 (\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn})$ ، LiMn_2O_4 ، $\text{LiMO}_2 (\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn})$ ساخته می شود. محدودیت اصلی LiCoO_2 قیمت بالا و کاهش ظرفیت در شارژ و دشارژهای طولانی می باشد. محدودیت اصلی LiNiO_2 پایداری کم آن در دماهای بالا می باشد. ضعف اصلی LiMnO_2 نیز عدم پایداری در چرخه های زیاد می باشد که به خاطر خاصیت لایه ای منگنز اکساید و شسته شدن آن می باشد. ایراد اصلی LiMPO_4 هدایت الکتریکی و یونی پایین آن است. برای مقابله با این ایرادات مواد الکترودی را با عناصر مختلف دوپه می کنند و این محدودیت ها را به حداقل می رسانند [۳۶-۴۲].

انتخاب مواد الکتروودی فعال برای قطب منفی باتری‌های لیتیومی به مواد الکتروودی پایه کربنی و پایه تیتانیومی محدود می‌شود. اکسید فلزی لیتیوم هدایت الکتریکی پایینی داشته و در نتیجه ظرفیت ایجاد شده توسط آن در اندازه‌های میکرو پایین می‌باشد.

۳-۳-۱ ابرخازن‌های الکتروشیمیایی

۱-۳-۳-۱ ابرخازنهای لایه دوگانه الکتریکی

ظرفیت در یک خازن توانایی ذخیره بار به روی صفحه خازن معرفی می‌شود. هرچه فاصله‌ی بین دو صفحه خازن نزدیک‌تر و نیز هر چه مساحت سطح الکترودها بیشتر باشد در یک مقدار مساوی ولتاژ بار بیشتری روی خازن ذخیره شده و ظرفیت آن افزایش می‌یابد. برای یک وسیله ذخیره انرژی ایده‌آل‌ترین حالت این است که مقدار انرژی ذخیره شده و آزاد شده بدون کاهش توان آن افزایش یابد. نانوتکنولوژی راه مناسبی را برای افزایش مساحت سطح در اختیار قرار می‌دهد. کاهش اندازه‌ها تا مقیاس نانو باعث کاهش مسیر نفوذ یون به درون مواد الکتروودی شده و مساحت سطح در دسترس را به شدت افزایش می‌دهد. استفاده از جدا کننده و الکترولیت فاصله بین صفحات خازنی را کاهش می‌دهد و در نتیجه تحرک یون‌ها به قطب‌های مخالف به صورت سریع و برگشت پذیر انجام می‌شود. بنابراین ابرخازن‌ها از چند لحاظ با خازن‌های فیزیکی متفاوت هستند. ۱. صفحات ابرخازنی دارای مساحت سطح خیلی بالاتری هستند. ۲. فاصله بین صفحات بسیار کمتر است. و در نتیجه بار ذخیره شده در ابرخازن‌ها هزار، میلیون و حتی میلیارد برابر خازن‌های فیزیکی می‌باشد. قابل توجه است، بدانیم در ابرخازن‌ها دو لایه دوگانه الکتریکی در قطب‌های مثبت و منفی تشکیل می‌شود و گویی دو خازن به صورت سری به هم وصل شده‌اند.

همه‌ی روش‌های ارزیابی عملکرد ابرخازن‌ها بر این فرضیه استوار است که مدار یک ابرخازن را می‌توان به صورت مدار یک مقاومت-خازن ساده سازی کرد. بنابراین فرض می‌شود که یک مقاومت به صورت سری به یک خازن ایده‌آل وصل شده است تا قواعد فیزیکی ابرخازن بررسی شود. یک چنین سیستمی می‌تواند هم با جریان ثابت و هم با ولتاژ ثابت شارژ شود، اما به دلیل اینکه شارژ و دشارژ با جریان ثابت در ابرخازن‌ها متداول‌تر است این حالت بررسی می‌شود [۴۳-۷۴].

با عبور جریان ثابت از مدار R-C پتانسیل روی صفحات خازن V_C با گذشت زمان تغییر می‌کند و در نهایت تغییرات پتانسیل یک سل از رابطه زیر پیروی می‌کند.

$$V_C(t) = \frac{q(t)}{C} \quad (4-1)$$

با مشتق گرفتن از رابطه بالا رابطه زیر حاصل می‌شود

$$dV_C = \frac{i}{C} dt \quad (5-1)$$

که با نو آرای و انتگرال گیری از رابطه بالا داریم

$$dV = iR + \frac{i}{C} dt \quad (6-1)$$

$$\int_{V_i}^{V_f} dv = iR + \frac{i}{C} \int_{t_1}^{t_2} dt \quad (7-1)$$

و بنابراین

$$\Delta V = iR + \frac{i}{C} \Delta t \quad (8-1)$$

مکانیسم ذخیره بار در ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی بر اساس جذب یون‌های الکترولیت در سطح مواد الکترودی برخازن می‌باشد. بنابراین هرچه مساحت سطح در دسترس و همچنین هدایت این گونه خازن‌ها بیشتر باشد ظرفیت خازنی نیز بیشتر است. مواد کربنی نانوساختار با مساحت سطح و هدایت بالا انتخاب خوبی به عنوان مواد الکترودی این خازن‌ها می‌باشد. ظرفیت لایه دوگانه مواد پایه کربنی توسط ساختار آن‌ها به ویژه حفرات و مساحت سطح ویژه آن‌ها کنترل می‌شود [۴۵-۴۹].

سیمون و گوتسی^۱ ارتباط بین ظرفیت و اندازه یون‌ها را در الکترولیت‌های مایع یونی بررسی و تحقیق کردند و نشان دادند که به صورت ایده‌آل بیش‌ترین ظرفیت زمانی به دست می‌آید که اندازه حفره با اندازه یون برابر باشد. جی^۲ ارتباط بین ظرفیت و مساحت سطح را برای انواع مواد پایه کربنی بررسی کرد. ظرفیت وزنی (Fg^{-1}) با افزایش

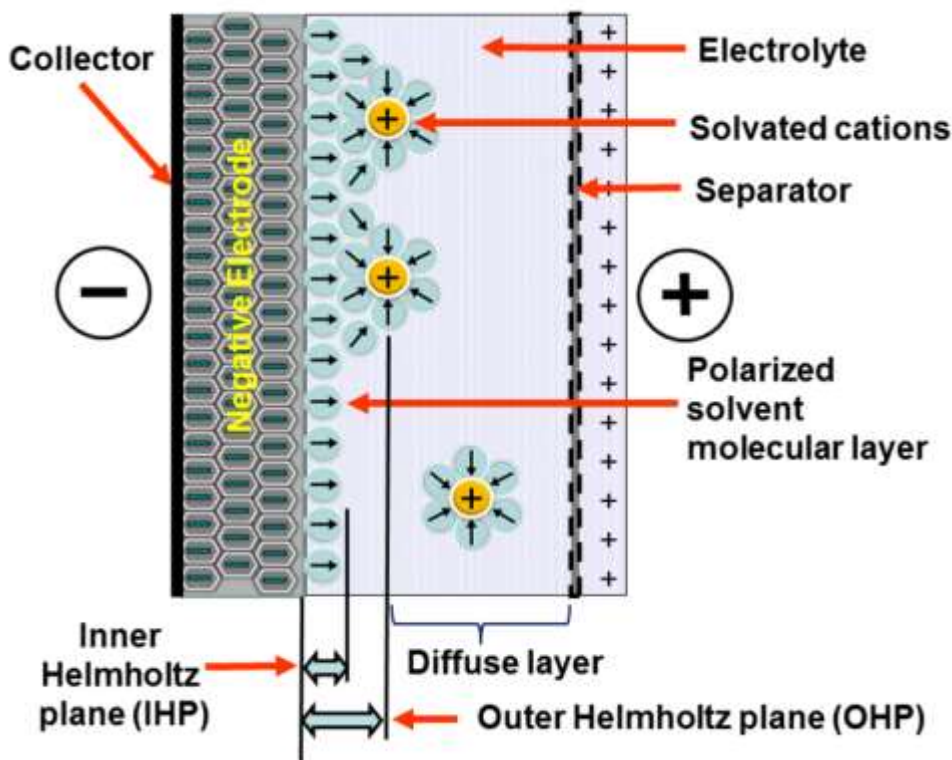
1- Simon and Gogotsi

2 - Ji

مساحت سطح افزایش می‌یابد اما ظرفیت نرمال شده با مساحت واقعی که حاصل نسبت ظرفیت ویژه به مساحت سطح ویژه است به تدریج کاهش می‌یابد و در $5\mu\text{Fcm}^{-2}$ جایی که مساحت سطح از $1500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ بیشتر می‌شود ثابت می‌ماند [۴۹-۵۶].

کشف و توسعه هترو اتم‌های دوپه شده بر روی مواد پایه کربنی یکی از شاخه‌های پر طرفدار برای توسعه مواد فعال الکترودی در ساخت ابرخازن‌ها می‌باشد. دوپه کردن هترو اتم‌هایی مثل نیتروژن، اکسیژن، گوگرد، فسفر به شبکه مواد کربنی باعث افزایش فعالیت شیمیایی، افزایش خیسی پذیری^۱، افزایش هدایت و همچنین باعث ایجاد ویژگی‌های شبه‌خازنی می‌شود. بور و نیتروژن به عنوان همسایگان کربن با شعاع اتمی نزدیک به کربن و با کمبود یک الکترون برای بور و اضافه بودن یک الکترون برای نیتروژن کاندیداهای مناسبی برای دوپه شدن در ساختمان شبکه‌ی کربن می‌باشند. دوپینگ نیتروژن به داخل قالب شبکه کربنی بهتر از بقیه هترو اتم‌ها باعث اصلاح عملکرد کربن می‌شود چراکه نیتروژن با اتم‌های کربن مجاور خود پیوند کوالانسی قوی می‌دهد و از این رو باعث افزایش هدایت و ایجاد جایگاه فعال در رفتار شبه‌خازنی وسایل ذخیره انرژی می‌شود [۵۶-۶۶].

به طور کلی وسایل ذخیره انرژی لایه دوگانه، عملکرد و بازه چرخه‌ای خوبی دارند و پروفایل ولتاژمتری چرخه‌ای آن‌ها نزدیک به مستطیل و پروفایل شارژ و دشارژ آن‌ها نزدیک به مثلث است. در خازن‌های لایه دوگانه الکتریکی جذب و واجذب یون‌ها در حدفاصل الکتروود و الکترولیت در غیاب محدودیت‌های نفوذ به صورت سریع اتفاق می‌افتد بنابراین تغییرات پتانسیل به زمان ثابت است. ساده‌ترین مدل برای توجیه این فرآیند مدل هلموتز می‌باشد (شکل ۱-۶). برپایه این مدل در ولتاژ اعمالی الکتروود فرو رفته در الکترولیت یون با بار مخالف را جذب و یون هم بار را دفع می‌کند بنابراین دو لایه فشرده از بار در سطح تماس الکتروود و الکترولیت تشکیل می‌شود که لایه دوگانه الکتریکی نامیده می‌شود. ظرفیت لایه دوگانه در سطح تماس بین هر کدام از الکتروودها و الکترولیت به صورت یک خازن فیزیکی معمولی در نظر گرفته می‌شود و محاسبه می‌شود. برخلاف فرضیه هلموتز یون‌ها در درون محلول متحرک هستند و تحت تاثیر نفوذ و نیروهای الکترواستاتیک می‌باشند.



شکل ۱-۶ مدل ارائه شده هلمهولتز برای لایه دوگانه الکتریکی در ابر خازن های الکتروشیمیایی

در مدل دیگری که توسط گوی چاپمن ارائه شد یون ها به صورت بارهای نقطه ای در نظر گرفته می شوند و غلظت یون ها در محلول نزدیک سطح الکترود از توزیع بولتزمان پیروی می کند. اگرچه این مدل، مدل نزدیکتری به واقعیت بود اما در مواقعی که لایه دوگانه به شدت باردار می شد قادر به توجیه نبود. مدل پیشرفته تر از مدل های قبلی که مدل گوی چاپمن اشترن است که ایده هلموتز و گوی چاپمن را ترکیب کرده است [۶۷-۷۹]. این مدل با دقت بیشتری جزئیات ساختار لایه دوگانه الکتریکی را نشان می دهد. بر اساس این مدل لایه دوگانه الکتریکی شامل چندین لایه می باشد که شامل لایه داخلی هلموتز، لایه خارجی هلموتز و لایه نفوذ که مجاور با الک محلول می باشد. در لایه اشترن که شامل لایه داخلی و خارجی هلموتز هست یون ها حلال زدایی می شوند و یا به صورت جزیی حلال پوشی می شوند که به خاطر نیروی قوی بین یون ها و سطح الکترود می باشد. قابل توجه هست که پتانسیل در لایه های دوگانه هلموتز نسبت به پتانسیل سطح الکترود با شیب متفاوت از همدیگر دچار افت می شود. با گسترش لایه نفوذ تغییرات پتانسیل کمتر می شود و از حالت خطی به حالت ثابت تبدیل می شود و بنابراین ظرفیت کل لایه دوگانه از رابطه (۱-۹) پیروی می کند [۸۰-۹۲].

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_{stern}} + \frac{1}{C_{diff}} \quad (9-1)$$

در سال‌های اخیر ساختار حفره ای مواد الکترودی که سطح تماس بالایی را ایجاد می‌کند و مسیر عبور مناسبی برای یون‌ها به وجود می‌آورد توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. اگرچه مدل ذکر شده در بالا برای خازن‌های صفحه ای قابل توجیه است اما در توضیح رفتار لایه دوگانه الکتریکی ساختارهای حفره ای ناتوان است. تحرک یون‌ها در بالک الکترولیت نسبت به حفرات مواد فعال الکترودی کاملاً متفاوت است. اندازه حفرات تاثیر بسزایی به روی تحرک یون‌های درون حفرات دارد. بیش‌ترین ظرفیت در مواد مزوحفره کربنی زمانی به دست می‌آید که اندازه حفرات با شعاع یون‌های حلال پوشی شده یکسان باشد. حفرات با قطر کمتر از نیم نانومتر برای یون‌های هیدراته مناسب نیستند و در دسترس الکترولیت برای تشکیل لایه دوگانه الکتریکی قرار نمی‌گیرند و حفرات با اندازه کمتر از ۱ نانومتر نیز برای الکترولیت‌های آلی مناسب نیستند. در میان مواد مزوحفره کربنی مواد با قطر بین ۳ تا ۵ نانومتر بهترین ظرفیت خازنی را نشان می‌دهند که از نظراندازه دو برابر اندازه شعاع یون‌های حلال پوشیده است و اجازه جذب و واجذب یون‌ها بر سطح مواد فعال الکترودی بر روی دیواره‌ها را می‌دهد.

تیم‌های تحقیقاتی سیمون و گوتسی در ادامه فعالیت‌های خود در رابطه با اندازه حفرات مواد مزوحفره کربنی به این نتیجه رسیدند که می‌توان ظرفیت خازنی را افزایش داد با وجود اینکه اندازه آن‌ها از قطر یون‌های حلال پوشی شده کمتر است. اگرچه هنوز مکانیسم کار به خوبی مشخص نشده اما تصور می‌شود که یون‌ها هنگام ورود به درون حفره‌ها به صورت جزیی حلال پوشی می‌شوند. با این حلال پوشی بین یون و سطح الکتروود فاصله ای ایجاد می‌شود که باعث افزایش ظرفیت خازنی می‌شود.

با عبور از خازن‌های مسطح تاثیر ساختار حفره‌ها در خازن‌های مزوحفره بر روی ظرفیت خازنی باید مورد توجه قرار گیرد. شکل حفره‌ها در مواد مزوحفره کربنی براساس نحوه سنتز ممکن است به شکل سیلندری کروی و غیره باشد. اگر شکل حفره به صورت سیلندری فرض شود آنگاه ظرفیت خازنی از رابطه زیر تعیین می‌شود.

$$C = \frac{2\pi\epsilon r\epsilon_0 L}{\ln\left(\frac{a}{b}\right)} \quad (10-1)$$

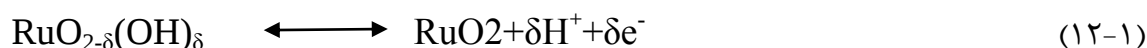
که l طول حفره a و b شعاع درونی و بیرونی سیلندر می باشد. ظرفیت نرمال شده خازن سیلندری نسبت به سطح از رابطه زیر بدست می آید.

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon r \epsilon_0}{b \ln(\frac{b}{b-d})} \quad (11-1)$$

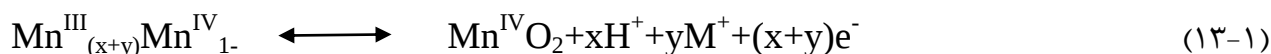
در واقعیت حفرات مواد فعال الکترودی یک شکل نیستند و شکل های متفاوتی با اندازه متفاوت از چندین نانومتر تا چند ده نانومتر دارند. بنابراین لازم است ظرفیت همه اشکال حفرات از ماکرو، مزو و میکرو حفرات در نظر گرفته شوند [۹۲-۱۰۰].

۱-۳-۲ شبه خازن ها

برخلاف پیشرفت هایی که در مواد کربنی در حوزه ابرخازن ها شده است محدودیت اصلی این ترکیبات ظرفیت ویژه و انرژی ویژه پائین می باشد. تلاش های زیادی برای غلبه بر دانسیته انرژی پائین ابرخازن ها شده است. افزایش دانسیته انرژی توسط رفتار شبه خازنی قابل دسترسی است. در شبه خازن ها^۱ علاوه بر تجمع بار در لایه دوگانه الکتریکی، بار از طریق انجام واکنش فارادیک اکسایش یا کاهش در سطح الکتروود نیز ذخیره می شود. رتنیوم اکساید اولین ماده ای بود که خاصیت شبه خازنی نشان داد. این ماده پنجره پتانسیلی گسترده ای دارد (۱.۲ ولت)، هدایت الکتریکی بالا، پایداری دمایی خوب و هدایت فلزی مناسب را داراست. در یک محیط اسیدی رفتار برگشت پذیر واکنش اکسایش و کاهش رتنیوم اکساید طبق رابطه زیر مشاهده می شود [۱۰۰-۱۱۴].

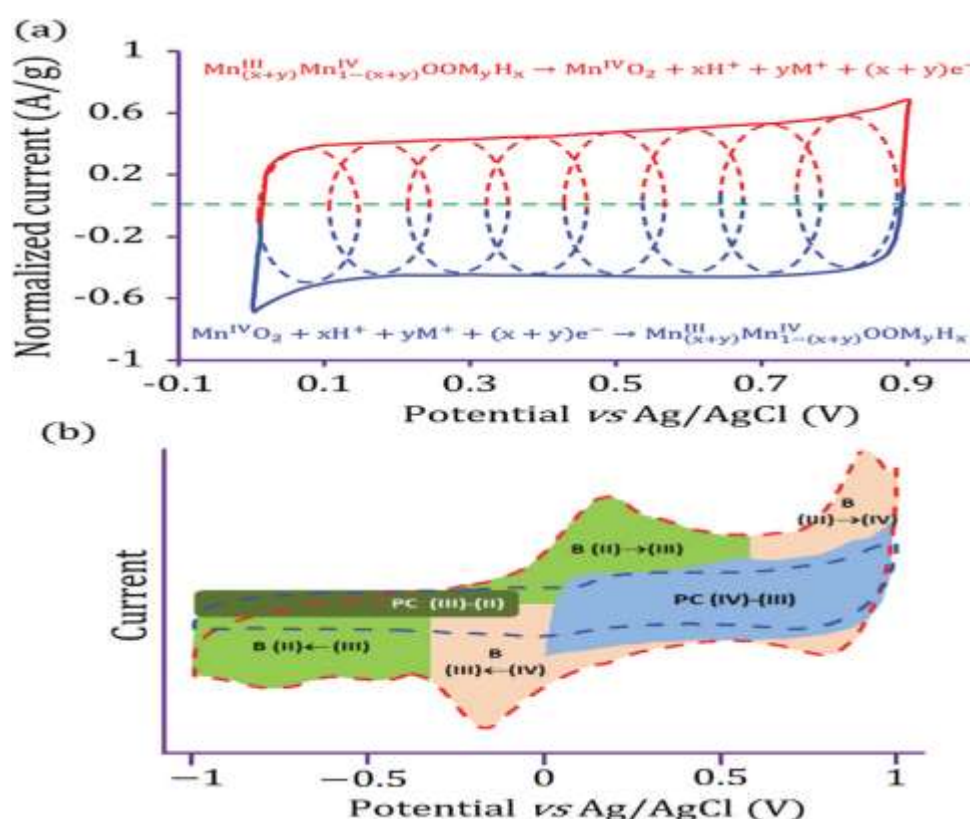


منگنز اکساید با قیمت نسبتاً پایین، سمیت پایین، دوستدار محیط زیست بودن و ظرفیت تئوری بالای 1300F/g کاندیدای مناسب دیگریست که واکنش اکسایش کاهش آن طبق رابطه زیر تعیین می شود.



¹ pseudocapacitors

باید ذکر شود که اگرچه روتنیوم اکساید و منگنز اکساید جزو اکسیدهای فلزی با رفتار شبه‌خازنی هستند با تغییر شرایط آزمایش پیک‌های اکسایش و کاهش در منحنی ولتامتری چرخه‌ای قابل مشاهده است. برای مثال برای منگنز اکساید در پنجره پتانسیلی ۱- تا ۱ ولت نسبت به الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید به وضوح پیک‌های اکسایش کاهش قابل مشاهده است اما در پنجره ۰ تا ۰/۹ ولت نسبت به الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید پروفایل ولتامتری چرخه‌ای مستطیلی است. این مشاهده که در (شکل ۷-۱) نشان داده شده است بیانگر این موضوع است که رفتار شبه‌خازنی تنها از یکی از حالت‌های اکسایشی منگنز اکساید ناشی می‌شود [۱۱۴-۱۲۴].



شکل (۷-۱) منحنی ولتامتری چرخه‌ای منگنز اکساید در الکترولیت پتاسیم سولفات ۱ مولار در محدوده پنجره

پتانسیلی متفاوت [۲]

مواد دیگر مورد استفاده در شبه‌خازن‌ها شامل اکسید فلزات واسطه، نیتrideها، فسفیدها، سولفیدها و پلیمرهای هادی می‌باشد. در کنار اکسید فلزات و پلیمرهای هادی، کاربردهای دو بعدی و نیتrideها، قالب‌های آلی فلزی و هیدروکسیدهای دو لایه مواد شبه‌خازنی هستند که اخیراً مورد توجه قرار گرفته‌اند.

یکی از راههای موثر در افزایش ظرفیت مواد شبه‌خازنی مزدوج کردن گونه‌های الکتروفعال معدنی باترکیبات آلی از طریق پیوند کوالانسی، غیر کوالانسی و پیوند پای-پای می‌باشد.

مکانیسم ذخیره بار در الکترودهای شبه‌خازنی به چند دسته ۱. اکسایش کاهش شبه‌خازنی ۲. بین لایه ای شبه‌خازنی ۳. دوپینگ شبه‌خازنی ۴. ترسیب پتانسیلی شبه‌خازنی تقسیم می‌شود.

اگرچه فرآیند فارادیک در ذخیره بار مواد شبه‌خازنی و باتری‌مانند دخیل هست اما سینتیک و پروفایل الکتروشیمیایی این دو کاملاً با هم متفاوت است. ارتباط بین جریان و سرعت روبش به طور کلی از رابطه زیر بیان می‌شود.

$$I = av^b \quad (1-14)$$

که پارامتر b در آن به مکانیسم ذخیره بار اشاره دارد. در الکترودهای شبه‌خازنی جریان به صورت خطی با سرعت روبش تغییر می‌کند و $b=1$ است. همچنین شدت جریان با رابطه $1-15$ نیز نشان داده می‌شود که در آن A مساحت سطح ماده الکترودی و C ظرفیت خازنی می‌باشد

$$= ACv|i| \quad (1-15)$$

در حالی که در مواد با رفتار باتری مانند، جریان پیک دار برگشت پذیر با توان رادیکالی فرجه دو سرعت روبش در ارتباط است [۱۲۵-۱۳۳].

$$i = av^{1/2} \quad (1-16)$$

بنابراین سینتیک شبه‌خازن‌ها از مکانیسم جذب کنترل شده توسط فرآیند الکتروشیمیایی تبعیت می‌کند در حالی که در مواد باتری‌مانند پاسخ الکتروشیمیایی از فرآیند اکسایش کاهش تحت کنترل نفوذ تبعیت می‌کند. به کمک اطلاعات سینتیکی حاصل از پروفایل ولتامتری چرخه‌ای می‌توان بین مواد الکترودی با رفتار باتری‌مانند و شبه‌خازن تمایز قائل شد. توان سرعت روبش در سیستم‌های هیبریدی بین ۰.۵ تا ۱ متغیر است.

البته قابل ذکر است که مکانیسم ذخیره بار در اکثر مواد به شکل هیبریدی است و رفتار شبه‌خازنی خالص کمتر مشاهده می‌شود، رفتار شبه‌خازنی هنگامی اتفاق می‌افتد که یون‌ها به صورت برگشت پذیر به درون تونل‌ها یا لایه‌های

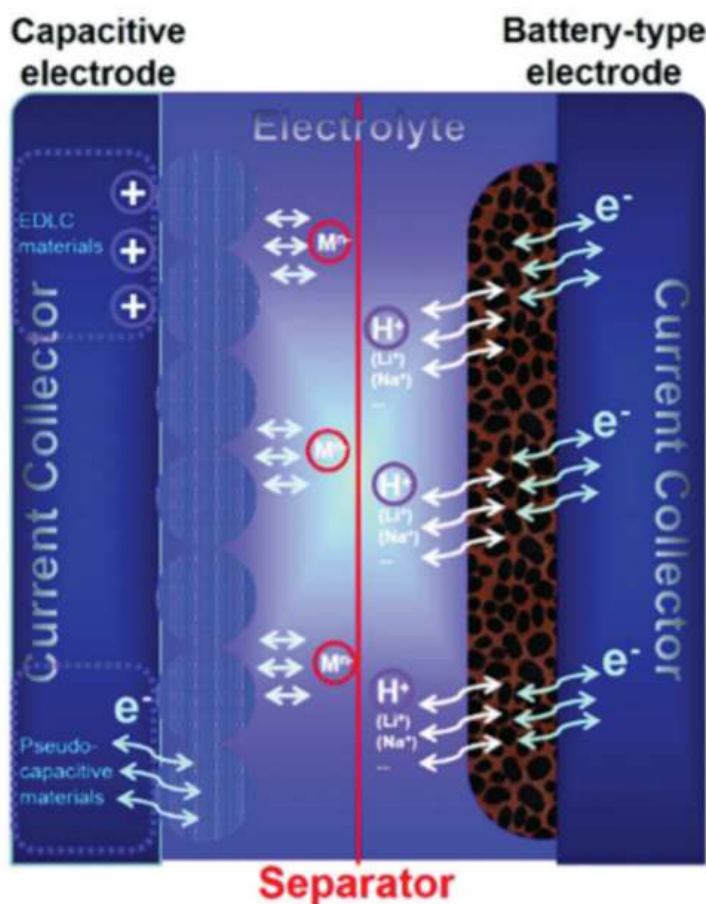
مواد الکترودی نفوذ و از آن خارج می‌شوند که با انتقال بار فارادیک نیز همراه است اما با انتقال فاز همراه نیست. این مکانیسم ذخیره بار مزیت باتری‌ها در ذخیره بار (مکانیسم فارادیک) را داراست درحالی که فرآیند هنوز توسط نفوذ کاتیون‌ها به درون شبکه کریستالی مواد الکترودی فعال محدود نشده است. برای مثال پاسخ جریان Nb_2O_5 به صورت ترکیبی از دو مکانیسم مجزای شبه‌خازنی و باتری‌مانند می‌باشد. در سرعت روبش‌های ۰.۱ تا ۲۰ میلی ولت بر ثانیه مقدار b برای پیک‌های آندی و کاتدی یک می‌باشد که نشان‌دهنده سینتیک سریع و رفتار خازنی می‌باشد. در حالی که در سرعت روبش‌های بیشتر از ۵۰ میلی ولت بر ثانیه مقدار b تا ۰/۷ کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده رفتار باتری‌مانند می‌باشد.

مواد شبه‌خازنی معمولاً ظرفیت و انرژی بیشتری را نسبت به خازن‌های لایه دوگانه الکتریکی از خود نشان می‌دهند. به طور کلی ظرفیت ویژه مواد شبه‌خازنی ۱ تا ۲ مرتبه از خازن‌های لایه دوگانه بیشتر است هرچند که این خازن‌ها عملکرد توان ضعیف‌تر و طول عمر کوتاه‌تر و پایداری مکانیکی کمتری را دارند. که همه این‌ها به دلیل فرآیند شبه‌خازنی اکسید فلزات با هدایت الکتریکی پایین و نفوذ نامرتب یون‌ها می‌باشد. بنابراین اگرچه شبه‌خازن‌ها و خازن‌های لایه دوگانه هر کدام جداگانه ویژگی‌های مثبتی را نشان می‌دهند اما هر کدامشان از محدودیت‌هایی نیز رنج می‌برند و نمی‌توانند همه ویژگی‌های دانسیته انرژی و توان بالا را همزمان داشته باشند. بنابراین تلاش‌های فراوانی برای ساخت الکترودهای کامپوزیت با عملکرد ذخیره بار مناسب انجام شده و در حال انجام است.

۱-۳-۳ سیستم‌های ذخیره انرژی هیبریدی

یک وسیله ذخیره انرژی ایده‌آل وسیله‌ای است که هم انرژی بالا و هم توان بالایی داشته باشد. با وجود پیشرفت‌های فراوانی که در جهت افزایش انرژی وسایل ذخیره انرژی انجام شده است هنوز هم انرژی ویژه آن‌ها پایین است. وسایل ذخیره انرژی هیبریدی تلاش دارند ویژگی باتری‌ها را در ذخیره بالای انرژی، با قابلیت ابرخازن‌ها در توان بالا و پایداری چرخه‌ای بالا را همراه سازند. در ساخت این وسایل یک ابرخازن و یک باتری با هم ترکیب می‌شود تا یک وسیله هیبریدی را تشکیل دهد. اما این وسایل نیز به دلایلی مانند گرانی ساخت، پیچیدگی ساخت و حجم و وزن بالا، مورد دلخواه نیستند. شکل ۱-۸ مکانیسم ذخیره بار در ابرخازن هیبریدی را نشان می‌دهد که در سطح یک

الکتروود مواد الکتروودی باتری‌مانند و در سطح یک الکتروود دیگر مواد ابرخازنی است که باعث افزایش چشم گیر ظرفیت خازنی می‌شود [۱۳۴].



شکل (۸-۱) سیستم ذخیره انرژی هیبریدی [۲]

۴-۱ پارامترهای کلیدی وسایل ذخیره انرژی

عملکرد الکتروشیمیایی وسیله ذخیره انرژی معمولاً توسط ولتاژ و دشارژ گالوانوستاتیک و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی می‌شود. این روش‌ها برای بررسی ۳ پارامتر جریان، ولتاژ و زمان استفاده می‌شود. همه پارامترهای مهم دیگر مثل انرژی، توان، ظرفیت، مقاومت سری معادل (ESR) و پنجره پتانسیلی از این سه پارامتر اصلی به دست می‌آید. گذشته از پارامترهای ذکر شده آزمون‌های دیگری مثل قابلیت بازداري، پایداری چرخه‌ای، بازده کولونی، دشارژ خودبه خودی و ثابت زمانی نیز برای بررسی عملکرد وسایل ذخیره انرژی به ویژه ابرخازن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین پارامترهای دیگری نیز مانند ماندگاری و تاثیر دما وجود دارند که

تاکنون معادله سازی نشده‌اند. بنابراین ضروری است که یک فرآیند پیشرفته برای ارزیابی و متحدسازی آزمون‌های ارزیابی انجام شود. هرچند این دو پارامتر برای آزمون‌های میدانی و صنعتی بهتر از سایر آزمون‌های آزمایشگاهی است. به علاوه آزمون‌های مواد ابرخازنی از آزمون‌های خود ابرخازن‌ها متفاوت است. همچنین باید ذکر شود که اگرچه همه سه تکنیک الکتروشیمیایی اصلی برای اندازه‌گیری پارامترهای کلیدی استفاده می‌شود اما هر کدام از این تکنیک‌ها ویژگی‌های به خصوصی در اندازه‌گیری بعضی از این پارامترها دارند برای مثال تکنیک طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۱ برای اندازه‌گیری مقاومت سری معادل^۲ مناسب است در حالیکه پروفایل شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک^۳ برای تعیین ظرفیت و توان و ولتاژتری چرخه‌ای برای تمایز بین ویژگی‌های باتری‌مانند و خازن‌مانند قابل استفاده است.

۱-۴-۱ پنجره پتانسیلی / ولتاژ سلول

پنجره پتانسیلی بیش‌ترین پتانسیلی است که ۱. پایداری شیمیایی الکترولیت را در مقابل واکنش‌های آندی و کاتدی ۲. پایداری مواد فعال الکترودی در مقابل تخریب را ضمانت می‌کند. پنجره پتانسیلی برای الکتروود و پنجره ولتاژ برای وسیله به کار می‌رود. مفهوم پنجره پتانسیلی / ولتاژ برای باتری‌ها و ابرخازن‌ها به صورت جزئی متفاوت است. در باتری‌ها پنجره پتانسیلی / ولتاژ به صورت محدوده پتانسیلی تغییر می‌کند که فرآیند شارژ و دشارژ برگشت پذیر باشد. در حالی که در ابرخازن‌ها علاوه بر برگشت پذیر بودن رفتار الکتروود / سلول باید خازنی باشد یعنی پروفایل ولتاژتری چرخه ای و شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک باید به ترتیب مستطیلی و مثلثی باشد. برخلاف باتری‌ها که ولتاژ دشارژ خطی از خود نشان می‌دهند ولتاژ ابرخازن‌ها متناسب با بار الکتریکی ذخیره شده است. بیش‌ترین ولتاژ یک ابرخازن زمانی به دست می‌آید که به صورت کامل شارژ شده باشد. فرآیند تخریب حلال و واکنش‌های برگشت ناپذیر در یکی از الکتروودها در میان پارامترهایی است که پنجره پتانسیلی یک وسیله ذخیره انرژی را محدود می‌کند. در بسیاری از موارد به ویژه در ابرخازن‌ها پنجره پتانسیلی الکتروود مثبت با الکتروود منفی همپوشانی می‌کند که بدین معناست که پنجره پتانسیلی ابرخازن باریک‌تر از مجموع پنجره پتانسیلی الکتروودهاست. در بدترین حالت زمانی که

1- Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

2- Equivalent Series Resistance (ESR)

3- Alvanostatic Charge and Discharge (GCD)

پنج‌جریه پتانسیلی یک الکتروده پنج‌جریه پتانسیلی یک الکتروده دیگر را به طور کامل بپوشاند پنج‌جریه ولتاژی ابرخازن محدود به پنج‌جریه پتانسیلی الکتروده باریک‌تر می‌شود.

از سوی دیگر وقتی که محدوده پتانسیلی ۲ الکتروده هیچ گونه همپوشانی نداشته باشند که بیشتر در مورد وسایل باتری‌مانند اتفاق می‌افتد وسیله کم‌ترین ولتاژ دشارژ را خواهد داشت. در حالت دشارژ کامل ولتاژ عبوری از ترمینال‌های ابرخازن صفر می‌شود و پتانسیل الکترودهای مثبت و منفی با هم برابر می‌شود. پتانسیل ولتاژ صفر پنج‌جریه ابرخازن را تحت تاثیر قرار می‌دهد. پنج‌جریه پتانسیلی یک ابرخازن با ظرفیت‌های برابر الکترودها از طریق رابطه زیر تعیین می‌شود.

$$O_{vw}=2 \times (E_{p2}-PZV); \text{ if } PZV-E_{N2}>E_{p1}-PZV \quad (24-1)$$

$$O_{vw}=2 \times (PZV-E_{N2}); \text{ if } E_{p1}-PZV > PZV-E_{N2}$$

همچنین باید در نظر گرفته شود که برای عریض سازی پنج‌جریه پتانسیلی یک ابرخازن ظرفیت تعیین کننده ولتاژ الکتروده باید افزایش بیشتری نسبت به الکتروده دیگر داشته باشد. چون سرعت تغییر پتانسیل الکترودهای مثبت و منفی توسط ظرفیت الکترودها تعیین می‌شود هرچه ظرفیت بیشتر باشد سرعت تغییر پتانسیل کمتر می‌شود [۱۳۵-۱۳۸].

۱-۴-۲ ظرفیت

ظرفیت مقدار بار الکتریکی شارژ شده در یک وسیله ذخیره انرژی است که به انتهای پنج‌جریه پتانسیلی خود رسیده باشد. ظرفیت کلی یک ابرخازن برابر است با

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta V} \quad (25-1)$$

ظرفیت نرمال شده، ظرفیت به ازای هر واحد جرم و سطح می‌باشد. ظرفیت نرمال شده نسبت به هریک از پارامترهای جرم، حجم یا سطح به صورت ظرفیت جرمی (Fg^{-1}) ظرفیت حجمی (Fcm^{-3}) و ظرفیت سطحی (Fcm^{-2}) استفاده می‌شود.

ظرفیت تئوری مواد به راحتی توسط قانون فارادی قابل محاسبه است. که بیان می‌کند یک وزن معادل از یک ماده ۹۶۴۸۵ کولون بار دارد. بنابراین مقدار بار عبوری از هر الکتروود متناسب با مقدار وزن ماده الکتروودی است. بنابراین ظرفیت تئوری یک باتری به صورت تعداد الکترون‌های درگیر در واکنش اکسایش کاهش، ضربدر ۸/۲۶ آمپر ساعت تعریف می‌شود. هرچند در مقایسه باتری‌ها باهم ظرفیت تئوری نرمال شده با جرم یا حجم مواد نسبت به مقدار خالص ظرفیت بیشتر مورد توجه قرار می‌گیرد. در کاربردهای تجاری عامل مهم در ساخت باتری‌ها محدودیت فضا می‌باشد. بنابراین تعریف ظرفیت بر حسب حجم ماده الکتروودی نیز حائز اهمیت است.

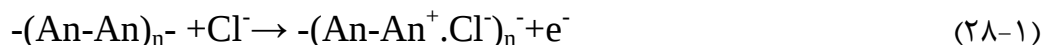
در عمل ظرفیت عملی مواد از طریق پروفایل شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک تعیین می‌شود:

$$C_{\text{Practical(Bat.)}} = \frac{it_{\text{cutoff}}}{3.6 \times m} \text{ or accurately } = \frac{i \int V dt}{3.6 \times m \times V} (\text{mAhg}^{-1}) \quad \text{رابطه ۱-۲۶}$$

ظرفیت عملی در بیشتر موارد از ظرفیت تئوری کمتر است. به علاوه برای ارزیابی ظرفیت خازنی عملی باتری یا سلول هم باید مجموع جرم الکتروودهای مثبت و منفی در نظر گرفته شود و هم اجزای ضروری باتری یا سلول مثل متصل کننده‌ها، مجزا کننده، الکترولیت، اتصال دهنده‌های جریان و افزودنی‌های هادی. بنابراین ظرفیت عملی با ظرفیت تئوری بسیار متفاوت است. در حالی که ظرفیت تئوری باتری به راحتی توسط مول‌های مواد فعال قابل محاسبه است برای مواد خازنی لایه دوگانه ظرفیت تنها به نوع الکتروود وابسته نیست و به نوع الکترولیت نیز وابسته است. برای مواد شبه‌خازنی نمی‌توان یک رابطه استوکیومتری مشخصی بین ظرفیت و جرم تعیین کرد. به علاوه ظرفیت یک ابرخازن خواه خازن لایه دوگانه باشد یا شبه‌خازنی برابر با بار الکتریکی تقسیم بر ولتاژ است. بعضی مواد شبه‌خازنی در یک پنجره پتانسیلی ویژه رفتار باتری‌مانند از خود نشان می‌دهند و نباید برای آن‌ها ظرفیت گزارش شود. ظرفیت ویژه مواد خازنی لایه دوگانه به طور مستقیم با مساحت سطح ویژه متناسب است. ظرفیت شبه‌خازنی ویژه تئوری که از انتقال بار فارادیک ناشی می‌شود از سطح تماس الکتروود الکترولیت می‌گذرد و طبق رابطه ۱-۲۷ تعیین می‌شود.

$$C_{\text{Theoretical(PS)}} = \frac{nF}{MV} \quad \text{رابطه ۱-۲۷}$$

که n میانگین تعداد الکترون‌های انتقال یافته در واکنش اکسایش کاهش است M وزن مولکولی ماده شبه‌خازنی و V پنجره پتانسیلی است. برای مثال برای پلی‌آنیلین یک الکترون به ازای هر واحد تکراری آنیلین در محدوده پتانسیلی ۰ تا ۰/۸ ولت انتقال می‌یابد.



وزن مولکولی آنیلین ۹۱ گرم بر مول است بنابراین

$$C_{\text{Teoretical PANI}} = \frac{1 \times 96485}{91 \times 0.8} = 1325 \text{ Fg}^{-1} \quad (29-1)$$

ظرفیت تئوری پلی‌آنیلین ترکیب ظرفیت شبه‌خازنی تئوری و خازن لایه دوگانه پلی‌آنیلین می‌باشد. خازن لایه دوگانه معمولاً بین چند ده تا چند صد F/g ظرفیت ارائه می‌دهد. بنابراین در حالت خوشبینانه تعمیم رفتار مواد کربنی به پلی‌آنیلین، ظرفیت تئوری پلی‌آنیلین در حد مواد کربنی است. در عمل ظرفیت کل مواد الکترودی توسط پروفایل شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک تعیین می‌شود و سهم خازن لایه دوگانه الکتریکی و شبه‌خازنی با کمک گام‌های پتانسیل تکنیک طیف سنجی الکتروشیمیایی قابل محاسبه است.

۲-۲-۴-۱ ظرفیت مشتقی و انتگرالی

ظرفیت مشتقی یا استاتیک یک خازن فیزیکی ثابت است و طبق رابطه ۱-۳۰ مشخص می‌شود.

$$C_{\text{int}} = \frac{q}{V} \quad (30-1)$$

هرچند که در ابرخازن‌ها C ثابت نیست و بنابراین برای محاسبه آن باید از رابطه ۱-۳۱ کمک جست.

$$C_{\text{diff}} = \frac{dq}{dV} \quad (31-1)$$

در این رابطه ظرفیت مشتقی ابرخازن سرعت تغییر بار ذخیره شده در ابرخازن نسبت به پتانسیل تعریف می‌شود. ظرفیت انتگرالی حاصل گرفتن انتگرال از ظرفیت مشتقی است.

$$C_{\text{int}} = \frac{1}{V} \int_0^V C_{\text{diff}} dV \quad (32-1)$$

اندازه‌گیری‌های ولتاژمتری چرخه‌ای و شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک توانایی اندازه‌گیری ظرفیت مشتقی و انتگرالی را دارند. جدول ۱-۱ فرمول اندازه‌گیری ظرفیت مشتقی و انتگرالی را توسط ولتاژمتری چرخه‌ای، شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک و مقاومت معادل سری بیان می‌کند.

جدول ۱-۱ محاسبه ظرفیت مشتقی و انتگرالی توسط روش‌های ولتاژمتری چرخه‌ای، شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک و مقاومت معادل سری مقاومت سری معادل

Capacitance	CV	GCD	EIS
C_{diff}	$\frac{i}{V}$	$\frac{i}{\frac{dV}{dt}}$	$\frac{-1}{\omega Z''}$
C_{int}	$\frac{1}{\int (V_{max} - V_{min})} \int i dv$	$\frac{i \Delta t}{V_{max} - V_{min}}$	N.A.

۱-۴-۳ مقاومت سری معادل

مقاومت سری معادل، معمولاً به عنوان مجموع مقاومت‌های الکترولیت، مقاومت اتصالات بین الکتروود و جمع‌کننده جریان و مقاومت الکتروودها بیان می‌شود. مقاومت سری معادل، پارامتر مهمی است که سرعت شارژ و دشارژ ابرخازن را محدود می‌کند بنابراین مقاومت سری معادل بالا باعث عملکرد پایین توان ابرخازن می‌شود.

۱-۴-۴ انرژی و توان

انرژی و توان ۲ پارامتر مهم برای بررسی عملکرد خازن می‌باشد. انرژی ویژه یا دانسیته انرژی، مقدار انرژی ذخیره شده توسط وسیله ذخیره انرژی، به ازای هر واحد جرم یا حجم یا سطح برای مواد فعال الکتروودی یا کل وسیله، بیان می‌شود. توان ویژه یا دانسیته توان، مقدار توان وسیله ذخیره انرژی که به ازای هر واحد جرم، حجم یا سطح برای مواد فعال الکتروودی یا کل وسیله ارائه می‌شود. ارتباط بین این دو توسط منحنی راگون بیان می‌شود.

۱-۴-۵ قابلیت سرعت^۱

توانایی وسیله ذخیره انرژی برای حفظ ظرفیت، به صورت دانسیته جریان یا افزایش جریان ویژه بیان می‌شود. یک سیستم با سینتیک سریع فرآیند الکترودی، قابلیت سرعت و عملکرد توان بالایی را نشان می‌دهد. کنترل مناسب مساحت سطح ویژه و توزیع اندازه حفرات مواد الکترودی فعال، یک نکته مهم در دستیابی به قابلیت سرعت مناسب است. در مواد با ساختار متخلخل، مانند ماکرو حفره‌ها مسافت نفوذ یون‌ها کوتاه است. مزو حفره‌ها مقاومت راه عبوری یون‌ها برای نفوذ به حفره‌ها را کم می‌کنند و میکرو حفره‌ها به شدت برای ایجاد دافعه خازن‌های لایه دوگانه الکتریکی مناسب هستند. در نتیجه مواد کربنی حفره‌ای سه بعدی قابلیت سرعت بهتری نسبت به سایر مواد کربنی دارند.

۱-۴-۶ طول عمر چرخه‌ای^۲ / آزمون پایداری^۳

به طور کلی ظرفیت وسیله ذخیره انرژی با شارژ و دشارژهای متوالی کاهش می‌یابد. یک تعریف مشخص برای طول عمر چرخه‌ای یک وسیله وجود ندارد و به شدت به کاربرد آن وسیله بستگی دارد. در بعضی موارد طول عمر چرخه‌ای به عنوان تعداد چرخه‌های شارژ و دشارژ کامل که ظرفیت خازنی بیشتر از ۸۰٪ ظرفیت اولیه خود را حفظ کرده باشد تعریف می‌شود. مرگ یک باتری نیز زمانی فرا می‌رسد که ظرفیتش به کمتر از ۸۰٪ ظرفیت اولیه خود رسیده باشد. طول عمر چرخه‌ای باتری‌ها از چند صد تا چند هزار چرخه محدود می‌شود که ناشی از کمبود پایداری مواد و برگشت پذیری پائین واکنش‌های اکسایش کاهش در طی چرخه‌های شارژ و دشارژ متوالی می‌باشد در حالی که ابرخازن‌ها می‌توانند تا میلیون‌ها بار شارژ و دشارژ شوند که به طور آزمایشگاهی تعداد این چرخه‌ها قابل اندازه‌گیری نیست. پایداری چرخه‌ای واژه معادل طول عمر چرخه‌ای است که به عنوان اندازه‌گیری انرژی ذخیره شده در طی چرخه‌های شارژ و دشارژ متوالی است. پایداری چرخه‌ای به صورت درصد مشخصی از ظرفیت اولیه گزارش می‌شود که وسیله قادر به حفظ آن بعد از تعداد زیادی چرخه بوده است. برخلاف این حقیقت که واکنش اکسایش کاهش در بار ذخیره شده در شبه‌خازن‌ها درگیر است طول عمر چرخه‌ای این وسایل خیلی بیشتر از باتری‌ها با قابلیت شارژ مجدد

1- Rate Capability

2- Cycle Life

3 -Stability test

است. که این امر به این خاطر است که باتری‌ها انرژی را بر پایه واکنش اکسایش کاهش در بالک یا توده‌ی ساختار لایه ای مواد الکترودی ذخیره می‌کنند. فرآیند تعادل و واکنش اکسایش کاهش بالک هرچند توسط سینتیک نفوذ یون‌ها محدود می‌شود. واکنش‌های اکسایش و کاهش در چرخه‌های زیاد باعث تخریب مواد فعال الکترودی به ویژه در سرعت‌های روبش بالا می‌شود. در ابرخازن‌های اکسایش کاهشی، واکنش اکسایش کاهش الکتروشیمیایی در سطح یا در نزدیک سطح مواد الکترودی فعال اتفاق می‌افتد و این امر باعث افزایش طول عمر چرخه‌ای ابرخازن‌های اکسایش کاهشی در مقایسه با باتری‌ها می‌شود.

۱-۴-۷ بازده کولونی / انرژی / ولتاژ

بازده کولونی به صورت نسبت بار خارج شده از وسیله / الکتروود در طی فرآیند دشارژ نسبت به بار وارد شده به وسیله / الکتروود در طی فرآیند شارژ است. برای یک سیستم با بازده کولونی ۱۰۰٪ زمان شارژ و دشارژ در پروفایل شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک با هم برابر است. بازده انرژی یک پارامتر مهم برای ارزیابی عملکرد وسیله ذخیره انرژی می‌باشد. بازده کولونی از محور X منحنی I-V به دست می‌آید در حالی که بازده انرژی از محورهای X و Y این منحنی به دست می‌آید. بازده انرژی به صورت نسبت انرژی الکتریکی خروجی از وسیله نسبت به انرژی الکتریکی نیاز برای شارژ وسیله ذخیره انرژی تعریف می‌شود.

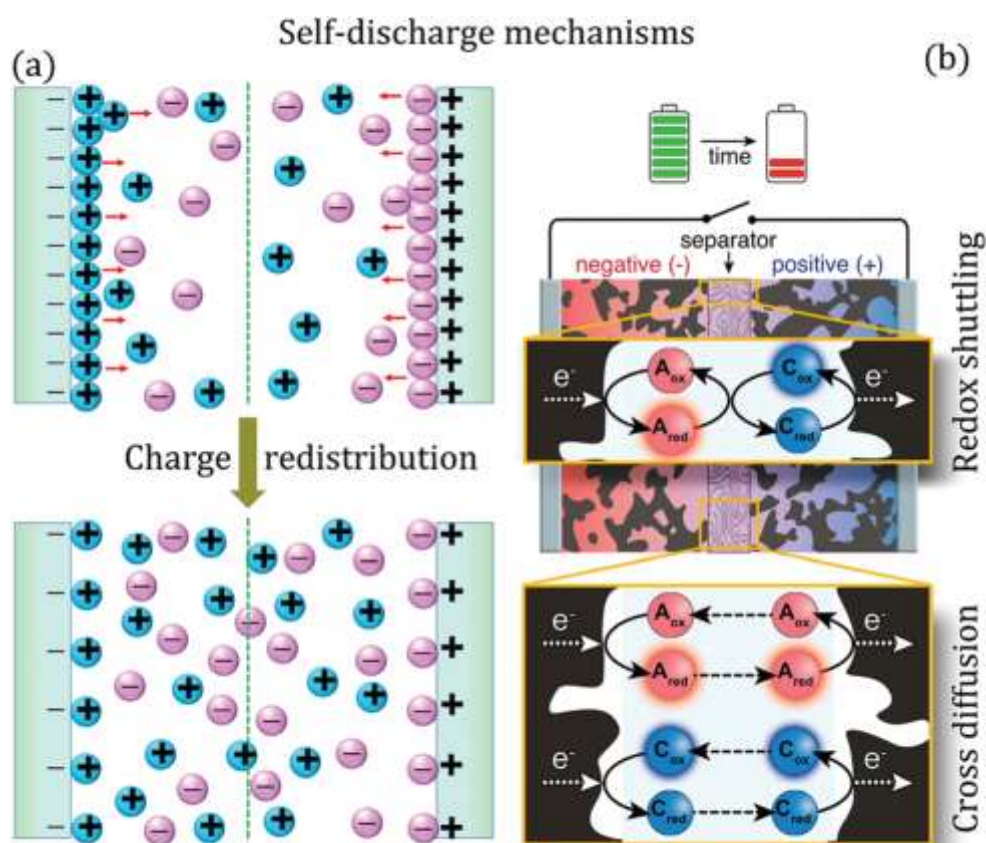
۱-۴-۸ دشارژ خود به خودی و نشت جریان

در یک وسیله ذخیره انرژی ایده‌آل الکترون‌ها تنها از قطب منفی خارج شده و به قطب مثبت می‌روند البته زمانی که مدار بسته باشد. هر چند در واقعیت در حالت مدار باز دشارژ به آرامی اتفاق می‌افتد که به صورت دشارژ خود به خودی شناخته می‌شود. این فرآیند به خاطر نیرو پیش برنده ترمودینامیکی موثر که تمایل دارد تا بار را از شرایط تعادل خارج سازد می‌باشد. اغلب سرعت دشارژ خودبه خودی در ابرخازن‌ها بیشتر از باتری‌ها است که این فرآیند به روی عملکرد خازن‌ها تاثیر می‌گذارد. فرآیند دشارژ خود به خودی به سه دسته تقسیم می‌شود. ۱. توزیع دوباره شارژ^۱ ۲. فرآیند فارادیک پارازیتی^۲ ۳. نشت اهمی^۱ جریان بین دو الکتروود.

1- charge redistribution

2 - parasitic Faradaic reactions

قسمت بیرونی مواد الکترودی بسیار سریعتر از قسمت‌های درونی شارژ می‌شوند در نتیجه قسمت‌های بیرونی سریعتر به انتهای پنجره پتانسیلی می‌رسند. نابرابری بین پتانسیل بخش بیرونی و درونی عامل پیش برنده در پدیده‌ی دشارژ خود به خودی می‌باشد که با نام توزیع بار نامیده می‌شود. (شکل ۹-۱) مکانیسم دشارژ خودبه خودی را نشان می‌دهد. قسمت a همین شکل مکانیسم شارژ خودبخودی در سیستم‌های الکتروشیمیایی لایه دوگانه و قسمت b مکانیسم شارژ خودبه خودی در سیستم‌های باتری‌مانند را نشان می‌دهد.



شکل (۹-۱) تصویر شماتیک مکانیسم دشارژ خودبه خودی [۲]

دریک وسیله ذخیره انرژی امکان دارد اتصال کوتاه بین دو الکتروود برقرار شود. دشارژ خود به خودی ناشی از انتقال بار از طریق مدار کوتاه را نشت اهمی می‌نامند.

۵-۱ روش های ارزیابی پارامترهای کلیدی وسایل ذخیره انرژی

۱-۵-۱ ولتامتری چرخه‌ای

ولتامتری چرخه‌ای یکی از متداول‌ترین روش‌های الکتروشیمیایی است که بر پایه کاربرد منحنی مثلثی پتانسیل بر حسب زمان است. که جریان را بر حسب پتانسیل تصویر سازی می‌کند. در سلول‌های دو الکترودی پتانسیل بین الکترودهای مثبت و منفی اعمال می‌شود در حالی که در سیستم‌های ۳ الکترودی پتانسیل بین الکترود کار و الکترود مرجع اعمال می‌شود. سرعت تغییر پتانسیل / ولتاژ نسبت به زمان سرعت روبش نامیده می‌شود. در ولتامتری چرخه‌ای جریان عبوری از سلول الکتروشیمیایی نسبت به پتانسیل رسم می‌شود. این روش یکی از قدرتمندترین روش‌ها برای بررسی عملکرد ذخیره انرژی الکترودها می‌باشد. برگشت پذیری یک واکنش الکترودی و مطالعات مکانیزمی فرآیندهای درگیر در سیستم ذخیره انرژی توسط مطالعات ولتامتری چرخه‌ای انجام می‌شود. واکنش اکسایش کاهش گونه‌های مختلف می‌تواند توسط جذب این گونه‌ها به روی سطح الکترود تحت تاثیر قرار گیرد. برای حل این مشکل نیاز به استفاده از ایزو ترم جذب در مطالعات ولتامتری چرخه‌ای می‌باشد. به طور کلی مقدار بار ذخیره شده در صفحات خازن‌ها با ولتاژ متناسب است. این نسبت به صورت ظرفیت بیان می‌شود و تغییرات ولتاژ نسبت به زمان خطی است. جریان عبوری از یک خازن به صورت خطی با سرعت روبش متناسب است و از پتانسیل مستقل است و بنابراین منحنی $I-V$ به صورت مستطیل است. پروفایل شارژ و دشارژ و ولتامتری چرخه‌ای در دو نکته با هم یکسان هستند. ۱. نسبت بین جریان و سرعت روبش ۲. تولید جریان با بار معکوس وقتی که سرعت روبش معکوس می‌شود.

۱-۵-۱-۱ ارائه راه حلی برای توجیه رفتار باتری‌مانند و خازن مانند

در ولتامتری چرخه‌ای پاسخ جریان نسبت به پتانسیل به کار رفته بسته به اینکه واکنش اکسایش کاهش تحت کنترل نفوذ است یا فرآیند جذب با هم فرق می‌کند. ولتامتری چرخه‌ای مواد الکترودی در سیستم سه الکترودی می‌تواند توسط شکل منحنی‌ها مورد بررسی قرار گیرد. مواد الکترودی باتری‌مانند با ایجاد پیک در ولتامتری چرخه‌ای مشخص می‌شوند و منحنی ولتامتری چرخه‌ای مستطیل مانند نشان‌دهنده رفتار ابرخازنی می‌باشد. مواد شبه‌خازنی

توسط ولتامتری چرخه‌ای مستطیلی با پیک پهن یا به شدت برگشت پذیر شناخته می‌شوند. سیستم‌های هیبریدی نیز منحنی ولتامتری چرخه‌ای باتری‌ها یا ابرخازن‌ها را در سیستم سه الکترودی نشان می‌دهند. هرچند که برخلاف پیک‌های تیز اکسایش کاهش در باتری‌ها یا ولتامتری چرخه‌ای‌های مستطیلی در سیستم‌های سه الکترودی وسایل ذخیره انرژی هیبریدی مثل بعضی سیستم‌های شبه‌خازنی رفتاری شبه مستطیل با یک پیک پهن اکسایش کاهش نشان می‌دهند که نشان‌دهنده ترکیب رفتار باتری‌مانند و ابرخازن‌مانند است. بدین ترتیب تمایز رفتار ابرخازنی و باتری‌مانند از روی شکل منحنی غیر ممکن است. تاراساتی^۱ اولین فردی بود که روشی برای تعیین سهم نفوذ فرآیند ذخیره بار خازنی ابداع کرد. سپس او و دیگران استقلال بار ولتامتری $V(q)$ را امتحان کردند. مقدار $V(q)$ به دو قسمت تجزیه می‌شود. ۱. q_{out} که سهم سطح خارجی مواد فعال الکترودی در ذخیره بار است. ۲. بار ولتامتری درونی q_{in} که جایگاه‌های در دسترس بخشی مثل حفرات، شکافها و غیره که بار به صورت نسبی با سرعت روبش به توان $1/2$ متناسب است. سرعت نفوذ گونه‌ها به درون بالک مواد الکترودی توسط سرعت روبش در طی آزمون ولتامتری چرخه‌ای قابل کنترل است. وقتی سرعت روبش خیلی زیاد می‌شود بیشتر جایگاه‌های اکسایش کاهش کنترل کننده نفوذ از دسترس خارج می‌شوند و در نتیجه فرآیند ذخیره بار فارادیک برای انجام شدن بسیار کند می‌شوند. در طرف دیگر وقتی سرعت روبش خیلی کم شود فرآیند کنترل نفوذ به درون تمام حفرات موجود در درون مواد الکترودی در دسترس قرار می‌گیرند.

تفاوت بین ذخیره بار خازنی و بار کل برابر است با سهم ذخیره بار فارادیک. برای مواد باتری‌مانند پاسخ جریان با سرعت روبش به توان $0/5$ متناسب است و برای فرآیند ابرخازنی جریان با سرعت روبش متناسب است و بنابراین جریان کلی طبق رابطه ۱-۳۳ ارائه می‌شود.

$$I = i_{SC} + i_{BAT.} = k_1 v + K_2 v^{1/2} \quad \text{رابطه ۱-۳۳}$$

برای به دست آوردن سهم هریک از این دو فرآیند در جریان باید مقادیر k_1 و k_2 بدست آید.

$$= k_1 v^{1/2} + k_2 \frac{i}{v^{1/2}} \quad \text{رابطه ۱-۳۴}$$

بارسم منحنی جریان تقسیم بر سرعت روبش به توان 0.5 در مقابل سرعت روبش به توان 0.5 مقدار k_1 و k_2 از شیب و عرض از مبدا منحنی به دست می‌آید

۱-۵-۲ پنجره پتانسیلی

پنجره پتانسیلی بیشینه توسط افزایش پنجره پتانسیلی و ضبط ولتاموگرام تا جایی که مواد الکترودی پایداری خود را حفظ کرده‌اند و یا اینکه حلال واکنش نداده است ادامه می‌یابد. به علاوه پایداری پنجره پتانسیلی توسط شکل و شدت ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی قرار می‌گیرد. کاهش شدت ولتامتری چرخه‌ای نشان می‌دهد که مواد الکترودی فعال در حال حل شدن هستند و یا ارتباطشان با سطح بستر را از دست می‌دهند. تغییر شکل ولتاموگرام نشان می‌دهد که مواد الکترودی فعال تجزیه شده‌اند. به علاوه تولید گاز ممکن است حفرات مواد الکترودی را مسدود کند. بنابراین منحنی ولتامتری چرخه‌ای از حالت خازنی به حالت مقاومتی تبدیل می‌شود.

ساختار سل و مواد الکترودی فعال به طور محسوسی پنجره پتانسیل سل را تحت تاثیر قرار می‌دهد. ویژگی مهم الکترولیت‌های غیرآبی نسبت به همتای آبی خود این است که گستره پتانسیلی آن‌ها بسیار بیشتر از الکترولیت‌های آبی است. (تا ۴ ولت برای الکترولیت‌های آلی). برای جلوگیری از محدودیت‌هایی مثل هدایت‌یونی، امنیت کم و سمیت الکترولیت آلی محققان به جای استفاده از ساختارهای متقارن از ساختارهای نامتقارن استفاده می‌کنند. سیستم‌های ۲ و ۳ الکترودی اطلاعات متفاوتی را در مورد محدوده پتانسیلی ارائه می‌دهند. ساختار سه الکترودی اطلاعاتی راجع به مواد الکترودی فعال ارائه می‌دهند. برای دانستن رفتار اکسایش کاهشی هر الکتروود و اینکه هر یک چقدر در ایجاد محدوده پتانسیلی نقش دارند مطالعه سیستم سه الکترودی را ضروری می‌کند. از ساختار ۲ الکترودی که یک الکتروود کار است و دیگری هم الکتروود مرجع و هم الکتروود متقابل تنها اطلاعات کلی راجع به پنجره پتانسیلی بدست می‌آید.

۱-۵-۳ ظرفیت

ظرفیت یک سلول از رابطه زیر به دست می‌آید. در این رابطه در حالت ایده‌آل مهم نیست که مساحت سطح حالت شارژ یا دشارژ محاسبه شود. در چنین حالتی می‌توان مساحت سطح کل را به دست آورد و به دو تقسیم نمود.

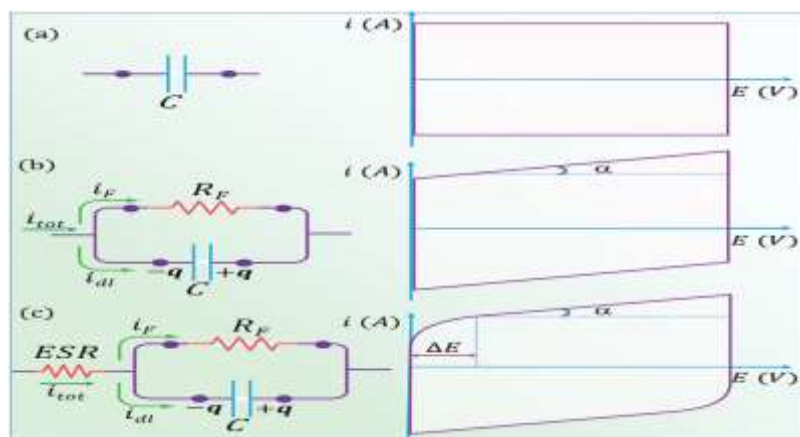
$$C_s = \frac{\int_{v_i}^{v_f} i dv}{\theta \times \Delta V \times x}$$

رابطه ۱-۳۵

هرچند که غالباً بازده ۱۰۰٪ نیست و در حالت غیر ایده‌آل ظرفیت در حالت رفت بیشتر از حالت برگشت است. با توجه به این موضوع در حالت غیر ایده‌آل ظرفیت باید در حالت برگشت محاسبه شود.

۱-۵-۴ مقاومت سری معادل

مقاومت سری معادل (ESR) یک سیستم از مقاومت الکترولیت، مقاومت مواد فعال الکترودی و مقاومت بین الکتروود و جمع‌کننده‌های جریان تشکیل شده است. این مقاومت باعث کاهش جریان و باعث کاهش در گوشه منحنی ولتامتری چرخه‌ای در ابتدای فرآیند شارژ و دشارژ می‌شود. بنابراین هرچه منحنی تیزتر رشد کند مقاومت کمتر است. شکل ۱-۱۰ منحنی ولتامتری چرخه‌ای سه مدار معادل ساده شده متفاوت را نشان می‌دهد. یک خازن لایه دوگانه الکتریکی ایده‌آل منحنی ولتامتری چرخه‌ای مستطیلی کامل را نشان می‌دهد (شکل ۱-۱۰-a). در حقیقت وسیله ذخیره انرژی رفتار پیچیده‌تری را از خود نشان می‌دهد (شکل ۱-۱۰-b). یک مدار را نشان می‌دهد که شمای انتقال بار فارادیک به موازات باردار شدن لایه دوگانه اتفاق می‌افتد. پروفایل ولتامتری چرخه‌ای چنین سیستمی منحنی شیب داری را تشکیل می‌دهد و شیب این منحنی برابر با مقاومت فارادیک است ($1/R$). همانطور که از (شکل ۱-۸-a, c) می‌توان فهمید منحنی ولتامتری چرخه‌ای به شدت به سرعت روبش بستگی دارد. در سرعت روبش پایین شکل ولتامتری چرخه‌ای نزدیک به مستطیل است که نشان‌دهنده رفتار خازن لایه دوگانه الکتریکی است. در سرعت روبش بالا منحنی ولتامتری چرخه‌ای تغییر شکل می‌دهد و شبه مستطیلی می‌شود. انحراف ولتامتری چرخه‌ای از شکل مستطیل به صورت همپوشانی رفتار لایه دوگانه و فارادی بین مواد الکترودی و الکترولیت و همچنین افزایش مقاومت درونی سیستم می‌باشد.



شکل (۱۰-۱) شماتیک مدار معادل و منحنی ولتاژ و ولتاژ چرخه‌ای مرتبط با آن [۲]

۵-۱-۵-۱ توان و انرژی

انرژی و توان الکتروود توسط ظرفیت الکتروود قابل محاسبه است. متداول‌ترین روش اندازه‌گیری توان از طریق فرآیند دشارژ و طبق رابطه زیر بدست می‌آید. که P_N توان نرمال شده بیشینه می‌باشد، V پتانسیل، مقاومت سری معادل و X می‌تواند حجم، جرم یا سطح باشد.

$$P_N = \frac{V^2}{4 \times ESR \times x} \quad \text{رابطه ۱-۳۶}$$

آزمون‌های متداول سیستم‌های ذخیره انرژی اطلاعاتی راجع به مکانیسم بازده از دست رفته سیستم بدست نمی‌دهد. منحنی توان ویژه/ولتاژ سلول به صورت تابعی از دانسیته جریان اطلاعات مفیدی در مورد سل می‌دهد.

۵-۱-۶ قابلیت سرعت

در مطالعات ولتاژ و ولتاژ چرخه‌ای قابلیت سرعت، ظرفیت را به صورت تابعی از سرعت روبش بیان می‌کند. قابلیت سرعت به صورت منحنی تغییرات ظرفیت بر حسب سرعت روبش قابل ارزیابی است. هرچه سرعت روبش کمتر باشد ظرفیت بالاتر است و با افزایش سرعت روبش ظرفیت کاهش می‌یابد. قابلیت سرعت بالا نشان‌دهنده مساحت سطح و حفرات مواد الکتروودی فعال هستند که به طور کامل در دسترس قرار دارند.

۵-۲ اندازه‌گیری‌های شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک

شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک متداول‌ترین روش آنالیز و پیش بینی عملکرد ذخیره انرژی مواد فعال الکتروودی تحت شرایط عملی است. در یک آزمون شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک جریان ثابت برای یک الکتروود به کار برده

می‌شود و الکتروود بین دو محدوده‌ی پتانسیلی شارژ و دشارژ می‌شود و در حالی که تغییرات پتانسیل نسبت به زمان ضبط می‌شود. همانند منحنی ولتامتری چرخه‌ای، ابرخازن‌ها، سیستم‌های هیبریدی و باتری‌ها پاسخ‌های متفاوتی در منحنی شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک از خود نشان می‌دهند. مواد لایه دوگانه خازنی و بعضی از مواد شبه‌خازنی به محض عبور جریان به صورت خطی افزایش یا کاهش می‌یابد در حالی که بعضی منحنی شارژ و دشارژ مواد شبه‌خازنی مثل سیستم‌های هیبریدی رفتار غیرخطی از خود نشان می‌دهند. پروفایل شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک باتری‌ها بر اساس قواعد ترمودینامیک یک پروفایل ثابت طولانی و خطی ولتاژ از خود نشان می‌دهد. به خاطر این اختلاف رفتار وسایل مختلف ذخیره انرژی در شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک لازم است ماهیت مواد الکتروودی توسط معیارها و روش‌های مخصوص مشخص شود. مشابه با روش ولتامتری چرخه‌ای، در تکنیک شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک سهم رفتار خازنی و فارادیک را در سیستم تحت تاثیر قرار می‌دهد. در دانسیته بالای جریان تنها سطح خارجی مواد الکتروودی در شارژ و دشارژ سهم هستند بنابراین پاسخ وسیله هیبریدی با جزء لایه دوگانه خازنی کنترل می‌شود که باعث کاهش محسوس در انرژی می‌شود. هرچند، در دانسیته جریان‌های پایین جایگاه درونی و سطحی مواد الکتروودی فعال در دسترس یون‌های الکتروولیت قرار می‌گیرند که منجر به ظرفیت ویژه بالا می‌شود. آزمون شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک برای بررسی پایداری چرخه‌ای نیز استفاده می‌شود. نکته اینکه پاسخ آزمون‌های شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک و ولتامتری چرخه‌ای باید مقادیر یکسانی را به دست دهند. زمان انجام تست ولتامتری چرخه‌ای کوتاه‌تر از شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک می‌باشد.

۱-۲-۵-۱ پنجره پتانسیلی

در روش شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک، برای تعیین ولتاژ سلول، میزان پتانسیل به شکل تدریجی تا مشاهده جهش در پروفایل شارژ و دشارژ افزایش می‌یابد. وقتی که یک ناحیه خطی ولتاژ بالا در پروفایل شارژ مشاهده شد می‌توان فهمید که حلال در حال تخریب است. در چنین مواردی فرآیند شارژ باید به سرعت به حالت دشارژ تبدیل شود تا سیستم پایداری خود را بازیابد. به علاوه می‌توان مشاهده کرد که در پروفایل شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک با افزایش پنجره پتانسیلی علاوه بر محدودیت پایداری الکتروولیت و مواد الکتروودی بازده کولونی سیستم نیز کاهش می‌یابد.

بنابراین پنجره پتانسیلی برای بیشترین عملکرد ذخیره انرژی و کمترین تاثیر منفی تخریب الکترولیت و مواد الکتروودی بهینه می‌شود. به علاوه رفتار و سهم الکترودهای مثبت و منفی به صورت جداگانه در محدوده‌ی پنجره پتانسیلی می‌تواند توسط شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک تصویر سازی شود.

۱-۲-۵-۲ ظرفیت

همانطور که قبلا اشاره شد غیر ایده‌ال بودن سیستم ذخیره انرژی باعث انحراف منحنی ولتاژمتری چرخه‌ای از شکل مستطیل می‌شود. بنابراین ناحیه انتگرالی در حالت رفت بیشتر از حالت برگشت است. بنابراین برای صحت بیشتر ظرفیت باید بر پایه‌ی ناحیه حالت برگشت محاسبه شود. همین دلیل برای آزمایش شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک نیز وجود دارد بنابراین ظرفیت در اندازه‌گیری شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک باید در حالت دشارژ محاسبه شود. خیلی مهم‌تر اینکه محاسبه ظرفیت با استفاده از پروفایل شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک در هر نوع سیستمی نیاز به انتخاب مدل ریاضی مناسب دارد که توسط سانتاماریا^۱ و همکارانش استاندارد سازی شد.

برای سیستم‌های خازن لایه دوگانه الکتریکی این مدل ریاضی برابر است با

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta V} = \frac{i \Delta t}{\Delta V} \quad \text{رابطه ۱-۳۷}$$

و برای سیستم‌های هیبریدی و شبه‌خازنی برابر است با

$$C = \frac{i}{\left(\frac{dV}{dt}\right)} \quad \text{رابطه ۱-۳۸}$$

هر چند که خواه شکل منحنی دشارژ خطی یا غیرخطی باشد مقدار q/v توسط رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$= \frac{2i \int v dt q}{xV^2} \quad \text{رابطه ۱-۳۹}$$

نکته اینکه در آزمایش شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک جریان ثابت است و در انتگرال شرکت نمی‌کند. شکل پروفایل

دشارژ نقش مهمی در تعیین ماهیت خازن لایه دوگانه الکتریکی خالص بازی می‌کند هرچند چون افت اهمی IR

اجتناب ناپذیر است برای محاسبه ظرفیت سیستم خازن لایه دوگانه الکتریکی فرمول زیر باید نوشته شود

$$C = \frac{I \Delta t}{\Delta V - ESR}$$

رابطه ۴۰-۱

برای پروفایل شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک غیرخطی مفهوم ظرفیت به کار برده نمی‌شود اگرچه نسبت q/v همیشه واحد F را به دست می‌دهد. به جای این برای مقایسه عادلانه توانایی ذخیره انرژی سیستم‌ها با پروفایل شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک غیرخطی ظرفیت ذخیره بار و انرژی باید استفاده شود. یکی از متداول‌ترین اشتباه‌هایی که انجام می‌شود محاسبه ظرفیت پروفایل شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک الکتروود منفی مواد الکتروودی در سیستم‌های سه الکتروودی می‌باشد. در این مورد پروفایل شارژ نزولی و پروفایل دشارژ صعودی است و باید توجه شود که مساحت سطح زیر ناحیه دشارژ که برای استخراج پارامترها استفاده می‌شود در بالای خط دشارژ قرار دارد. به طور کلی جرم و ضخامت مواد الکتروودی عملکرد وسیله را به طور محسوسی تحت تاثیر قرار می‌دهند.

بعضی موارد برای کاربردهای تجاری برای بهینه کردن وسایل با کاربردهای مخصوص جرم و ضخامت جرم و ضخامت ماده الکتروودی باید تنظیم شود. برای مثال ابرخازن‌ها با ضخامت چند میکرومتری مواد الکتروودی، برای کاربردهای توان بالا و ابرخازن‌ها با ضخامت چند میلی متری مواد برای کاربردهای با انرژی بالا استفاده می‌شوند.

۱-۵-۲-۳ انرژی و توان

مقدار انرژی ابرخازن‌ها در طی فرآیند شارژ و دشارژ تحت جریان ثابت برابر است با رابطه

$$E = \int_0^q V dq = i \int_0^t V dt \quad 41-1$$

برای یک منحنی خطی شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک، تابع V_t تابع خطی t است و رابطه بالا به صورت $E = 1/2 d^2 v^2$ در می‌آید. تقویت ولتاژ می‌تواند به طور محسوسی باعث عملکرد خوب انرژی و توان شود. چون ذخیره انرژی اولین نقش وسایل ذخیره انرژی است انرژی و توان پارامترهای کلیدی برای مقایسه هستند. اما برخی محققان از معادله $C = q/v$ برای محاسبه ظرفیت پروفایل‌های غیرخطی شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک استفاده می‌کنند که باعث سردرگمی می‌شود. انرژی ذخیره شده در خازن توسط شارژ خازن صورت می‌گیرد. در ابرخازن‌های متقارن که ظرفیت خازنی از سیستم سه الکتروودی به دست می‌آید ۴ برابر ظرفیت سیستم دو الکتروودی است چرا که در سیستم ۲ الکتروودی ۲ الکتروود مقابل هم به صورت سری به هم متصل شده‌اند و چون ظرفیت معادل آن‌ها با هم برابر است

طبق معادله خازن‌های سری ظرفیت ۱/۴ ظرفیت سیستم سه الکترودی می‌شود. چون پنجره پتانسیلی وسیله متقارن برابر با الکترود منفرد در سیستم سه الکترودی می‌باشد تخمین انرژی به کمک ظرفیت الکترود منفرد قابل انجام است.

$$E = \frac{1}{8} C_{\text{electrode}} V^2 \quad 42-1$$

۴-۲-۵-۱ مقاومت سری معادل

افت اهمی یا مقاومت معادل سری می‌تواند طبق رابطه زیر محاسبه شود.

$$ESR = \frac{\Delta V_{esr}}{|I_{charge} + I_{discharge}|} = \frac{\Delta V_{esr}}{2I} \quad 43-1$$

مقدار مقاومت معادل توزیعی^۱ به کمک پروفایل دشارژ و رابطه زیر به دست می‌آید

$$EDR = \frac{\Delta V_{edr}}{|I_{charge} + I_{discharge}|} = \frac{\Delta V_{edr}}{2I} \quad 44-1$$

چون انرژی ذخیره شده در ابرخازن نتیجه واکنش‌های الکتروشیمیایی بالک نیست، ابرخازن با سرعت یکسان می‌تواند شارژ و دشارژ شود. نکته اینکه در برنامه‌ی اندازه‌گیری وسایل ذخیره، انرژی وسیله شارژ می‌شود سپس در یک مدار باز استراحت می‌کند و سپس تا حد پتانسیلی دشارژ می‌شود.

۴-۲-۵-۱ قابلیت سرعت

نرخ توانایی یکی از ویژگی‌های مهم وسایل ذخیره انرژی است که به کمک دانسیته جریان‌های مختلف مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

یک وسیله با قابلیت سرعت بالا توانایی نشان دادن ظرفیت بالا در هر دانسیته جریانی را دارد. مواد خازن لایه دوگانه الکتریکی قابلیت سرعت بالایی را از خود نشان می‌دهند اما مواد شبه‌خازنی که بر اساس واکنش فارادیک اکسایش کاهش عمل می‌کنند و از مقاومت درونی بالا رنج می‌برند دارای قابلیت سرعت پایینی هستند.

1- Equivalent Distribution resistance (EDR)

۱-۵-۲-۶ پایداری چرخه‌ای

پایداری چرخه‌ای که یک فاکتور مهم در تعیین ماهیت وسیله ذخیره انرژی است می‌تواند توسط تکرار متداول چرخه‌ی شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک برای چند صد چرخه برای باتری‌ها و چندین هزار برای ابرخازن‌ها انجام شود. نتیجه معمولاً به صورت درصد ظرفیت باقی مانده بعد از تعداد چرخه‌های شارژ و دشارژ گزارش شود. طول عمر چرخه‌ای سیستم ذخیره انرژی شارژ پذیر بستگی به شرایط انجام فرآیند مثل عمق دشارژ، جریان شارژ و دشارژ و دمای انجام دارد. باترهای غیر لیتیومی تا ۵۰۰ چرخه، باتری‌های لیتیومی و سدیمی تا ۲۰۰۰ چرخه و ابرخازن‌ها تا ۱۰۰۰۰ چرخه و وسایل هیبریدی تا ۵۰۰۰ چرخه توانایی شارژ و دشارژ دارند.

۱-۵-۲-۷ بازده کولونی / انرژی / ولتاژ

بازده کولونی یکی از محدوده‌ها برای تعیین ماهیت وسیله ذخیره انرژی است که بازده انتقال الکترون را از رابطه زیر تعیین می‌کند.

$$CE(\%) = \frac{\Delta q_d}{\Delta q_c} \times 100 = \frac{\int_0^{td} i_d dt}{\int_0^{tc} i_c dt} \times 100 \quad 45-1$$

بازده کولونی توسط دانسیته جریان و دما تحت تاثیر قرار می‌گیرد. همچنین بازده انرژی و بازده ولتاژ به ترتیب از طریق رابطه‌های ۴۶-۱ و ۴۷-۱ بدست می‌آید.

$$EE(\%) = \frac{Ed}{Ec} \times 100 = \frac{\int_0^{td} i_d V_d dt}{\int_0^{tc} i_c V_c dt} \times 100 \quad 46-1$$

$$VE = \frac{EE}{CE} \times 100 \quad 47-1$$

۱-۵-۳ طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به شکل گسترده ای برای تعیین ماهیت گونه‌های زیادی از وسایل ذخیره انرژی به ویژه ابرخازن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. از آنجایی که خطی بودن از ویژگی‌های ذاتی این تکنیک است و باتری‌ها سیستم غیرخطی هستند ارتباط I-V غیرخطی است از این رو این روش در مورد باتری‌ها صادق نیست. آزمون‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، امپدانس یک سیستم را به صورت تابعی از فرکانس در یک پتانسیل

ثابت اندازه گیری می کند. طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی می تواند برای اندازه گیری رفتار خازنی یک الکتروود منفرد یا یک وسیله شامل ۲ یا چندین الکتروود مورد استفاده قرار گیرد. در اندازه گیری طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی یک ولتاژ سینوسی با شدت کم (بین ۵ تا ۱۰ میلی ولت) به روی یک ولتاژ ثابت سوار می شود و امپدانس به صورت تابعی از فرکانس مدولاسیون اندازه گرفته می شود. پاسخ خروجی در یک مطالعه طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به راحتی به شکل منحنی باد^۱ (شدت یا فاز پاسخ در مقابل فرکانس) یا منحنی نایکوئست^۲ (امپدانس موهومی در مقابل امپدانس واقعی) به نمایش در می آید. به طور عملی آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای مطالعه امپدانس، ظرفیت ویژه، مقاومت سری معادل و مکانیسم ذخیره بار می تواند مورد استفاده قرار گیرد. به علاوه با تنظیم فرکانس می توان مسیرهای مختلف هدایت در یک مدار معادل را ممکن نمود. این بدین معنی است که بسته به فرکانس به کار گرفته شده ویژگی های فیزیکی و شیمیایی مواد می تواند تنظیم شود تا مواد به صورت مقاومت و یا خازن خالص رفتار کنند.

یک روش برای آنالیز داده های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی سازگار کردن داده های آزمایشگاهی با مدار معادل مناسب است. هر چند که دانشمندان در مورد فرآیند یا مکانیسم این سیستم ها کم می دانند و به همین دلیل هماهنگ کردن داده های امپدانس آزمایشگاهی با مدار معادل مختلف می تواند چالش برانگیز باشد از این رو دانشمندان باید مراقب باشند وقتی که آنالیز طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی انجام می دهند مدل معادل و متعاقبا داده ها معنی دار باشد. بنابراین درک قواعد اصولی و روش های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مهم است. یک مقاومت الکتریکی (R) وقتی که ولتاژ (V) از دو سر یک قطعه هادی عبور می کند، توانایی یک مدار عنصری برای مقاومت در برابر جریان الکتریکی (I) است. وقتی که جریان از یک مدار عبور می کند ارتباط بین I و V توسط قانون اهم بیان می شود. اگرچه امپدانس (Z) و مقاومت (R) شبیه هم هستند اما امپدانس تابعی از زمان یا فرکانس است.

$$Z = \frac{Vt}{It} \quad ۴۸-۱$$

1- bode

2 - nyquist

امپدانس الکتروشیمیایی به صورت به کار بردن پتانسیل سینوسی بر روی یک سل شیمیایی و اندازه گیری جریان

بیان می شود. فرمول کلی ولتاژ سینوسی برابر است با

$$V_t = V_0 \sin(\omega t) \quad 49-1$$

در یک سیستم خطی پاسخ جریان به صورت فازی تغییر می کند و جریان سینوسی برای آن برابر است

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad 50-1$$

باید ذکر شود که جریان یا ولتاژ مستقیم به صورت نوع خاصی از جریان یا ولتاژ متناوب است که فرکانس آن صفر

است. بر پایه رابطه بالا می توان رابطه زیر را نوشت

$$Z = \frac{V_t}{I_t} = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad 51-1$$

Z به مفهوم مقدار پیچیده و Z_{re} و Z_{im} به عنوان مقادیر واقعی و موهومی در نظر گرفته می شود.

$$Z = Z_{re} + jZ_{im}; j = \sqrt{-1} \quad 52-1$$

اگر بخش واقعی به عنوان محور X و بخش موهومی به عنوان محور Y ترسیم شود منحنی نایکوئست به دست

می آید که امپدانس به صورت بردار طولی قدر مطلق Z بیان می شود و زاویه بین Z و محور Y زاویه فاز ϕ است.

طول بردار Z به صورت رابطه زیر بیان می شود.

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \quad 53-1$$

و می توان نوشت

$$Z_{re} = |Z| \cos \varphi \quad 54-1$$

$$Z_{im} = |Z| \sin \varphi \quad \text{رابطه } 55-1$$

و می توان نوشت

$$Z = |Z| \cos \varphi + j|Z| \sin \varphi = |Z|(\cos \varphi + j \sin \varphi) = |Z|e^{j\varphi} \quad 56-1$$

به طور کلی طیف طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی یک سل به صورت منحنی نایکوئست و باد بیان می شود. طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به صورت منحنی نایکوئست بسیار مشهورتر است زیرا ویژگی های مشهود بیشتری را به دست می دهد.

امپدانس یک مدار موازی یک نیم دایره است. در فرکانس های پایین که ωCR خیلی کمتر از یک است Z_{re} برابر با R و $Z_{im}=0$ است بنابراین مدار R/C به صورت یک مقاومت عمل می کند. در فرکانس های به حد کافی بالا که ωCR خیلی بزرگتر از یک است $Z_{re}=0$ و $Z_{im}=1/\omega C$ است و بنابراین در مدار R/C به صورت خازن عمل می کند. اگر $WCR=1$ باشد Z_{im} بیشترین مقدار برابر با $R/2$ را دارد که پیک نیم دایره است. در یک ابرخازن ایده آل جریان عبوری از سلول یا جریان شارژ و دشارژ لایه دوگانه و یا جریان فارادیک است. هرچند، فرآیندهای ناخواسته به فراوانی اتفاق می افتد و بنابراین مدار معادل یک ابرخازن شامل خازن لایه دوگانه الکتریکی و شبه خازن می باشد که دارای مدار سری معادل (ESR) و ظرفیت لایه دو گانه C_{dl} و مقاومت فارادیک R_{ct} و شبه خازنی R_{pc} و یک مقاومت موازی فرآیند افت اهمی R_L می باشد.

نکته اینکه در یک سیستم، شبه خازن موازی با خازن لایه دوگانه است. امپدانس کلی مدار برابر است با

$$Z = ESR + \frac{R_L(a + b\omega C_{PC}R_{ct})}{a^2 + b^2} - j\frac{R_L(b - a\omega C_{PC}R_{ct})}{a^2 + b^2} \quad 57-1$$

۶-۱ بررسی ابرخازن ها در سیستم دو الکترودی برای استفاده عملی

در سیستم سه الکترودی یکی از صفحات خازنی در لایه دوگانه الکتریکی و در محلول تشکیل می شود و بنابراین در عمل غیر قابل استفاده است برای رفع این مشکل و بهره گرفتن از ابرخازن ها در عمل دو الکترود که هر کدام می تواند یک ابرخازن مجزا باشد را روی یکدیگر قرار داده و با یک جداکننده آغشته به الکترولیت از یکدیگر جدا می - شوند این حالت مانند وقتی است که دو خازن به طور سری به یکدیگر متصل شده اند، با توجه به رابطه ۸-۱ برای خازن ها ظرفیت در این حالت کاهش می یابد [۱۳۹-۱۴۱].

رابطه ۱-۶۰

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

در این رابطه C_t ظرفیت کل برای سیستم و C_1 و C_2 ظرفیت برای هر کدام از ابرخازن‌ها است.

الکترودهای مورد استفاده در این سیستم می‌توانند مشابه باشند که در این حالت به این سیستم یک سیستم ابرخازنی متقارن^۱ گفته می‌شود و یا اینکه الکترودها غیر مشابه باشند که در این حالت به آن یک سیستم ابرخازنی غیرمتقارن^۲ گفته می‌شود. [۱۴۲ و ۱۴۳].

1- Symmetrical
2- Asymmetrical

مراجع:

- [1] Chen, George Z. "Supercapacitor and supercapattery as emerging electrochemical energy stores." *International Materials Reviews* 62.4 (2017): 173-202.
- [2] Noori, Abolhassan, et al. "Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond." *Chemical Society Reviews* 48.5 (2019): 1272-1341.
- [3] Gogotsi, Yury, and Patrice Simon. "True performance metrics in electrochemical energy storage." *Science* 334.6058 (2011): 917-918.
- [4] Simon, Patrice, and Yury Gogotsi. "Materials for electrochemical capacitors." *Nanoscience and technology: a collection of reviews from Nature journals*. 2010. 320-329.
- [5] Liu, Chenguang, et al. "Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density." *Nano letters* 10.12 (2010): 4863-4868.
- [6] Chen, Huabing, et al. "Precise nanomedicine for intelligent therapy of cancer." *Science China Chemistry* 61.12 (2018): 1503-1552.
- [7] Kim, Brian Kihun, et al. "Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion." *Handbook of Clean Energy Systems* (2015): 1-25.
- [8] Bai, Wenlong, et al. "Preparation of ZnCo₂O₄ nanoflowers on a 3D carbon nanotube/nitrogen-doped graphene film and its electrochemical capacitance." *Journal of Materials Chemistry A* 3.43 (2015): 21891-21898.
- [9] Guan, Li, Linpo Yu, and George Z. Chen. "Capacitive and non-capacitive faradaic charge storage." *Electrochimica Acta* 206 (2016): 464-478.
- [10] Lukatskaya, Maria R., Bruce Dunn, and Yury Gogotsi. "Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage." *Nature communications* 7.1 (2016): 1-13.
- [11] Razbani, Omid, and Mohsen Assadi. "Artificial neural network model of a short stack solid oxide fuel cell based on experimental data." *Journal of Power Sources* 246 (2014): 581-586.
- [12] Kanani, Nasser. *The Parthian Battery: Electric Current 2000 Years Ago?; the History of Surface Finishing*. Leuze, 2004.
- [13] Whittingham, M. Stanley. "History, evolution, and future status of energy storage." *Proceedings of the IEEE* 100.Special Centennial Issue (2012): 1518-1534.
- [14] Ginley, David S., and David Cahen, eds. *Fundamentals of materials for energy and environmental sustainability*. Cambridge university press, 2011.
- [15] Ho, Janet, T. Richard Jow, and Steven Boggs. "Historical introduction to capacitor technology." *IEEE Electrical Insulation Magazine* 26.1 (2010): 20-25.
- [16] Both, Jens. "The modern era of aluminum electrolytic capacitors." *IEEE Electrical Insulation Magazine* 31.4 (2015): 24-34.

- [17] Moseley, Patrick T., and Jurgen Garche, eds. *Electrochemical energy storage for renewable sources and grid balancing*. Newnes, 2014.
- [18] Trasatti, Sergio, and Giovanni Buzzanca. "Ruthenium dioxide: a new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour." *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 29.2 (1971): A1-A5.
- [19] Sung, Joo-Hwan, Se-Joon Kim, and Kun-Hong Lee. "Fabrication of microcapacitors using conducting polymer microelectrodes." *Journal of power sources* 124.1 (2003): 343-350.
- [20] N.A.Kyeremateng, T.Brousseau, and D.Pech, *Nat.Nanotechnol.*, 2017, 12, 7–15.
- [21] Chmiola, John, et al. "Monolithic carbide-derived carbon films for micro-supercapacitors." *Science* 328.5977 (2010): 480-483.
- [22] Pech, David, et al. "Elaboration of a microstructured inkjet-printed carbon electrochemical capacitor." *Journal of Power Sources* 195.4 (2010): 1266-1269.
- [23] Beidaghi, Majid, and Yury Gogotsi. "Capacitive energy storage in micro-scale devices: recent advances in design and fabrication of micro-supercapacitors." *Energy & Environmental Science* 7.3 (2014): 867-884.
- [24] El-Kady, Maher F., et al. "Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors." *Science* 335.6074 (2012): 1326-1330.
- [25] El-Kady, Maher F., and Richard B. Kaner. "Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage." *Nature communications* 4 (2013): 1475.
- [26] Hu, Haibo, Zhibin Pei, and Changhui Ye. "Recent advances in designing and fabrication of planar micro-supercapacitors for on-chip energy storage." *Energy Storage Materials* 1 (2015): 82-102.
- [27] Lu, Xue-Feng, et al. " α -Fe₂O₃@ PANI core-shell nanowire arrays as negative electrodes for asymmetric supercapacitors." *ACS applied materials & interfaces* 7.27 (2015): 14843-14850.
- [28] Dubal, Deepak P., et al. "Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries." *Chemical Society Reviews* 44.7 (2015): 1777-1790.
- [29] Cericola, Dario, and Rüdiger Kötz. "Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits." *Electrochimica Acta* 72 (2012): 1-17.
- [30] Ghenaatian, H. R., M. F. Mousavi, and M. S. Rahmanifar. "High performance battery-supercapacitor hybrid energy storage system based on self-doped polyaniline nanofibers." *Synthetic metals* 161.17-18 (2011): 2017-2023.
- [31] Hu, Liangbing, et al. "Symmetrical MnO₂-carbon nanotube-textile nanostructures for wearable pseudocapacitors with high mass loading." *ACS nano* 5.11 (2011): 8904-8913.
- [32] Akinwalemiwa, Bamidele, Chuang Peng, and George Z. Chen. "Redox electrolytes in supercapacitors." *Journal of The Electrochemical Society* 162.5 (2015): A5054-A5059.

- [33] Frackowiak, Elzbieta, et al. "Redox-active electrolyte for supercapacitor application." *Faraday discussions* 172 (2014): 179-198.
- [34] Reddy, Thomas B. *Linden's handbook of batteries*. Vol. 4. New York: Mcgraw-hill, 2011.
- [35] Yoo, Hyun Deog, et al. "On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion." *Materials Today* 17.3 (2014): 110-121.
- [36] Karami, H., et al. "Lead-acid bipolar battery assembled with primary chemically formed positive pasted electrode." *Journal of power sources* 164.2 (2007): 896-904.
- [37] Shi, Ye, et al. "Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage." *Chemical Society Reviews* 44.19 (2015): 6684-6696.
- [38] Xie, Yu, et al. "Prediction and characterization of MXene nanosheet anodes for non-lithium-ion batteries." *ACS nano* 8.9 (2014): 9606-9615.
- [39] Wang, Yanrong, et al. "Emerging non-lithium ion batteries." *Energy Storage Materials* 4 (2016): 103-129.
- [40] Hudak, Nicholas S. "Chloroaluminate-doped conducting polymers as positive electrodes in rechargeable aluminum batteries." *The Journal of Physical Chemistry C* 118.10 (2014): 5203-5215.
- [41] Karami, Hassan, et al. "New dry and wet Zn-polyaniline bipolar batteries and prediction of voltage and capacity by ANN." *Journal of power sources* 154.1 (2006): 298-307.
- [42] Xiang, Pan, et al. "Metallic borophene polytypes as lightweight anode materials for non-lithium-ion batteries." *Physical Chemistry Chemical Physics* 19.36 (2017): 24945-24954.
- [43] Bisschoff, Wilhelm, Nima Zabihi, and Rupert Gouws. "Development of an energy source management system for a prototype supercapacitor rough terrain mine vehicle."
- [44] Zhang, Sanliang, and Ning Pan. "Supercapacitors performance evaluation." *Advanced Energy Materials* 5.6 (2015): 1401401.
- [45] Zhai, Yunpu, et al. "Carbon materials for chemical capacitive energy storage." *Advanced materials* 23.42 (2011): 4828-4850.
- [46] Gu, W., and G. Yushin. "Wiley Interdiscip. Rev." *Energy Environ* 3 (2014): 424-473.
- [47] Wang, Lisa J., et al. "Flash converted graphene for ultra-high power supercapacitors." *Advanced Energy Materials* 5.18 (2015): 1500786.
- [48] Liu, Yu, and Xincheng Peng. "Recent advances of supercapacitors based on two-dimensional materials." *Applied Materials Today* 8 (2017): 104-115.
- [49] Dong, Yanfeng, et al. "Graphene: a promising 2D material for electrochemical energy storage." *Science Bulletin* 62.10 (2017): 724-740.
- [50] El-Kady, Maher F., Yuanlong Shao, and Richard B. Kaner. "Graphene for batteries, supercapacitors and beyond." *Nature Reviews Materials* 1.7 (2016): 1-14.

- [51] Shao, Yuanlong, et al. "Graphene-based materials for flexible supercapacitors." *Chemical Society Reviews* 44.11 (2015): 3639-3665.
- [52] Davies, Aaron, and Aiping Yu. "Material advancements in supercapacitors: from activated carbon to carbon nanotube and graphene." *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 89.6 (2011): 1342-1357.
- [53] Sun, Leimeng, et al. "Roles of carbon nanotubes in novel energy storage devices." *Carbon* 122 (2017): 462-474.
- [54] Wang, Bin, Chuangang Hu, and Liming Dai. "Functionalized carbon nanotubes and graphene-based materials for energy storage." *Chemical Communications* 52.100 (2016): 14350-14360.
- [55] Zhong, Jiawei, et al. "Recent advances of the nano-hierarchical SAPO-34 in the methanol-to-olefin (MTO) reaction and other applications." *Catalysis Science & Technology* 7.21 (2017): 4905-4923.
- [56] Wang, Xin, et al. "Nitrogen and oxygen dual-doped carbon nanohorn for electrochemical capacitors." *Carbon* 118 (2017): 511-516.
- [57] Lin, Xiao-Qiang, et al. "Nitrogen-doped graphene/carbon nanohorns composite as a high-performance supercapacitor electrode." *Journal of materials science & technology* 33.11 (2017): 1339-1345.
- [58] Zhang, Zhichao, et al. "Single-walled carbon nanohorns for energy applications." *Nanomaterials* 5.4 (2015): 1732-1755.
- [59] Izadi-Najafabadi, Ali, et al. "High-power supercapacitor electrodes from single-walled carbon nanohorn/nanotube composite." *ACS nano* 5.2 (2011): 811-819.
- [60] Reddy, Arava Leela Mohana, et al. "Carbon nanocoils for multi-functional energy applications." *Journal of Materials Chemistry* 21.40 (2011): 16103-16107.
- [61] Choi, Won Ho, Mi Jin Choi, and Jin Ho Bang. "Nitrogen-doped carbon nanocoil array integrated on carbon nanofiber paper for supercapacitor electrodes." *ACS applied materials & interfaces* 7.34 (2015): 19370-19381.
- [62] Zeiger, Marco, et al. "carbon onions for electrochemical energy storage." *Journal of Materials Chemistry A* 4.9 (2016): 3172-3196.
- [63] Pech, David, et al. "Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon." *Nature nanotechnology* 5.9 (2010): 651-654.
- [64] Zhu, Yuanyuan, et al. "Porous functionalized self-standing carbon fiber paper electrodes for high-performance capacitive energy storage." *ACS applied materials & interfaces* 9.15 (2017): 13173-13180.
- [65] Wang, Kai, et al. "High capacitive performance of hollow activated carbon fibers derived from willow catkins." *Applied Surface Science* 394 (2017): 569-577.
- [66] Su, Ching-Iuan, et al. "Evaluation of activated carbon fiber applied in supercapacitor electrodes." *Fibers and Polymers* 15.8 (2014): 1708-1714.

- [67] Jin, H. Y., et al. "Controllable functionalized carbon fabric for high-performance all-carbon-based supercapacitors." *RSC advances* 4.62 (2014): 33022-33028.
- [68] Kalinathan, Karunakaran, et al. "Anthraquinone modified carbon fabric supercapacitors with improved energy and power densities." *Journal of power sources* 181.1 (2008): 182-185.
- [69] Babel, K., and K. Jurewicz. "KOH activated carbon fabrics as supercapacitor material." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65.2-3 (2004): 275-280.
- [70] Wang, Gongming, et al. "Solid-state supercapacitor based on activated carbon cloths exhibits excellent rate capability." *Advanced materials* 26.17 (2014): 2676-2682.
- [71] Jiang, Shulan, et al. "Superior electrochemical performance of carbon cloth electrode-based supercapacitors through surface activation and nitrogen doping." *Ionics* 22.10 (2016): 1881-1890.
- [72] Song, Wei-Li, Kuo Song, and Li-Zhen Fan. "A versatile strategy toward binary three-dimensional architectures based on engineering graphene aerogels with porous carbon fabrics for supercapacitors." *ACS applied materials & interfaces* 7.7 (2015): 4257-4264.
- [73] Hong, Jin-Yong, et al. "Chemical modification of graphene aerogels for electrochemical capacitor applications." *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.46 (2015): 30946-30962.
- [74] Gao, Peng-Cheng, et al. "Graphene-like carbide derived carbon for high-power supercapacitors." *Nano Energy* 12 (2015): 197-206.
- [75] Arulepp, M., et al. "The advanced carbide-derived carbon based supercapacitor." *Journal of power sources* 162.2 (2006): 1460-1466.
- [76] Rosas, Juana M., et al. "Easy fabrication of superporous zeolite templated carbon electrodes by electrospraying on rigid and flexible substrates." *Journal of Materials Chemistry A* 4.12 (2016): 4610-4618.
- [77] Moon, Jong Seok, et al. "Increasing capacitance of zeolite-templated carbons in electric double layer capacitors." *Journal of The Electrochemical Society* 162.5 (2015): A5070.
- [78] Wang, Yanzhong, et al. "Large-scale synthesis of highly porous carbon nanosheets for supercapacitor electrodes." *Journal of Alloys and Compounds* 677 (2016): 105-111.
- [79] Luo, He-Ming, et al. "Simple synthesis of porous carbon materials for high-performance supercapacitors." *Journal of Applied Electrochemistry* 46.6 (2016): 703-712.
- [80] Zhang, Peng, et al. "ZIF-derived porous carbon: a promising supercapacitor electrode material." *Journal of Materials Chemistry A* 2.32 (2014): 12873-12880.
- [81] Yun, Young Soo, et al. "Hierarchically porous carbon nanosheets from waste coffee grounds for supercapacitors." *ACS applied materials & interfaces* 7.6 (2015): 3684-3690.
- [82] Largeot, Celine, et al. "Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor." *Journal of the American Chemical Society* 130.9 (2008): 2730-2731.

- [83] Chmiola, John, et al. "Desolvation of ions in subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory." *Angewandte Chemie International Edition* 47.18 (2008): 3392-3395.
- [84] Su, Xiao-Li, et al. "Superior supercapacitive performance of hollow activated carbon nanomesh with hierarchical structure derived from poplar catkins." *Journal of Power Sources* 362 (2017): 27-38.
- [85] Yao, Fei, Duy Tho Pham, and Young Hee Lee. "Carbon-Based Materials for Lithium-Ion Batteries, Electrochemical Capacitors, and Their Hybrid Devices." *ChemSusChem* 8.14 (2015): 2284-2311.
- [86] Wang, Xuehang, et al. "Enhancing capacitance of supercapacitor with both organic electrolyte and ionic liquid electrolyte on a biomass-derived carbon." *RSC advances* 7.38 (2017): 23859-23865.
- [87] Xu, Yuxi, et al. "Holey graphene frameworks for highly efficient capacitive energy storage." *Nature communications* 5.1 (2014): 1-8.
- [88] Wang, Xuehang, et al. "Geometrically confined favourable ion packing for high gravimetric capacitance in carbon-ionic liquid supercapacitors." *Energy & Environmental Science* 9.1 (2016): 232-239.
- [89] El-Kady, Maher F., et al. "Engineering three-dimensional hybrid supercapacitors and microsupercapacitors for high-performance integrated energy storage." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112.14 (2015): 4233-4238.
- [90] Kumar, Nanjundan Ashok, and Jong-Beom Baek. "Doped graphene supercapacitors." *Nanotechnology* 26.49 (2015): 492001.
- [91] Chen, Li-Feng, et al. "Three-dimensional heteroatom-doped carbon nanofiber networks derived from bacterial cellulose for supercapacitors." *Advanced Functional Materials* 24.32 (2014): 5104-5111.
- [92] Liu, Zheng, et al. "Nitrogen-doped worm-like graphitized hierarchical porous carbon designed for enhancing area-normalized capacitance of electrical double layer supercapacitors." *Carbon* 117 (2017): 163-173.
- [93] González, Ander, et al. "Review on supercapacitors: technologies and materials." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58 (2016): 1189-1206.
- [94] Wang, Hainan, and Laurent Pilon. "Accurate simulations of electric double layer capacitance of ultramicroelectrodes." *The Journal of Physical Chemistry C* 115.33 (2011): 16711-16719.
- [95] Chmiola, John, et al. "Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer." *science* 313.5794 (2006): 1760-1763.
- [96] Karakaya, Mehmet, et al. "Roll-to-roll production of spray coated N-doped carbon nanotube electrodes for supercapacitors." *Applied Physics Letters* 105.26 (2014): 263103.
- [97] Griffin, John M., et al. "In situ NMR and electrochemical quartz crystal microbalance techniques reveal the structure of the electrical double layer in supercapacitors." *Nature materials* 14.8 (2015): 812-819.

- [98] Choi, Hojin, and Hyeonseok Yoon. "Nanostructured electrode materials for electrochemical capacitor applications." *Nanomaterials* 5.2 (2015): 906-936.
- [99] Huang, Jingsong, et al. "Curvature effects in carbon nanomaterials: Exohedral versus endohedral supercapacitors." *Journal of Materials Research* 25.8 (2010): 1525-1531.
- [100] Sun, Yijing, Dongsheng Chen, and Ziqi Liang. "Two-dimensional MXenes for energy storage and conversion applications." *Materials Today Energy* 5 (2017): 22-36.
- [101] Lukatskaya, Maria R., et al. "Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides." *Nature Energy* 2.8 (2017): 17105.
- [102] Zhao, Meng-Qiang, et al. "Flexible MXene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacitance." *Advanced materials* 27.2 (2015): 339-345.
- [103] Wang, Xianfen, et al. "Pseudocapacitance of MXene nanosheets for high-power sodium-ion hybrid capacitors." *Nature communications* 6.1 (2015): 1-6.
- [104] Lukatskaya, Maria R., et al. "Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide." *Science* 341.6153 (2013): 1502-1505.
- [105] Li, Shun-Li, and Qiang Xu. "Metal-organic frameworks as platforms for clean energy." *Energy & Environmental Science* 6.6 (2013): 1656-1683.
- [106] Xia, Wei, et al. "Metal-organic frameworks and their derived nanostructures for electrochemical energy storage and conversion." *Energy & Environmental Science* 8.7 (2015): 1837-1866.
- [107] Wang, Lu, et al. "Metal-organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors." *Coordination Chemistry Reviews* 307 (2016): 361-381.
- [108] Bon, Volodymyr. "Metal-organic frameworks for energy-related applications." *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 4 (2017): 44-49.
- [109] Choi, Kyung Min, et al. "Supercapacitors of nanocrystalline metal-organic frameworks." *ACS nano* 8.7 (2014): 7451-7457.
- [110] Xu, Guiyin, et al. "Exploring metal organic frameworks for energy storage in batteries and supercapacitors." *Materials today* 20.4 (2017): 191-209.
- [111] Zhao, Meng-Qiang, et al. "Graphene/single-walled carbon nanotube hybrids: one-step catalytic growth and applications for high-rate Li-S batteries." *ACS nano* 6.12 (2012): 10759-10769.
- [112] Shao, Mingfei, et al. "Layered double hydroxides toward electrochemical energy storage and conversion: design, synthesis and applications." *Chemical Communications* 51.88 (2015): 15880-15893.
- [113] Wang, Jun, et al. "Chemical power source based on layered double hydroxides." *Journal of Solid State Electrochemistry* 19.7 (2015): 1933-1948.

- [114] Long, Xia, et al. "Transition metal based layered double hydroxides tailored for energy conversion and storage." *Materials today* 19.4 (2016): 213-226.
- [115] Sarfraz, Mansoor, and Imran Shakir. "Recent advances in layered double hydroxides as electrode materials for high-performance electrochemical energy storage devices." *Journal of Energy Storage* 13 (2017): 103-122.
- [116] Shabangoli, Yasin, et al. "An integrated electrochemical device based on earth-abundant metals for both energy storage and conversion." *Energy Storage Materials* 11 (2018): 282-293.
- [117] Shabangoli, Yasin, et al. "Thionine Functionalized 3D Graphene Aerogel: Combining Simplicity and Efficiency in Fabrication of a Metal-Free Redox Supercapacitor." *Advanced Energy Materials* 8.34 (2018): 1802869.
- [118] Shi, Ruiying, et al. "Redox-Active Organic Sodium Anthraquinone-2-Sulfonate (AQS) Anchored on Reduced Graphene Oxide for High-Performance Supercapacitors." *Advanced Energy Materials* 8.31 (2018): 1802088.
- [119] Wang, Faxing, et al. "Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs." *Chemical Society Reviews* 46.22 (2017): 6816-6854.
- [120] Li, Fengfeng, Xiluan Wang, and Runcang Sun. "A metal-free and flexible supercapacitor based on redox-active lignosulfonate functionalized graphene hydrogels." *Journal of Materials Chemistry A* 5.39 (2017): 20643-20650.
- [121] Raza, Waseem, et al. "Recent advancements in supercapacitor technology." *Nano Energy* 52 (2018): 441-473.
- [122] Dmowski, Wojtek, et al. "Local atomic structure and conduction mechanism of nanocrystalline hydrous RuO₂ from X-ray scattering." *The Journal of Physical Chemistry B* 106.49 (2002): 12677-12683.
- [123] Come, Jérémy, et al. "Electrochemical kinetics of nanostructured Nb₂O₅ electrodes." *Journal of The Electrochemical Society* 161.5 (2014): A718.
- [124] Fan, Li-Zhen, and Joachim Maier. "High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors." *Electrochemistry communications* 8.6 (2006): 937-940.
- [125] Bromberg, Lori Ana, et al. "Enhanced adhesion of continuous nanoporous Au layers by thermochemical oxidation of glassy carbon." *Coatings* 4.3 (2014): 416-432.
- [126] Lindström, Henrik, et al. "Li⁺ ion insertion in TiO₂ (anatase). 2. Voltammetry on nanoporous films." *The Journal of Physical Chemistry B* 101.39 (1997): 7717-7722.
- [127] Zhang, Chuanfang, et al. "Synthesis and charge storage properties of hierarchical niobium pentoxide/carbon/niobium carbide (MXene) hybrid materials." *Chemistry of Materials* 28.11 (2016): 3937-3943.

- [128] Bard, Allen J., and Larry R. Faulkner. "Fundamentals and applications." *Electrochemical Methods* 2.482 (2001): 580-632.
- [129] Kou, Tianyi, et al. "Recent advances in chemical methods for activating carbon and metal oxide based electrodes for supercapacitors." *Journal of Materials Chemistry A* 5.33 (2017): 17151-17173.
- [130] Yang, Chongling, et al. "Polymer nanocomposites for energy storage, energy saving, and anticorrosion." *Journal of Materials Chemistry A* 3.29 (2015): 14929-14941.
- [131] Xia, Chuan, et al. "Highly stable supercapacitors with conducting polymer core-shell electrodes for energy storage applications." *Advanced Energy Materials* 5.8 (2015): 1401805.
- [132] Guan, Cao, et al. "Cobalt oxide and N-doped carbon nanosheets derived from a single two-dimensional metal-organic framework precursor and their application in flexible asymmetric supercapacitors." *Nanoscale Horizons* 2.2 (2017): 99-105.
- [133] Li, Xuan, et al. "Facile synthesis of MoS₂/reduced graphene oxide@ polyaniline for high-performance supercapacitors." *ACS applied materials & interfaces* 8.33 (2016): 21373-21380.
- [134] Ding, Jia, et al. "Review of hybrid ion capacitors: from aqueous to lithium to sodium." *Chemical reviews* 118.14 (2018): 6457-6498.
- [135] Dai, Zengxin, et al. "Cell voltage versus electrode potential range in aqueous supercapacitors." *Scientific reports* 5 (2015): 9854.
- [136] Fan, Yang, et al. "Micro-mesoporous carbon spheres derived from carrageenan as electrode material for supercapacitors." *Journal of Power Sources* 268 (2014): 584-590.
- [137] Chae, Jung Hoon, and George Z. Chen. "1.9 V aqueous carbon-carbon supercapacitors with unequal electrode capacitances." *Electrochimica Acta* 86 (2012): 248-254.
- [138] Peng, Chuang, et al. "Unequalisation of electrode capacitances for enhanced energy capacity in asymmetrical supercapacitors." *Energy & Environmental Science* 3.10 (2010): 1499-1502.
- [139] Ye, Kai-Hang, et al. "MnO₂/reduced graphene oxide composite as high-performance electrode for flexible supercapacitors." *Inorganic Chemistry Communications* 30 (2013): 1-4.
- [140] Cross, Andrew, et al. "Enhanced manganese dioxide supercapacitor electrodes produced by electrodeposition." *Journal of Power Sources* 196.18 (2011): 7847-7853.
- [141] Zhang, Zishou, et al. "Highly conductive ethylene-vinyl acetate copolymer/carbon nanotube paper for lightweight and flexible supercapacitors." *Journal of Power Sources* 248 (2014): 1248-1255.
- [142] Wang, Faxing, et al. "Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors." *Rsc Advances* 3.32 (2013): 13059-13084.
- [143] Hu, Liangbing, et al. "Symmetrical MnO₂-carbon nanotube-textile nanostructures for wearable pseudocapacitors with high mass loading." *ACS nano* 5.11 (2011): 8904-8913.

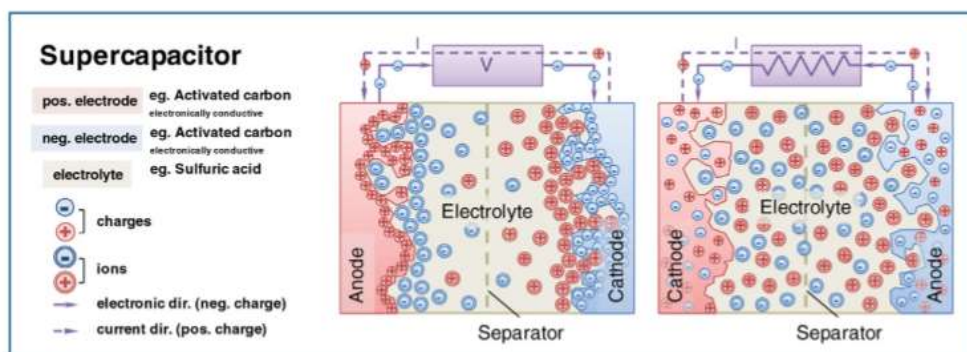
فصل دوم

مروری بر مواد الکترودی مورد استفاده در ساخت ابر خازن های الکتروشیمیایی

۱-۲ مقدمه

یکی از چالش های اساسی قرن حاضر، شناسایی و توسعه دستگاه های ذخیره سازی انرژی مناسب و کارآمد به منظور بهره برداری از پتانسیل های کامل تکنولوژی های مختلف انرژی های تجدیدپذیر است. در پیگیری مداوم برای منابع انرژی پایدار، ابرخازن ها به دلیل ویژگی های برتر خود، مانند دانسیته توان بالا در دانسیته انرژی متوسط و عمر چرخه ای طولانی، در مقایسه با سایر دستگاه های ذخیره سازی شناخته شده در صف مقدم هستند. همچنین ابرخازن ها به عنوان خازن های فوق العاده یا خازن های الکتروشیمیایی شناخته می شوند که دارای مزایای دیگری در مقایسه با باتری ها هستند. مقایسه عملکرد نشان می دهد که دستگاه های ابرخازن نسبت به باتری های تجاری موجود، به طور قابل توجهی، قابلیت ذخیره انرژی پایین تری از خود نشان می دهند. چگالی انرژی سل های ابرخازن تجاری به 10 Wh/kg محدود می شود در حالی که باتری های اسید سرب معمولی به 35 Wh/kg تا 40 Wh/kg می رسد، در حالی که باتری های یون لیتیوم مقادیر بالاتری تا حدود 100 Wh/kg را نشان می دهند. از آنجایی که ابرخازن ها با ویژگی هایی مانند سرعت دشارژ بالا و حداقل نیازهای نگهداری، شناخته می شوند، جدا از برنامه های کاربردی در زمینه الکترونیک نیرو، سیستم های حمل و نقل در مقیاس بزرگ، ذخیره انرژی در تولید برق متناوب مانند آسیاب های بادی، تکنولوژی های تجدید پذیر خورشیدی و جزر و مدی، برای کاربرد های تنظیم فرکانس نیز مورد تقاضا هستند. همانطور که در فصل قبل اشاره شد، ابرخازن ها به طور متعارف به دو دسته طبقه بندی می شوند که شامل خازن های دو لایه الکتروشیمیایی (EDLC) که غیر فارادیک هستند و شبه خازن ها (PCs) می باشند که براساس مکانیسم ردوکس الکتروشیمیایی ذخیره سازی بار، فارادیک هستند. سطح مشترک الکتروشیمیایی بین الکتروود و الکترولیت مانند یک خازن عمل می کند و بنابراین هنگام اشاره به پدیده خازن، معمولاً اصطلاح "دو لایه" استفاده می شود. پاسخ سریع سطح مشترک به تغییرات پتانسیل الکتروود و ایجاد برگشت پذیری بالا، در EDLC ها استفاده می شود. از طرف دیگر، شبه خازن ها دستگاه هایی هستند که بر اساس پدیده ذخیره بار الکتروود همراه با فرآیندهای ردوکس الکتروشیمیایی فارادیک سطحی بسیار برگشت پذیر هستند. از این رو، ملزومات مواد الکتروود برای کاربرد ابرخازن بر اساس مکانیسم های زیربنایی در دسته های مختلف متفاوت است. موادی که برای خازن های

دولایه الکتریکی مورد هدف قرار می گیرند در درجه اول کربن های با مساحت سطح بالایی بوده اند، در حالی که تحقیقات شبه خازن ها عمدتاً تحت تأثیر اکسیدهایی مانند روتنیوم و منگنز قرار دارند. یک نمودار شماتیک برای یک EDLC در شکل ۳-۱ نشان داده شده است [۱].



شکل ۲-۱ دیاگرام شماتیک از یک خازن دولایه الکتروشیمیایی که سمت چپ خازن شارژ شده و سمت راست خازن دشارژ شده را نشان می دهد.

اخیراً برای ابرخازن ها، بیشتر الکترودها از نانو موادی ساخته می شوند که دارای سطح بالا و تخلخل زیاد هستند. از شکل ۲-۱ مشاهده می شود که می توان بارها را در سطح مشترک بین ذرات جامد هادی (ذرات کربن یا اکسید فلز) و الکتrolیت ذخیره و جدا کرد. این سطح مشترک می تواند به عنوان یک خازن با ظرفیت دو لایه الکتریکی رفتار کند.

از آنجا که انتظار می رود دستگاه های ابرخازنی از نظر عملکرد انرژی و توان، فاصله بین خازن ها و باتری های معمولی را پر کنند و از نظر تجاری برای کاربردهای در مقیاس بزرگ قابل استفاده باشند، ضروری است که آنها با کاهش همزمان هزینه، چگالی انرژی بیشتری را به نمایش بگذارند. با افزایش ظرفیت الکتروود یا پنجره ولتاژ الکتrolیت می توان چگالی انرژی بیشتری را به دست آورد. مورد اول با استفاده از مواد الکتروود با ظرفیت بالا و دومی با استفاده از الکتrolیت های غیر آبی با پنجره وسیع تر از پایداری الکتروشیمیایی حاصل می شود. این امر، تحقیقات در مورد تعداد زیادی از مواد الکتروود جایگزین از جمله نانوکامپوزیت ها را برای بهبود ظرفیت تا حد زیادی با استفاده از ویژگی های سریعتر انتقال الکترونیکی و یونی سیستم های در مقیاس نانو تحریک کرده است.

همانطور که قبلاً اشاره شد، مشکلات حل نشده ابرخازن ها تا به امروز شامل دانسیته انرژی کم، هزینه تولید، ولتاژ پایین سلول و تخلیه خودبخودی زیاد است. یکی از رویکردهای ساده برای غلبه بر مسئله چگالی انرژی کم، تولید مواد الکتروود جدید است. ظاهراً، عملکرد الکتروشیمیایی یک ماده الکتروود مستقیماً به عواملی از جمله سطح، هدایت الکتریکی، خصوصیات رطوبت پذیری الکتروود و نفوذ پذیری محلولهای الکتروولیت متکی است [۲].

ماده الکتروود یک جز کلیدی است که عملکرد سلول یک ابرخازن را تعیین می کند. همانطور که از کارهای منتشر شده متعدد مشاهده می شود، در سالهای گذشته تلاشهای چشمگیری برای افزایش دانسیته انرژی ذخیره کننده خازنهای الکتروشیمیایی انجام شده است. در این فصل تلاش های انجام شده برای کشف مواد و رویکردهای جدید برای یافتن الکتروودهای ابرخازن با تمرکز بر پیشرفت در قابلیت ذخیره سازی انرژی برای کاربردهای عملی ارائه شده است.

۲-۲ مواد الکتروودی

ظرفیت و ذخیره بار پارامترهایی هستند که به نوع مواد الکتروود مورد استفاده در ابرخازن ها متکی هستند. پیشرفتهایی در علم مواد صورت گرفته است که منافع زیادی برای نانو ساختارهای ابرخازنی پیشنهاد می دهند که شامل ابرخازن های دولایه الکترواستاتیکی، شبه خازن های الکتروشیمیایی و هیبریدی هستند.

ظرفیت ابرخازن های الکتروشیمیایی اساساً به مساحت سطح ویژه مواد الکتروودی بستگی دارد. به هر حال ظرفیت اندازه گیری شده مواد مختلف به طور خطی با افزایش مساحت سطح ویژه افزایش نمی یابد چون به هنگام تماس ماده با یک الکتروولیت، تمام مساحت سطح ویژه به طور الکتروشیمیایی در دسترس نیست. بنابراین ممکن است در تعریف رفتار ظرفیت الکتروود، برای مساحت سطح در دسترس الکتروشیمیایی (مساحت سطح مفید)، اصطلاح مساحت فعال الکتروشیمیایی مناسب باشد. اندازه حفره ماده الکتروود نقش مهمی را در مساحت سطح فعال الکتروشیمیایی ایفا می کند.

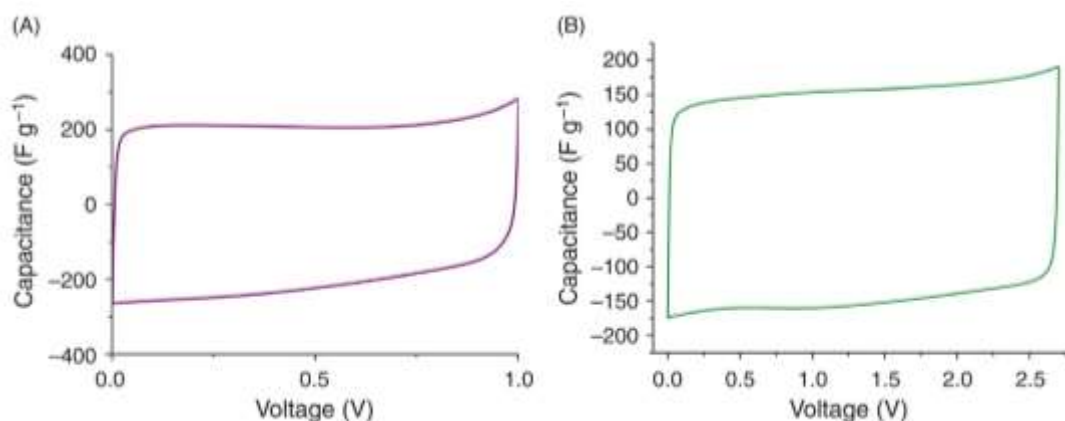
بر طبق تحقیقات لارگوت و همکارانش، اندازه حفره مواد الکتروود که منجر به ظرفیت دولایه حداکثر می شود به اندازه یون الکتروولیت نزدیکتر است در حالی که هم حفرات کوچکتر و هم حفرات بزرگتر منجر به افت زیادی در

ظرفیت می‌شود [۳]. به هر حال افزایش اندازه حفره می‌تواند فاصله میانگین (d) بین دیواره حفره و مرکز یک یون را افزایش دهد و از این جهت سبب افت ظرفیت در مواد با حفرات بزرگتر شود. البته تخلخل مواد یک پارامتر ساده نیست بلکه هم شامل اندازه حفرات و هم توزیع اندازه حفرات می‌شود. بنابراین ظرفیت الکتروشیمیایی به شدت به مساحت سطح در دسترس الکترواد برای الکترولیت وابسته است.

۲-۱ کاربرد مواد کربنی در ساخت ابرخازن های الکتروشیمیایی

اشکال مختلف کربن به علت مساحت سطح بالای آن، قیمت پایین، در دسترس پذیری آن و تکنولوژی‌های شناخته شده تولید الکترواد، بیشترین میزان استفاده را برای ساخت الکترواد ابرخازن ها دارند. مکانیسم ذخیره مورد استفاده توسط مواد کربنی از تشکیل دو لایه الکتروشیمیایی در مرز مشترک بین الکترواد و الکترولیت ناشی می‌شوند. فاکتورهای کلیدی موثر در عملکرد الکتروشیمیایی ابرخازن عبارتند از مساحت سطح ویژه، توزیع اندازه حفرات، شکل و ساختار حفره، هدایت الکتریکی و گروه‌های عاملی سطحی [۴-۶] از آنجایی که ظرفیت اساساً به مساحت سطح در دسترس برای یون‌های الکترولیت وابسته است، از میان این فاکتورها، مساحت سطح ویژه و توزیع اندازه حفرات مهمترین فاکتورهای موثر در عملکرد مواد کربنی هستند. در مورد مواد کربنی، مساحت سطح ویژه، قابلیت تجمع بار در سطح مشترک الکترواد و الکترولیت را افزایش می‌دهد. برای مواد کربنی در کنار اندازه حفره و مساحت سطح ویژه بالا، خصوصیت عامل دار کردن سطحی نیز یک مشخصه است که نقش مهمی را در بهبود ظرفیت ویژه ایفا می‌کند. نمونه هایی از مواد کربنی مورد استفاده برای ساخت الکترواد عبارتند از: کربن فعال، آنرورژل های کربنی، نانولوله های کربنی، گرافن و غیره

در این بخش مواد کربنی مختلف به کار رفته برای ساخت ابرخازن ها ارائه شده است. همانطور که در شکل ۲-۲ مشاهده می‌شود، مواد کربنی، یک ولتاموگرام چرخه‌ای تقریباً مستطیل شکل را هم در الکترولیت‌های آلی و هم در الکترولیت‌های آبی، نشان می‌دهند [۷].



شکل ۲-۲- ولتامتری چرخه ای یک سل EDLC در ۵ mV/S در: (A) در الکترولیت آبی پتاسیم هیدروکسید ۶ مولار و (B) الکترولیت آلی تترا اتیل آمونیوم تترافلوروبورات ۱ مولار

همان طوری که کانوی [۸] پیشنهاد داد، کربن برای ابرخازن‌های نوع دو لایه باید دارای سه خصوصیت کلیدی باشد که عبارتند از: مساحت ویژه بالا به میزان $1000 \text{ m}^2/\text{gr}$ ، هدایت الکتریکی ذرات داخلی و خارجی در ماتریس-های متخلخل و دسترسی خوب الکترولیت به فضای حفره داخلی مواد کربنی. بنابراین یک راهنمایی اصولی در فرایند انتخاب مواد الکترود ابرخازن برای به دست آوردن یک مساحت سطح در دسترس و بالا با هدایت الکتریکی عالی می-باشد.

مواد کربنی با مساحت سطح بالا اساساً شامل کربن فعال، آئورژل‌های کربنی، نانولوله‌های کربنی (CNTs)، کربن‌های متخلخل قالب گیری شده و نانوفیبرهای کربنی می‌باشند. به هر حال در بیشتر موارد ظرفیت‌های ویژه اندازه‌گیری شده مواد کربنی در ابرخازن‌های واقعی کمتر از چیزی است که در مقالات بیان می‌شود که دارای مقادیری در محدوده $75-175 \text{ F/gr}$ برای الکترولیت‌های آبی و $40-100 \text{ F/gr}$ برای الکترولیت‌های آلی می‌باشد. به طور کلی مواد کربنی با مساحت سطح ویژه بزرگ‌تر، قابلیت بیشتری را برای تجمع بار در سطح مشترک الکترود و الکترولیت نشان می‌دهند. چندین روش برای افزایش مساحت سطح ویژه بررسی شده‌اند که شامل واکنش-های گرمایی، واکنش قلیایی، فعال‌سازی با بخار یا دی اکسید کربن و واکنش سطحی پلاسما با آمونیاک به منظور تشکیل موثر میکروپورها و بی‌نظمی روی سطح کربن می‌باشد [۹-۱۹]. تا به امروز، توافق یا درک مشترکی در مورد اثر اندازه حفره بهینه بر عملکرد مواد الکترود کربنی وجود نداشته است. گزارش‌های تحقیقات متعددی ادعا می‌کند

که اندازه حفرات 0.4 یا 0.7nm می‌تواند برای الکترولیت‌های آبی مناسب باشد در حالی که اندازه حفره در حدود 0.8nm ممکن است برای الکترولیت‌های آلی بهتر باشد [۱۱ و ۲۰]. به علاوه، یک تطابق بین اندازه حفره و اندازه یون، با دستیابی به یک ظرفیت حداکثر نشان داده شده است [۳ و ۲۱]. عامل دار کردن سطحی نیز به عنوان یک ابزار موثر برای بهبود ظرفیت ویژه مواد کربنی مورد توجه بوده است [۲۲-۳۲]. ثابت شده است هترواتم‌ها به جذب سطحی یون‌ها کمک می‌کنند و بنابراین آب دوستی یا چربی دوستی مواد کربنی را بهبود می‌بخشند و منجر به افزایش رطوبت‌پذیری و تسهیل انتقال سریع یون الکترولیت به داخل میکروپورها می‌شوند. علاوه بر این ممکن است واکنش‌های ردوکس فارادیک را القاء کنند [۳۳] و منجر به افزایش $10-5\%$ در ظرفیت کل شوند. هترواتم‌ها به طور رایج در یک شبکه کربنی عبارتند از اکسیژن، نیتروژن، بور و گوگرد. از میان این هترواتم‌ها استفاده از نیتروژن به طور گسترده‌ای در گزارش‌ها آمده است [۲۷، ۳۱، ۳۵، ۳۴].

۲-۱-۱-۲-۲ کربن فعال

کربن فعال، پرمصرف‌ترین ماده فعال به کار رفته برای الکترودهای ابرخازن، به علت مساحت سطح بالای آن و قیمت نسبتاً پایین آن می‌باشد [۳۶ و ۳۷]. کربن فعال از پیش ماده‌های آلی غنی کربنی از طریق فرایند گرمایی تحت اتمسفر بی‌اثر حاصل می‌شود. فرایندی که به کربونیزاسیون معروف است و فعال سازی منجر به تشکیل حفرات می‌شود. فرایند کربونیزاسیون، کربن آمورف را از طریق تبدیل ترموشیمیایی پیش ماده‌ها تولید می‌کند در حالی که فعال سازی منجر به مساحت سطح بالایی می‌شود که از طریق ایجاد یک اکسیداسیون کنترل شده جزئی پیش ماده کربنی توسط فعال سازی شیمیایی یا فیزیکی به دست می‌آید [۳۷]. پیش ماده‌ها از منابع طبیعی مختلفی مانند چوب، پوسته‌های نارگیل، سوخت‌های فسیلی و مشتقات آنها مانند قیر، زغال سنگ، کک یا از پیش ماده‌های سنتزی مانند پلیمرها به دست می‌آیند [۳۶-۳۸]. فعال سازی فیزیکی در دماهای بالا تحت اتمسفر اکسید کننده (دی اکسید کربن، آب و غیره) صورت می‌گیرد [۳۸]، در حالی که فعال سازی شیمیایی روی کربن‌های آمورف قبلاً مخلوط شده با مواد شیمیایی مانند قلیاها، کربنات‌ها، کلریدها یا اسیدها ایجاد می‌شود (مانند پتاسیم هیدروکسید، پتاسیم کربنات و غیره). هر فرایند فعال سازی، منجر به تشکیل شبکه متخلخل در توده ذرات کربنی با مساحت سطح ویژه بالا

می‌شود. نانو حفرات براساس اندازه‌شان می‌توانند به سه گروه به نام‌های میکروپورها ($<2\text{nm}$)، مزوپورها ($2-50\text{nm}$) و ماکروپورها ($>50\text{nm}$) طبقه بندی شوند. اندازه‌گیری دقیق مساحت سطح به شدت به روش محاسبه و شرایط اندازه‌گیری بستگی دارد. مساحت سطح ویژه $3000\text{ m}^2/\text{gr}$ در برخی مواقع گزارش شده اند. اما مساحت سطح قابل استفاده و در دسترس به طور دقیق تا محدوده‌ی $2000\text{ m}^2/\text{gr}$ تا 1000 افت می‌کند [۳۶]. در جدول ۱-۳ پیش ماده‌های مختلف و مقادیر مساحت سطح BET مناسب برای کربن‌های فعال مشتق شده از آنها نشان داده شده است. اکثر وسایل ابرخازن الکتروشیمیایی تجاری، الکترودهای کربن فعال و الکترولیت‌های آلی را به کار می‌برند که ولتاژ سل

$2/7\text{ V}$ با ظرفیت $100-120\text{ F/gr}$ و بیش از 60 F/cm^2 را نشان می‌دهد [۳۶].

جدول ۱-۳- مساحت سطح ویژه BET برای پیش ماده‌های کربنی مختلف

Carbon precursor	Activation medium	$S_{\text{BET}}\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$
Furfural	Steam	1040
Coconut shell	KOH	1660
Eucalyptus wood	KOH	2970
Firewood	Steam	1130
Bamboo	KOH	1290
Cellulose	KOH	2460
Potato starch	KOH	2340
Starch	KOH	1510
Sucrose	CO_2	2100
Beer lees	KOH	3560
Banana fiber	ZnCl_2	1100
Corn grain	KOH	3200
Sugar cane bagasse	ZnCl_2	1790
Apricot shell	NaOH	2335
Sunflower seed shell	KOH	2510
Coffee ground	ZnCl_2	1020
Wheat straw	KOH	2316
Fish scale	—	2270
Cherry stone	KOH	1300
Rice husk	NaOH	1890
Rice husk	KOH	1390

۲-۱-۲-۲ کربن مزوپور

مزوساختارهای منظم با مساحت سطح بالا، به علت تواناییشان برای دستیابی به توان بالا، بدون افت ظرفیت قابل توجه، مورد توجه هستند. میکروپورها مسیرهای خیلی باریکی ارائه می‌دهند که می‌تواند به شدت تحرک یون را کاهش دهد، بنابراین قابلیت توان الکتروود کاهش می‌یابد.

از آنجایی که مزوپورها مسیرهای باریکی برای کاهش انتقال یون نیستند، این مسئله می‌تواند ظرفیت را حتی در دانیسته‌های جریان بالا حفظ کند. کربن‌های مزوپور می‌توانند از طریق مسیرهای مختلف فعال‌سازی در حد بالا، کربونیزاسیون پیش ماده‌های متشکل از یک جزء ترموست و یک جزء ناپایدار گرمایی، فعال‌سازی پیش ماده‌های کربنی به کمک کاتالیست با اکسیدهای فلزی یا ترکیبات آلی - فلزی یا کربونیزاسیون آئروژل‌ها تهیه شوند. این روش‌ها، کربن‌های مزوپوری با توزیع اندازه حفره وسیع با مقدار قابل توجهی از ذرات در ابعاد میکرو ارائه می‌دهند. ترکیبات مزوپور همچنین می‌توانند از طریق سنتز با استفاده از قالب‌های سخت و توسط خودآرایی با استفاده از قالب‌های نرم از طریق هم تراکمی و کربونیزاسیون ساخته شوند. دو روش آخر مطلوب هستند چون توزیع حفره و اندازه حفره می‌تواند بهتر کنترل شوند [۴۰].

۲-۱-۲-۳ کربن‌های مشتق شده از کاربرد (CDCs)

راه‌های مرسوم به کار رفته برای سنتز CDCs عبارتند از: کلردار کردن دما بالا [۴۱-۴۲] و تجزیه خلاء [۴۳]. CDCs ها به عنوان گزینه‌های امیدوارکننده‌ای برای ابرخازن‌ها مورد توجه هستند چون پیش ماده‌های کاربردی اجازه تنظیم دقیق شبکه‌های متخلخل [۴۴] و کنترل بهتر گروه‌های عاملی سطحی نسبت به کربن‌های فعال را می‌دهند [۴۵].

شبکه‌های متخلخل و CDCs، می‌توانند به علت دسترسی به توزیع متنوع اتم‌های کربن در پیش ماده‌های کاربردی و همچنین با تغییر دمای سنتز مناسب باشند. برای مثال، به هنگام مقایسه سیلکون و تیتانیوم کاربرد به دست آمده از کربن‌های تهیه شده با استفاده از دمای سنتز یکسان 1200°C منجر به توزیع اندازه حفره باریک‌تر و

اندازه حفره میانگین کوچکتر SiC-CDC می‌شود [۴۵]. تمایل به افزایش اندازه حفره با افزایش دما مشاهده می‌شود که مستقل از پیش ماده مورد استفاده است [۴۶].

در کاربردهای ابرخازن مشاهده شده است که ظرفیت، توسط ساختار CDCs تعیین می‌شود در حالی که قابلیت سرعت به طور اساسی به پیش ماده کربنی بستگی دارد. تیتانیوم CDCs، بالاترین ظرفیت وزنی را با بیش از F/gr ۲۲۰ در پتاسیم هیدروکسید و $120 F/gr$ در الکترولیت آلی نشان می‌دهد در حالی که SiC-CDCs بالاترین ظرفیت حجمی به میزان $126 F/cm^2$ را در هیدروکسید پتاسیم و $72 F/cm^2$ در الکترولیت آلی نشان می‌دهند [۴۳].

مطالعه جالب دیگری نشان داد که ظرفیت با افزایش دمای سنتز برخلاف افزایش مساحت سطح و حجم حفره کاهش می‌یابد که پیشنهاد می‌دهد که ظرفیت اساساً توسط اندازه حفره تحت تأثیر قرار می‌گیرد. تنها با استفاده از تنظیم دمای سنتز، CDCs می‌تواند برای کاربردهای توان و انرژی بالاتر پذیرفته شود.

۲-۲-۲ نانو ساختارهای کربنی مورد استفاده در ساخت ابرخازن های الکتروشیمیایی دوگانه

پیشرفت‌های اخیر در زمینه علم نانو و نانوتکنولوژی، عرصه جدیدی برای مواد کربنی از طریق تولید نانو مواد کربنی گرافیتی نوین با ابعاد مختلف مانند فولرن بدون بعد (0D)، نانو لوله های کربنی یک بعدی (1D) [۴۷-۵۴] و صفحات گرافن دو بعدی باز کرده است [۵۵-۶۶]. C60 فولرن یک الکترون پذیرنده است و از این جهت به طور گسترده برای جداسازی بار در سل‌های خورشیدی استفاده می‌شود. به هر حال به علت مساحت سطح کم آن، سختی و هدایت الکتریکی پایین، این مواد به طور نادر برای کاربردهای ذخیره انرژی در مقایسه با نانو موادهای کربنی دیگر استفاده می‌شوند.

نانولوله‌های کربنی [۶۷-۷۶]، گرافن [۷۷-۱۰۷ و ۶۴]، کربن مزوپور [۱۱۱، ۱۱۰، ۳۸، ۱۶] و هیدریدهای آن‌ها به علت هدایت الکتریکی مناسب آن‌ها، مساحت سطح ویژه بالای آن‌ها، فعال بودن الکتروشیمیایی و سهولت عامل دار

شدن با ساختارهای چندبعدی و چندعاملی با خواص مکانیکی عالی، به عنوان الکترودهای ابرخازن مورد توجه قرار گرفته اند.

همانطور که قبلاً ذکر شد EDLCs انرژی را از طریق جداسازی بار مانند خازنهای تجاری که منجر به ظرفیت دولایه می شود ذخیره می کنند. اما برخلاف یک خازن تجاری، یک EDLC شامل دولایه بار مجزا در سطح مشترک الکترولیت با الکترودهای مثبت و منفی می باشد. جداسازی بین دولایه الکتریکی در یک EDLC کوچکتر از یک خازن معمولی است که منجر به چند برابر شدن بزرگی ظرفیت ویژه برای EDLCs می شود.

در غیاب هرگونه واکنش شیمیایی، انتقال یون ها در محلول الکترولیت یا الکترون ها از طریق الکترودها مسئول ذخیره بار است و از این جهت EDLC می تواند در یک مدت زمان کوتاه با دانسیته توان بالا کاملاً شارژ و دشارژ شود. به طور ایده آل EDLCs به مواد الکتروود با مساحت سطح ویژه بالا و هدایت الکتریکی عالی نیاز دارند، این مشخصات در نانو لوله های کربنی (CNTs) و گرافن یافت می شود.

۲-۲-۱ نانو لوله های کربنی

نانو لوله های کربنی (CNTs) هم به شکل خالص هم به صورت ترکیب با مواد الکتروود دیگر برای ساخت الکتروود های خازن ایده آل هستند. مساحت سطح ویژه گزارش شده CNTs خالص در حدود $500 \text{ m}^2/\text{g}$ تا $120 \text{ m}^2/\text{g}$ با ظرفیت ویژه بین 200 F/g تا 20 F/g می باشد [۶۶-۶۹]. با استفاده از نانو لوله های کربنی تک دیواره (SWCNTs) به عنوان مواد الکتروود به ترتیب ظرفیت ویژه، دانسیته توان و دانسیته انرژی بیش از 180 F/g ، 20 kW/kg و 7 Wh/kg گزارش شده است [۷۰-۷۱]. از طریق فعال سازی دیواره ها و یا نوک های CNTs، می توان مساحت سطح ویژه را افزایش داد. برای مثال پان و همکاران [۷۲] مساحت سطح ویژه نانو لوله های کربنی تک دیواره را از طریق فعال سازی الکتروشیمیایی از $46/8 \text{ m}^2/\text{g}$ به $109/4$ بهبود داده اند که منجر به افزایش سه برابری در ظرفیت ویژه می شود. برای نانو لوله های کربنی تک دیواره ی خالص با مساحت سطح ویژه $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ در یک الکترولیت آلی یک مولار

ET4NBF4/ پروپیلن کربنات (با اعمال ولتاژ ۴ ولت) دانسیته انرژی با بزرگی 93 Wh/kg و دانسیته توان بیشتر از 210 kW/kg گزارش شده است [۷۳].

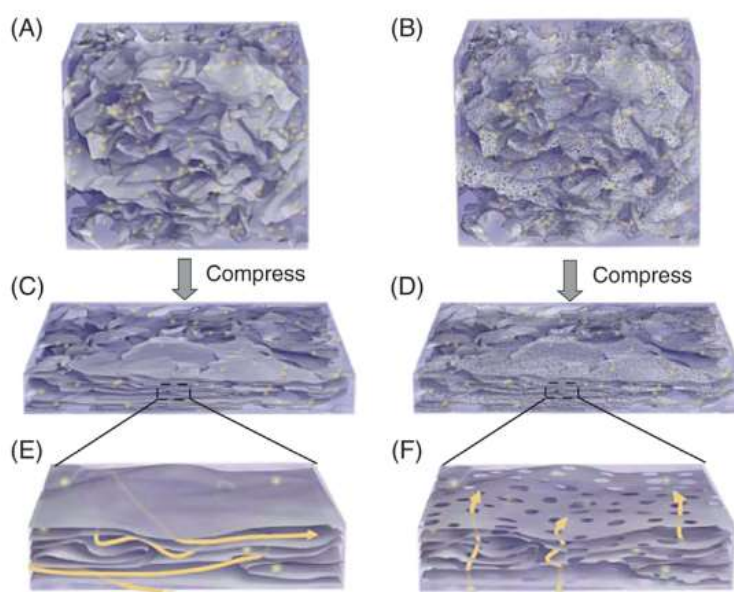
مساحت سطح ذاتی نانو لوله‌های کربنی با استفاده از اندازه قطرهای لوله کنترل می‌شود. مساحت سطح ویژه نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWNTs) با قطر خارجی $10-20 \text{ nm}$ و قطر داخلی $2-5 \text{ nm}$ از 128 تا $411 \text{ m}^2/\text{g}$ با افزایش قطرها تغییر کرد و بیشترین ظرفیت ویژه 80 F/g را در الکترولیت پتاسیم هیدروکسید نشان داد [۷۴]. در بیشتر موارد خازن های دولایه الکتریکی، نانولوله های کربن خالص را به کار می‌برند که پایداری چرخه‌ای و قابلیت‌های سرعت بالایی را نشان می‌دهند آنها ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مستطیلی و پروفایل‌های شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک سه ضلعی مقارنی را نشان داده‌اند که نشان دهنده بازده ذخیره بار بالا می‌باشد. در کنار بهبود مساحت سطح ویژه، تلاش‌هایی برای بهبود هدایت الکتریکی و تعداد مکان‌های فعال نانولوله‌های کربنی تلاش‌هایی صورت گرفته است. دوپه کردن هترو اتم، روش موثر و مهمی برای رسیدن به این نیازها نشان داده شده است، برای مثال نانولوله های کربن دوپه شده با نیتروژن با استفاده از پلیمریزاسیون درجای مونومرهای آنیلین روی نانولوله های کربنی سنتز شد و سنتز با کربونیزاسیون نانولوله‌های کربنی پوشش داده شده با پلی آنیلین (PANI) ادامه یافت [۷۵]. در این مطالعه میزان دوپه کردن نیتروژن با استفاده از تنظیم مقدار آنیلین کنترل شد و منجر به ظرفیت ویژه بالایی به میزان 205 F/g در الکترولیت پتاسیم هیدروکسید 6 Molar شد. قابل ذکر است $97/1$ درصد ظرفیت ابتدایی بعد از 1000 چرخه حفظ می‌شود.

۲-۲-۲-۲ گرافن

گرافن با داشتن ساختار شبکه کربنی مشابه با نانولوله‌های کربنی، (با همه اتم‌های کربن در معرض سطح صفحات دوبعدی تک اتمی) خواص الکتریکی یکسانی را با نانولوله های کربنی اما با مساحت سطح ویژه بالاتر نشان می‌دهد [۶۷]. همچنین صفحات گرافن به عنوان مواد الکتروود در ابرخازن‌های الکترونیکی مطالعه شده‌اند. در دسترس پذیری اکسید گرافن (Go) با استفاده از اکسیداسیون اسیدی گرافیت و سپس کاهش شیمیایی، منجر به تولید ماده مقدار ارزان قیمتی از اکسید گرافن کاهش یافته (rGO) می‌شود که به طور مستقیم می‌تواند به عنوان ماده الکتروودی

استفاده شود. استولر و همکارانش هیدرات هیدرازین را به عنوان عامل کاهنده برای تولید rGO از GO استفاده کردند [۶۴]. rGO به دست آمده ظرفیت ویژه 135 F/g و مساحت سطح ویژه $705 \text{ m}^2/\text{g}$ را نشان داد که پایین تر از مقدار تئوریک $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ می باشد که احتمالاً به دلیل تجمع rGO می باشد [۶۴].

برای الکترودهای rGO و گرافن متداول یون های الکترولیت فقط می توانند بارها را بین صفحات گرافن انتقال دهند که مسیر انتقال یون طولانی تری با توجه به انتقال از طریق صفحات گرافن حاصل می شود (شکل ۲-۳) برای حل این مسئله، در مطالعه ای صفحات گرافن حفره داری سنتز شد که به یون ها اجازه می دهد از طریق حفرات با یک مسیر انتقال کوتاه تری عبور کنند در حالی که انتقال الکترون موثر هنوز حفظ شده است [۸۴]. همان طور که انتظار می رفت الکترودهای گرافن سه بعدی حفره ای با ساختار سلسله مراتبی، به ترتیب ظرفیت ویژه حجمی و وزنی بالای F/g و 298 و 212 F/cm^2 را نشان داد. به علاوه دانسیته انرژی ابرخازن کاملاً پک شده مربوطه 35 Wh/kg گزارش شد.



شکل ۲-۳- شمایی از فوم های گرافن و گرافن متخلخل. (A و B): فوم گرافن ماکروپور سه بعدی و B: فوم گرافن متخلخل. (C و D): فیلیم های فشرده فوم گرافن (C) و فوم گرافن متخلخل (D). (E و F) نمایی از فیلیم های تقویت شده گرافن (E) و گرافن متخلخل (F). فلش ها مسیرهای انتقال یون را نشان می دهند [۱۰۱].

مانند نانولوله‌های کربنی، فعال‌سازی سطحی برای بهبود ظرفیت ویژه الکترودهای گرافن بدون اثر مضر روی هدایت الکتریکی استفاده شده است. روآف و همکارانش، با استفاده از فعال‌سازی GO ورقه شده با پتاسیم هیدروکسید، مساحت سطح ویژه را تا $3100 \text{ m}^2/\text{g}$ افزایش دادند [۸۵] که حتی از مقدار مساحت سطح ویژه پیش بینی شده تئوریک گرافن تک لایه ($2630 \text{ m}^2/\text{gr}$) بالاتر است و تأیید کننده وجود یک شبکه سه بعدی حاوی حفرات با اندازه $1-10 \text{ nm}$ می‌باشد. همچنین دوپه کردن گرافن با هترو اتم‌ها می‌تواند خواص الکتریکی و الکتروشیمیایی آن را برای کاربردهای ذخیره انرژی بهبود دهد [۸۸]. جون و همکارانش گرافن دوپه شده با نیتروژن را از طریق یک فرایند پلاسمای ساده سنتز کردند [۸۹] و مشخص شد که ظرفیت ویژه 280 F/g را نشان می‌دهد که چهار برابر بزرگتر از گرافن اولیه دوپه نشده مربوطه می‌باشد. این امر به ورود مکان‌های انتقال دهنده بار از طریق دوپه کردن نیتروژن نسبت داده می‌شود که ناشی از مدولاسیون بار و بنابراین هدایت الکتریکی گرافن می‌باشد که منجر به ظرفیت ویژه بالاتر و افزایش توان و دانسیته انرژی به میزان $8 \times 10^5 \text{ W/kg}$ و 48 Wh/kg می‌شود. گرافن دوپه شده با نیتروژن همچنین از طریق کاهش هیدروترمال GO با پیش ماده‌های دارای نیتروژن سنتز شده است [۹۰] شبکه گرافن دوپه شده با نیتروژن سه بعدی به دست آمده دانسیته $1/2 \text{ mg/cm}^2$ با ظرفیت ویژه بالا به میزان 484 F/g در الکترولیت ۱ مولار لیتیوم پرکلرات داشت و ظرفیت 415 F/g را حتی بعد از ۱۰۰۰ چرخه در دانسیته جریان بالای 100 A/g حفظ نمود [۹۰]. به علاوه گرافن دوپه شده با عناصر دیگر مانند بور، فسفر یا دوپه شده با دو اتم مانند نیتروژن و فسفر یا بور و نیتروژن نیز افزایش قابل توجهی در عملکرد ذخیره انرژی نشان داده‌اند [۹۱-۹۲]. ساختارهای سه بعدی خودآرایی شده بر پایه گرافن مانند هیدروژل‌ها و آئروژل‌ها، به علت تخلخل بالا، توانایی جذب سطحی عالی و دانسیته پایینشان، بعدها به عنوان مواد الکتروود برای ابرخازن‌ها استفاده شده‌اند [۹۳-۹۵].

۳-۲-۲-۲ هیبرید نانوساختارهای کربنی

انتظار می‌رود نانو مواد کربنی با ساختارهای مشخص، اثرات هم افزایی را نسبت به عملکرد الکتروشیمیایی نشان دهند. برای مثال، کربن بلک برای جداسازی صفحات گرافن استفاده شده است تا مواد هیبرید سه بعدی با تجمع کم گرافن تولید کند که منجر به ظرفیت ویژه بالای 175 F/g در سرعت اسکن 10 mv/s در الکترولیت ۶ مولار پتاسیم

هیدروکسید می‌شود [۱۲۳]. در کار دیگری، گوی‌های کربنی مزوپور بین صفحات گرافن و ساختار سه بعدی به دست آمده قرار گرفتند و ظرفیت 171 F/g را در سرعت اسکن 10 mv/s در پتاسیم هیدروکسید 6M نشان داد [۱۲۴]. همچنین برهم کنش‌های $\pi-\pi$ بین گرافن و نانولوله‌های کربنی می‌تواند هدایت الکتریکی و مقاومت مکانیکی را بهبود بخشد [۱۲۵]. درست مانند گرافن اکسید (GO) برای پخش کردن نانولوله‌های کربنی در حلال‌ها [۱۲۶]. نانولوله‌های کربنی اکسید شده برای تشکیل کامپوزیت‌ها با گرافن استفاده شده‌اند [۱۲۷]. به این منظور یو و دای فیلم‌های هیبریدی از نانولوله‌های کربنی و شبکه به هم پیوسته گرافن با نانوحفرات شناخته شده تولید کردند [۱۲۷] که ظرفیت ویژه 120 F/g را در الکترولیت سولفوریک اسید 1M نشان داد و حتی در سرعت اسکن 1V/s ، یک ولتاموگرام چرخه‌ای تقریباً مستطیلی شکل را نشان داد.

۳-۲-۲ نانوساختارهای کربنی مورد استفاده در ساخت ابرخازن‌ها

شبه خازن‌ها انرژی را از طریق انتقال بار فارادیک برگشت پذیر ذخیره می‌کنند که شامل واکنش‌های ردوکس الکتروشیمیایی برگشت پذیر و سریع در سطح مشترک بین الکترودها و الکترولیت می‌باشد. همچنین ظرفیت ویژه و دانسیته انرژی شبه خازن، اغلب بالاتر از یک EDLC می‌باشد. از آنجایی که واکنش‌های ردوکس در سطح الکترودها اتفاق می‌افتد مساحت سطح ویژه بالا و هدایت الکتریکی بالا برای الکترودها در یک شبه خازن ضروری هستند. بنابراین، مواد کربنی شامل نانولوله‌های کربنی، گرافن، کربن مزوپور و هیبریدهای آنها به عنوان بستری برای بارگذاری مواد فعال و یا جمع کننده جریان برای اطمینان از ظرفیت بالا و انتقال بار سریع برای الکترودها در شبه خازن‌های (PCs) کارآمد استفاده شده‌اند.

۳-۲-۲-۱ نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی در ابرخازن‌ها یا به شکل عامل دار شده یا به شکل ترکیبی از اجزاء فعال مانند پلیمرهای هادی و اکسیدهای فلزی استفاده شده‌اند. نانولوله‌های کربنی می‌توانند از طریق روش‌های شیمیایی یا الکتروشیمیایی عامل‌دار شوند. رایج‌ترین روش برای عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی، اکسیداسیون اسیدی (مانند مخلوطی از نیتریک اسید و سولفوریک اسید غلیظ شده) برای ایجاد گروه‌های کربوکسیل سطحی است [۱۲۸].

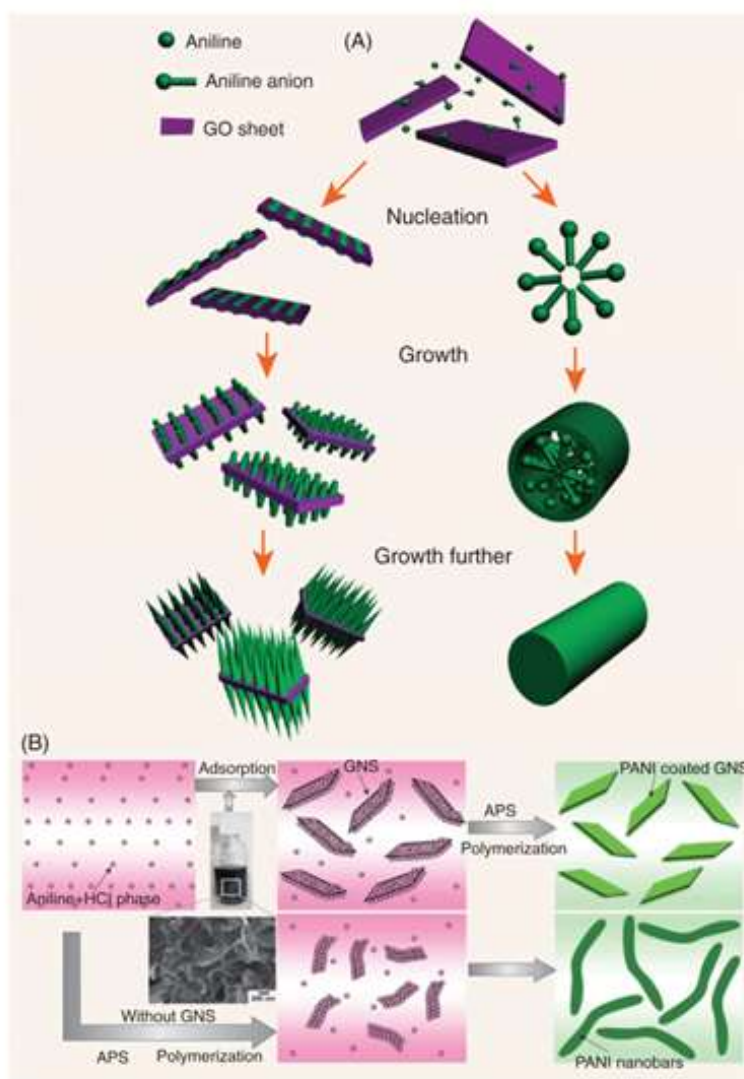
ظرفیت ویژه نانولوله‌های کربنی به علت افزایش آب‌گریزی الکترودها در الکترولیت‌های آبی و معرفی شبه ظرفیت، می‌تواند از طریق اکسیداسیون اسیدی، تا حد $3/2$ برابر افزایش یابد. همچنین واکنش نانولوله‌های کربنی با محلول سدیم هیدروکسید در 80°C و سپس اولتراسیون در محلول سولفوریک اسید/نیتریک اسید، می‌تواند ظرفیت ویژه را از 28 F/g برای نانولوله‌های کربنی خالص به 85 F/g برای نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده بهبود بخشد. پلیمرهای هادی با فعالیت‌های ردوکس و هدایت‌های الکتریکی خوب، اغلب ظرفیت‌های ویژه بالایی را در حین کامپوزیت شدن با نانولوله‌های کربنی نشان می‌دهند.

پلی آنیلین (PANI) دارای ظرفیت ویژه تئوریک بالاتری است و فیلم کامپوزیت SWNT/PANI انعطاف‌پذیر که از طریق پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی درجا سنتز شده است با ظرفیت ویژه بالای $501/8\text{ F/g}$ را از خود نشان داده است [۱۲۹]. از آنجایی که PANI در حین فرایند شارژ و دشارژ تغییر رنگ می‌دهد کامپوزیت‌های CNT/PANI برای ابرخازن‌های هوشمند کارآمد ($308/4\text{ F/g}$ در $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PVA}$) با تبدیل رنگی بسیار برگشت-پذیر در حین فرایندهای شارژ و دشارژ برای بررسی وضعیت ذخیره انرژی توسط تغییرات رنگ PANI استفاده شده-اند [۱۳۰].

۲-۲-۳-۲ گرافن

گرافن با یک مساحت سطح ویژه بالا و هدایت الکتریکی زیاد با مواد فعال دیگری مانند پلیمرهای هادی، اکسیدهای فلزی و هیدروکسیدهای فلزی به عنوان الکترودها برای شبه خازن‌ها کامپوزیت شده است [۱۳۱-۱۳۷]. برای مثال کامپوزیت‌های PANI/GO از طریق پلیمریزاسیون در جای آنیلین به پلی آنیلین در GO سنتز شده-اند [۱۳۱]. لازم است خاطرنشان کرد که عملکرد الکترودها PANI/GO به نسبت جرمی PANI به GO وابسته است و حداکثر ظرفیت ویژه به مقدار 746 F/g در نسبت جرمی PANI/GO، $1:2000$ به دست آمده است. مانند یک الکترودها PANI خالص، الکترودها کامپوزیت PANI/GO، پایداری چرخه‌ای الکتروشیمیایی بسیار پائینی را تنها با حفظ ۲۰٪ ظرفیت پس از ۵۰۰ چرخه نشان داد.

افزایش پایداری چرخه‌ای الکتروشیمیایی با استفاده از افزایش مقدار GO در کامپوزیت PANI/GO بدست می‌آید و ۷۳٪ ظرفیت در نسبت PANI: GO ۱:۲۳ حفظ می‌شود. با رشد نانوسیم‌های هم راستا به طور عمودی روی بستر GO (شکل ۳-۵) [۱۶۳]، مورفولوژی PANI و نسبت جرمی PANI به GO به خوبی کنترل شد و ظرفیت ویژه بالایی به میزان ۵۵۵ F/g در سولفوریک اسید ۱ مولار در ۰/۲ A/g با نرخ حفظ ۹۲٪ ظرفیت بعد از ۲۰۰۰ چرخه در ۱ A/g بدست آمد. همچنین یان و همکارانش، یک کامپوزیت گرافن/ PANI را با نانوذرات PANI (2nm) به شکل یکنواخت روی پرک‌های گرافن سنتز کردند [۱۳۳] و مشاهده کردند که گرافن نه تنها به عنوان یک ماده پشتیبان برای ایجاد مکان‌های فعال برای هسته زایی PANI عمل می‌کند، بلکه همچنین مسیر انتقال الکترون بهتری فراهم کرد که منجر به ظرفیت ویژه ۱۰۴۶ F/g در پتاسیم هیدروکسید ۶M در سرعت اسکن ۱mV/s، دانسیته انرژی ۳۹ Wh/kg و دانسیته توان ۷۰kW/kg می‌شود. برای بهبود بیشتر عملکرد، صفحات گرافن با مکان‌های هسته‌زایی فعال‌تر از طریق بازکردن CNTS برای تولید نانو روبان‌های گرافن با ظرفیت ویژه ۳۴۰ F/g و حفظ ۹۰٪ ظرفیت بعد از ۴۲۰۰ چرخه شارژ - شارژ تهیه می‌شوند [۱۳۴]. جالب این است که، ظرفیت ویژه بالاتر F/g ۹۸۹ در الکترولیت پتاسیم هیدروکسید ۱M، به هنگام ورود کبالت به کامپوزیت گرافن و PANI از طریق پلیمریزاسیون آنیلین در حضور کبالت گرافن بدست می‌آید [۱۳۵]. همچنین هیدروژل کامپوزیت پلی آنیلین/ گرافن سه بعدی به صورت یک فیلم مجزا برای تهیه ابرخازن‌های منعطف بدون اتصال دهنده سنتز شد [۱۳۷]، که خواص ذخیره انرژی عالی و همچنین انعطاف پذیری فوق‌العاده‌ای را برای ابزارهای الکترونیکی قابل حمل، نشان داد.



مانند نانولوله‌های کربنی (CNTs)، اکسیدها یا هیدروکسیدهای فلزی با نانو مواد پایه گرافن برای بهبود شبه ظرفیت کامپوزیت می‌شوند. برای مثال، کامپوزیت Go- نانو سوزن های منگنز دی اکسید از طریق یک مسیر شیمیایی با استفاده از منگنز دی کلرید ($MnCl_2$) و پتاسیم پرمنگنات در مخلوط آب و ایزوپروپیل الکل در حضور Go سنتز شد. کامپوزیت MnO_2/Go سنتز شده، ظرفیت ویژه $216 F/g$ با حفظ $84/1\%$ ظرفیت بعد از ۱۰۰۰ چرخه را نشان داد.

به عنوان یک اکسید فلزی بسیار فعال برای واکنش‌های ردوکس، روتنیوم اکسید (RuO_2) نیز با گرافن به عنوان الکتروود در شبه خازن‌ها، کامپوزیت داده است. کامپوزیت گرافن و RuO_2 از طریق یک روش سل - ژل و سپس با استفاده از پخت مجدد سنتز شد و ظرفیت ویژه $570 F/g$ را در سولفوریک اسید ۱ مولار با حفظ $97/9\%$ ظرفیت

بعد از ۱۰۰۰ چرخه نشان داد [۱۳۸]. این روش، به طور موثر تجمع نانوذرات RuO_2 و صفحات گرافن را با استفاده از جداسازی صفحات گرافن با نانوذرات RuO_2 پیوند زده شده، کاهش می‌دهد. دانسیته انرژی بیش از $20/1 \text{ Wh/kg}$ در دانسیته جریان 1 A/g حاصل شد، که وقتی دانسیته توان به 10 kW/kg نزدیک شد دانسیته انرژی در محدوده $4/3 \text{ Wh/kg}$ باقی ماند.

کبالت اکسید، اکسید فلزی دیگری است که قادر به نشان دادن واکنش‌های ردوکس برگشت‌پذیر و سریع در حین فرآیند شارژ-دشارژ در شبه خازن‌ها می‌باشد. در این راستا، کامپوزیت گرافن و Co_3O_4 از طریق واکنش شیمیایی کبالت نیترات با اوره در سوسپانسیون GO تحت اشعه ماکروویو برای نشان دادن ظرفیت ویژه $243/2 \text{ F/g}$ در پتاسیم هیدروکسید ۱ مولار سنتز شد [۱۳۹]. در کنار اکسیدهای منگنز (Mn) و رتینوم (Ru) و کبالت (Co)، اکسید سایر فلزات چندظرفیتی مانند نیکل، آهن، تیتانیوم و روی نیز به عنوان مواد الکتروود دیگر مورد بررسی قرار گرفته‌اند که می‌توانند با گرافن کامپوزیت شوند و عملکرد شبه خازنی را بیشتر بهبود بخشند [۱۴۰-۱۴۴].

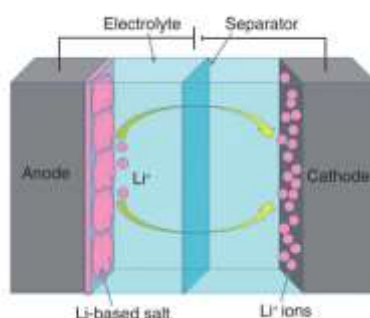
۳-۳-۲-۲ هیبرید نانوساختارهای کربنی

انتظار می‌رود کامپوزیت‌هایی که ممکن است با استفاده از مواد کربنی مختلف تشکیل می‌شوند، اثر هم افزایی نشان دهند به عنوان مثال، نانولوله کربنی و گرافن با PANI از طریق پلیمریزاسیون درجا سنتز شده‌اند [۱۴۵] و کامپوزیت گرافن و PANI/CNT، به طور قابل توجهی، ظرفیت ویژه بالای 1035 F/g را در الکترولیت پتاسیم هیدروکسید ۶ مولار در 1 mv/s نشان داد که این مقدار قابل مقایسه با ظرفیت PANI / گرافن می‌باشد (F/g) (۱۰۴۶) و از کامپوزیت PANI/CNT (780 F/g) یا PANI خالص (780 F/g) بالاتر است. بعلاوه، ۹۴٪ ظرفیت ابتدایی بعد از ۱۰۰۰ چرخه حفظ می‌شود در حالی که مقدار حفظ ظرفیت برای کامپوزیت‌های گرافن / PANI و PANI/CNT به ترتیب فقط در حدود ۵۲٪ و ۶۷٪ بودند. کامپوزیت‌های سه تایی دیگر مختلفی مانند اکسید فلزی CNT / گرافن، پلیمر هادی / اکسید فلزی / گرافن، کربن میکروپور دوپه شده با نیتروژن / CNT / گرافن، پلیمر هادی / اکسید فلزی / گرافن، کربن میکروپور دوپه شده با CNT/N نیز به عنوان مواد الکتروود برای ابرخازن‌ها بررسی شده‌اند [۱۴۶-۱۴۹]. به طور ویژه، آرایه‌های نانو سیم هیدروکسید کربنات کلرید کبالت (CCCH NWAS) با

طول میانگین ۸mm از طریق یک فرآیند هیدروترمال روی فوم نیکل سنتز می‌شود و ظرفیت ویژه ۱۷۳ F/g را در پتاسیم هیدروکسید ۱M در $2/5 \text{ mA/cm}^2$ و پایداری چرخه‌ای خوبی برای حفظ ۹۷/۳٪ ظرفیت بعد از ۲۰۰۰ چرخه در دانسیته جریان $7/5 \text{ mA/cm}^2$ نشان داد. یک ابرخازن نامتقارن براساس CCCH/NWAS به عنوان الکتروود مثبت و کربن فعال به عنوان الکتروود منفی، دانسیته انرژی ۲۹/۱ wh/kg و دانسیته ۱۰۰ W/kg با پایداری بسیار زیاد در یک محدوده ولتاژ وسیع در حدود ۰-۱/۶ V نشان داد [۱۵۰]. همچنین، ترکیبی از GO و گرافن خالص با PANI منجر به ظرفیت ویژه ۷۹۳/۷ F/g در سولفوریک اسید ۲ M در دانسیته جریان ۱ A/g شد [۱۵۱]. این ابرخازن متقارن، دانسیته انرژی ۵۰/۲ Wh/kg را در دانسیته توان ۲/۱۴ kW/kg نشان داده است و ارتقاء در عملکرد به اثرات هم افزایی هر یک از اجزاء نسبت داده می‌شود.

۲-۲-۴ ابرخازن‌های هیبریدی بر پایه مواد کربنی

ابرخازن‌های هیبریدی (HSCs) برای پر کردن فاصله بین ابرخازن‌های الکتروشیمیایی (ESCs) که دارای توان بالا اما انرژی پایین هستند و باتری‌ها که دارای انرژی بالا و اما توان پایین هستند طراحی می‌شوند. ابرخازن‌های هیبریدی عمدتاً حاوی یک الکتروود کربنی خازنی بر اساس شبه خازن و یا شبه خازنی و یک الکتروود لیتیومی می‌باشد [۱۵۳-۱۵۵ و ۱۵۲].



شکل ۲-۶- شماتیکی از ابرخازن هیبریدی

در ابرخازن‌های هیبریدی، ترکیبی از واکنش بین لایه‌ای فارادیک روی کاتد و واکنش سطحی غیر فارادیک روی آند، بستری را برای رسیدن به دانسیته‌های توان و انرژی بالا، بدون تغییر دادن پایداری چرخه‌ای و قیمت تمام شده فراهم می‌سازد. مواد پایه کربنی مورد استفاده برای کاتدها در ابرخازن‌های هیبریدی شامل: گرافیت، نانولوله‌های

کربنی، گرافن، کربن فعال، کربن‌های مزوپور سه بعدی و اکسیدهای فلزی مختلف یا کامپوزیت‌های پایه کربن- پلیمر می‌شود [۱۵۶]. کامپوزیت گرافن سه بعدی/ منگنز دی اکسید (MnO_2) ظرفیت ویژه حداکثری 1145 F/g را نشان داد که در حدود 83% ظرفیت تئوریک در بارگیری جرمی حدود 13% از منگنز دی اکسید می‌باشد [۱۵۷].

۲-۴-۱-۲ ابرخازن‌های قابل انعطاف بر پایه کربن (فیلمی شکل یا فیبری شکل)

ابرخازن‌های قابل پوشش^۱ به شکل فیلم یا به شکل فیبر نازک (پوشش، پارچه/ لباس، کاغذ، منسوجات) برای منابع توان پیشرفته مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانو مواد کربنی به علت مساحت سطح زیادشان، خواص مکانیکی و الکتریکی عالی و پایداری الکتروشیمیایی زیاد، به عنوان مواد الکتروود رضایت بخشی برای ابرخازن‌های منعطف (FSCs) به کار می‌روند. برای مثال، آقای چن و همکارانش، ابرخازن‌های شفاف و منعطفی را براساس فیلم‌های ناهمگن CNT/ نانوسیم In_2O_3 تولید کردند و یک افزایش را در ظرفیت ویژه بیش از 64 F/g با افزایش نانوسیم های In_2O_3 (بیش از 0.07 mg) پخش شده رو فیلم‌های CNT مشاهده کردند [۱۵۸].

از آنجایی که قیمت فرایند برای ساخت الکتروود منعطف مطلوب است، دو و همکارانش یک الکتروود هیبرید کارآمد، منعطف و ارزان قیمت را براساس فیلم کامپوزیت CNT و نانو لوله منگنز دی اکسید (MnO_2) بدست آمده از طریق روش صاف کردن با خلاء را گزارش دادند [۱۵۹]. به علت مورفولوژی نانولوله یک بعدی طویل، اثرات هم افزایی بین نانولوله‌های شبه خازن MnO_2 و نانولوله‌های کربنی هادی، در ساختار متخلخل سلسله مراتبی با بارگذاری جرمی بالای منگنز دی اکسید (4 mg/cm^2)، الکترودهای $\text{MnO}_2\text{-NT/CNT}$ عملکرد الکتروشیمیایی و مکانیکی فوق العاده‌ای را با ظرفیت حجمی 51 F/cm^3 در الکتروولیت ژل لیتیم کلرید (LiCl) / پلی وینیل الکل (PVA) با دانسیته انرژی بالای 0.45 mWh/cm^3 برای تمام حجم ابرخازن نشان داده که در آن با حفظ حدود 105% ظرفیت ابتدایی بعد از ۶۰۰۰ چرخه به علت اثر خود فعالسازی، مشاهده شد. این ابرخازن‌ها می‌توانند در ابزارهای الکترونیکی قابل پوشیدن به عنوان منابع انرژی منعطف ادغام شود که می‌تواند در ساعت‌ها و دیودهای ساطع کننده نور (LEDs) به کار برود.

1- wearable

علاوه بر این، ابرخازن‌ها همچنین از پلیمرهای هادی یا بدون کامپوزیت شدن با مواد الکتروود دیگر (مانند نانولوله-های کربنی، گرافن) با کامپوزیت شدن ساخته می‌شوند. پلی آنیلین، پلی پیروول و پلی تیوفن به ترتیب دارای ظرفیت‌های ویژه ۱۲۸۴، ۸۴۰ و ۲۱۰ F/g می‌باشد [۱۶۰]. پلی پیروول به علت پایداری محیطی بالای آن، فعالیت ردوکس فوق‌العاده و در دسترس پذیری آسان آن، ماده‌ای است که به عنوان الکتروود پلیمر برای ابرخازن قابل انعطاف، بسیار استفاده شده است. خواص الکتروشیمیایی پلی پیروول می‌تواند با استفاده از کامپوزیت شدن با CNTs، گرافن یا کامپوزیت‌ها/هیبریدهای آنها ارتقا یابد. در مطالعه دیگری، فیلم‌های تهیه شده از کامپوزیت پوسته- هسته نانو لوله کربنی - پلی پیروول (CNT-PPy) با رشد دادن نانولوله‌های کربنی به طور مستقیم روی پارچه کربنی به عنوان اسکلت و سپس الکتروپلیمریزاسیون پلی پیروول روی نانولوله‌های کربنی تهیه شد [۱۶۱]. الکتروود PPy/CNT-CC ظرفیت وزنی ۱۰۳۸ F/g به ازای جرم فعال پلی پیروول (PPy) و بیش از ۴۸۶/۱ F/g به ازای جرم فعال کامپوزیت پلی پیروول (PPy)/نانولوله کربنی، با انعطاف پذیری مکانیکی عالی و پایداری چرخه‌ای بیش از ۱۰۰۰۰ چرخه حاصل شد.

۲-۴-۲ ابرخازن‌های قابل کشسان بر اساس ترکیبات کربنی

ابرخازن‌های منعطف (FSC) پیچ خورده و کشسان برای وسایل الکترونیکی پیشرفته مطلوب هستند که در سنسورهای خودکار پایه پلیمری، دیودهای ساطع کننده نور پلیمری، سل‌های خورشیدی پلیمری و غیره استفاده می‌شوند. در گزارش‌های اخیر روی ابرخازن‌های کشسان، الکتروودهای نانولوله کربنی تک دیواره (SWNT) پیچ خورده / پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) طراحی شده، مورد توجه قرار گرفتند، زیرا آنها نیروی کشش بیش از ۱۴۰٪ را بدون هیچ تغییری در مقاومت نشان دادند [۱۶۲ و ۱۶۳]. به کارگیری کاغذهای گرافن چروکیده، قیمت و پیچیدگی ساخت الکتروودهای کارآمد و کشسان را برای ابرخازن‌ها کاهش داد [۱۶۳ و ۱۶۴]. الکتروود پایه کاغذی گرافن چروکیده قابلیت کشسانی بالای بیش از ۳۰۰٪ تنش طولی و ۸۰۰٪ تنش هوایی را با یک ظرفیت ویژه ۱۹۶ F/g در الکتروولیت فسفریک اسید- پلی وینیل الکل (H₃PO₄-PVA) و پایایی بیش از ۱۰۰۰ چرخه کنش/رهاسازی را نشان داد [۱۶۴]. کیم و همکارانش یک ابرخازن کشسان بدون لایه لایه شدن را گزارش داده‌اند که همه لایه‌های

جزئی با یک ماتریکس منفرد متشکل از یک مایع یونی (۱- اتیل -۳- متیل ایمیدازولیوم بیس (تری فلورومتیل سولفونیل) - ایمید) و یک پلیمر، (پلی (وینیلیدن فلورید هگزافلورو پروپیلن)، به ترتیب به عنوان یک الکترولیت و لایه تقویت کننده در ابرخازن کشسان تهیه شدند [۱۶۵]. لایه الکتروود با استفاده از ترکیب نانولوله‌های کربنی در ماتریکس پلیمر، با همه لایه‌هایی که به طور پیوسته به یک واحد منفرد از طریق انحلال سطح کامپوزیت با استون جوش خوردند، ساخته شد. ولتاژ عملیاتی سل به علت استفاده از الکترولیت‌های ژل بر پایه مایع یونی به بزرگی $3V$ می‌باشد. ظرفیت ویژه الکتروود و ظرفیت سطحی سل به ترتیب $67/2 F/g$ و $12/7 F/cm^2$ بودند.

۲-۴-۳ ابرخازن‌های فوق سریع پایه کربنی برای فیلتر کردن خطوط انتقال AC

از آنجایی که برق AC دارای فرکانس ۵۰ یا ۶۰ هرتز است، فیلتر کردن خطوط AC جریان متناوب با استفاده از ابرخازن‌های فوق سریع برای مصرف برق خانگی به منظور حذف نویزهای فرکانس بالا لازم است. ترکیبی از بارهای مختلف غیرخطی از دستگاه‌های الکترونیکی مختلف در نیازهای خانگی، وسایل الکترونیک قابل حمل، اتومبیل‌ها و تجهیزات پزشکی، اغلب موجب هارمونیک‌های مرتبه بالاتر (بیشتر از ۱۲۰ هرتز) از فرکانس تولیدی اصلی می‌شود [۱۶۶]. به منظور محافظت وسایل الکترونیکی در برابر چنین موجک‌های ولتاژ، ابرخازن‌های الکترولیت آلومینیوم (AECs) برای فیلتر کردن AC استفاده می‌شود [۱۶۹، ۱۶۸، ۳۷]. به هر حال، AECs دارای ظرفیت ویژه پائینی هستند و از این جهت، فضا و حجم زیادی را در مدارهای الکترونیکی اشغال می‌کنند. از این رو، ابرخازن‌ها که، دارای ظرفیت ویژه ۵-۲ برابر بیشتر نسبت به AECs هستند، می‌توانند برای فیلتر کردن خطوط انتقال AC موثر با نیاز به فضا یا حجم بسیار کم در اجزای خازنی استفاده شوند [۱۷۰ و ۱۷۱].

بطور کلی، ابرخازن مانند یک مقاومت در ۱۲۰ هرتز بعد از وارد شدن به خطوط انتقال عمل می‌کنند [۱۶۹]. ثابت زمانی خازن- مقاومت معمولی (RC) برای یک ابرخازن در حدود یک ثانیه است که مربوط به مقاومت سری الکتروشیمیایی و ساختار میکروپور الکتروودهای ابرخازن می‌باشد که برای کاربردهای معمولی فیلتر کردن ۱۲۰ هرتز (تقریباً ۸ میلی ثانیه) بسیار طولانی است، که دلالت بر لزوم صاف کردن موجک‌های AC باقیمانده در اکثر وسایل الکترونیک دارای خطوط انتقال می‌باشد [۱۷۱]. این امر عمدتاً به این دلیل است که ساختارهای حفره نامناسب

الکترودهای ابرخازن، مانع از نفوذ یون‌های با سرعت بالا می‌شوند و یا مقاومت زیاد آنها، انتقال بار کارآمد را محدود می‌کند [۱۷۲]. بنابراین، طراحی و ساخت الکترودهای بسیار هادی با ساختارهای نانو- میکرو برای انتقال آسان یون/ الکترون، می‌تواند عملکرد صاف کردن خطوط AC را بهبود بخشد. مواد با مساحت سطح زیاد با تخلخل ذاتی کمتر، برای چنین کاربردهایی مطالعه شده‌اند. از میان مواد الکترودی مانند کربن آنیون شکل [۱۷۳]، اکسیدهای فلزی [۱۷۴]، پلیمرها [۱۷۵] و کربن‌های مزوپور [۱۷۰] برای بهبود میزان کارایی برای فیلتر کردن خطوط AC به کار رفته‌اند، مواد پایه گرافن و ساختارهای هیبرید گرافن/ نانولوله کربنی، اخیراً ظهور یافته‌اند تا به علت هدایت الکتریکی فوق‌العاده آنها و مساحت سطح ویژه بالای آنها، در بین مواد کربنی رایج، نوید بخش باشند [۱۷۲، ۱۷۶ و ۱۷۷]. همچنین تأیید شده است که گرافن و کامپوزیت‌های کربنی، در فیلتر کردن خطوط AC فوق‌العاده هستند، اگرچه توانایی ذخیره انرژی هنوز باید بهبود یابد [۱۷۸].

لین و همکارانش، یک میکرو ابرخازن بر پایه لایه گرافن/ نانولوله کربنی سه بعدی را روی الکترودهای نیکل ساختند که یک زاویه فاز $81/5^\circ$ را در فرکانس ۱۲۰ هرتز نشان داد. به هر حال، تحقیقات بیشتری برای شناسایی ابرخازن‌هایی که هم توانایی فیلتر کردن خطوط AC و هم توانایی ذخیره بار عالی برای کاربردهای عملی داشته باشند، مورد نیاز است [۱۷۹].

۲-۵ چشم اندازی بر ترکیبات کربنی به عنوان ماده الکترودی ابرخازن های الکتروشیمیایی

نانو مواد کربنی شامل نانولوله‌های کربنی یک بعدی، گرافن دو بعدی، کربن مزوپور سه بعدی و کامپوزیت‌های آنها با پلیمرهای هادی یا اکسیدهای فلزی، به طور گسترده به عنوان الکترودها در ابرخازن‌هایی مانند ابرخازن‌های دولایه الکتروشیمیایی (EDLCs)، شبه خازن‌ها (PCs) و ابرخازن‌های هیبریدی (HSCs) استفاده شده‌اند. به طور کلی، نانو مواد خالص بدون هیچ گروه عاملی به دلیل مساحت سطح ویژه زیاد و هدایت الکتریکی عالی آنها، به عنوان الکترودهای خازن های دولایه الکتریکی کربنی مناسب هستند. مزایای خازن های دولایه الکتریکی کربنی عبارتند از: نرخ کارایی بالای آن و پایداری چرخه‌ای فوق‌العاده آن (مثل حفظ ۱۰۰٪ - ۹۵٪ ظرفیت بعد از ۱۰۰۰-۱۰۰۰۰ چرخه). ظرفیت ویژه برای نانومواد کربنی در EDLC در محدوده ۳۰۰-۱۰۰ F/g می‌باشد. برای نانو

مواد کامپوزیت کربنی، ظرفیت ویژه می‌تواند با یک درجه بزرگی به طور کلی بین $1000-100$ F/g افزایش یابد. با کامپوزیت کردن نانومواد کربن با مواد دیگری که دارای خاصیت شبه خازنی (مانند پلیمرهای هادی، اکسیدها یا هیدروکسیدهای فلزی) هستند، دانسیته انرژی می‌تواند بسیار بهبود یابد، اما نرخ کارایی و پایداری چرخه‌ای آنها ممکن است بعد از ۱۰۰۰ چرخه ۹۰٪ - ۶۰٪ کاهش یابد. تلاش‌های متعددی برای بهبود عملکرد الکتروشیمیایی ابرخازن‌های بر پایه نانو مواد کربنی از طریق ارتقاء ظرفیت ویژه، دانسیته انرژی، دانسیته توان، نرخ کارایی و یا پایداری چرخه‌ای آنها صورت گرفته است. مشخص شده است که طراحی و توسعه ساختارهای الکتروود سه بعدی پیشرفته و کامپوزیت کردن نانومواد کربنی با مواد فعال دیگر برای ابر خازن‌های پایه کربنی کارآمد موثر باشند، ابرخازن‌های هیبریدی می‌توانند فاصله بین ابرخازن و باتری را از طریق بهبود دانسیته انرژی و توان در یک وسیله الکتروشیمیایی منفرد پر کنند. ابرخازن‌های منعطف، کشسان و حتی شفاف برای نسل بعدی وسایل الکترونیک مورد نیاز هستند. اگرچه، کامپوزیت کردن گرافن و نانو لوله کربنی (CNT) پلیمرهای هادی ثابت شده است که مسیر موثری نسبت به ابرخازن‌ها با انعطاف پذیری و مقاومت تنشی عالی در حالی که عملکرد الکتروشیمیایی آنها حفظ می‌شود اما پلیمرهای هادی، اغلب، خواص الکتریکی ذاتی‌شان را در کامپوزیت‌ها از دست می‌دهند.

همان طور که در بحث‌های قبلی مشاهده شد، پیشرفت چشمگیری در توسعه ابرخازن‌های پایه کربنی شامل ابرخازن‌های دو لایه الکتروشیمیایی، شبه خازن‌ها و ابرخازن‌های هیبریدی به شکل‌های کشسان، منعطف یا قدیمی و حتی شفاف صورت گرفته است.

در مقایسه با باتری‌ها، ابرخازن‌ها، دارای دانسیته توان بالا، زمان شارژ شدن کوتاه، توانایی چرخه شارژ/دشارژ خوب و قابلیت کاربرد در محدوده زمانی وسیع هستند. این مزایا ابرخازن‌ها را برای کاربردهای با پتانسیل‌های مختلف شامل وسایل الکتریکی هیبرید، ابزارهای ذخیره انرژی تجدیدپذیر و وسایل الکترونیک قابل حمل مفید می‌کند. به هر حال، هنوز، چالش‌های برای رسیدن به بهبود بیشتر عملکرد الکتروودهای بر پایه کربن وجود دارد. اولاً، کربن به داشتن ظرفیت ویژه کمتر در مقایسه با سایر مواد شبه خازن مانند اکسید فلزی و پلیمرهای هادی شناخته شده می‌باشند. بنابراین مقدار کربن، وجود ناخالصی‌های هترواتم در صورت وجود و بلورینگی یا اتصال یک شبه کربنی در الکتروودهای

کامپوزیت باید به خوبی به منظور بدست آوردن عملکرد عالی الکتروود درک شود. ثانیاً، بهبود بیشتر الکتروولیت‌ها و جداکننده‌ها برای ذخیره بار موثر و همچنین نرخ کارایی و پایداری چرخه‌ای زیاد ضروری است، سوماً، ابرخازن‌ها با توانایی فیلتر کردن خطوط AC هنوز باید برای تکنولوژی‌های ابرخازن پیشرفته، توسعه یافته باشند تا بازار را برای کاربردهای عملی مختلف بدست آورند. در پایان، دانسیته توان و انرژی ابرخازن‌ها در حالی که وزن، حجم و قیمت آنها کاهش می‌باید باید بیشتر بهبود یابد.

۲-۶ اکسیدها/ هیدروکسیدهای فلزات واسطه

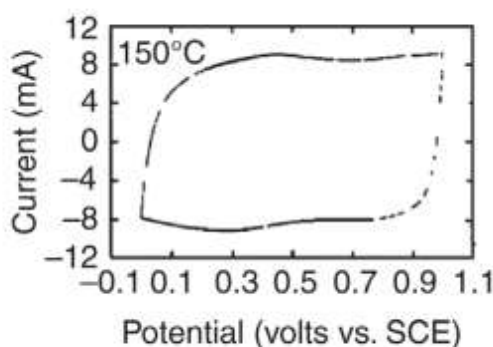
در کنار مواد کربنی، اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی، دو دسته از مواد الکتروفعال مورد استفاده برای ابرخازن‌ها هستند. برخلاف هدایت الکتریکی پایین‌تر آن‌ها در مقایسه با پلیمرهای هادی، اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی، پایداری الکتروشیمیایی بهتری نشان می‌دهند. برای اینکه اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی در شبه ابرخازن‌های کارآمد استفاده شوند، فلزات مربوطه باید دو یا تعداد بیشتری حالت اکسایش نشان دهند. که از جمله TiO_2 , SnO_2 , CO_3O_4 , Fe_2O_3 , V_2O_5 , NiO , MnO_2 , RuO_2 را می‌توان نام برد [۱۸۰-۱۸۷]. قابل ذکر است اکسیدهای فلزات واسطه به دلیل ساختار لایه لایه و حالت‌های اکسایش چندگانه برای کاربردهای ابرخازن به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند. ذاتاً، رفتار الکتروشیمیایی اکسیدها، به علت واکنش‌های شیمیایی سطحی بسیار برگشت‌پذیر از نظر ماهیت شبه خازنی است. اکسیدهای دسته وسیعی از فلزات واسطه برای این منظور کشف شده‌اند. اکسیدهای فلزات واسطه می‌توانند دانسیته انرژی بالاتری را برای ابرخازن‌ها نسبت به مواد کربنی رایج و پایداری الکتروشیمیایی بهتری را نسبت به مواد پلیمری فراهم کنند، به علت این واقعیت که آنها نه تنها انرژی را مانند مواد کربنی ذخیره می‌کنند بلکه همچنین واکنش‌های فارادیک الکتروشیمیایی بین مواد الکتروود و یونها، در پنجره پتانسیل مناسب نشان می‌دهند.

الزامات عمومی اکسیدهای فلزی با توجه به کاربردهای ابرخازن عبارتند از: (۱) اکسید، باید رسانای الکترونیکی باشد. (۲) فلز می‌تواند در دو یا چند حالت اکسایش وجود داشته باشد که در یک محدود پیوسته بدون تغییر فاز که شامل تغییرات غیربرگشت پذیر ساختار سه بعدی می‌باشد وجود داشته باشد. (۳) پروتون‌ها باید بتوانند آزادانه در

شبکه اکسید نفوذ کرده و خارج شوند، این امر اجازه تبدیل متقابل $\text{OH}^- \leftrightarrow \text{O}^{2-}$ را می‌دهد. تا امروز، اکسیدهای بررسی شده شامل روتنیوم اکسید، منگنز اکسید، کبالت اکسید، نیکل اکسید و وانادیوم اکسید می‌باشد. برای این منظور مسیرهای سنتزی ساده و موثر توسعه یافته اند. نانومواد با ساختارهای مختلف تهیه شدند و ظرفیت ویژه و پایداری دستگاه‌ها، به طور قابل توجهی بهبود یافته است.

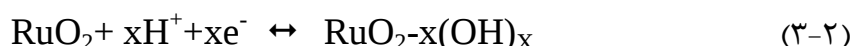
۲-۶-۱ روتنیوم اکسید (RuO_2)

از میان اکسیدهای فلزی واسطه، RuO_2 (به ویژه به علت ظرفیت ویژه بالا در حدود 1000 F/g) پرکاربردترین گزینه مورد مطالعه برای کاربردهای ابرخازن بوده است. علاوه بر این، RuO_2 ، پنجره ولتاژ وسیع، واکنش‌های ردوکس بسیار برگشت پذیر، هدایت پروتون بالا، پایداری گرمایی خوب، طول عمر چرخه طولانی، هدایت از نوع فلزی و قابلیت سرعت بالا را نشان داده است [۱۸۸-۱۹۲]. در زمانی که RuO_2 به عنوان ماده الکترودی استفاده می‌شود، یک سری فرآیندهای ردوکس برگشت پذیر اتفاق می‌افتد که منجر به تغییر حالت اکسایش در بین Ru^{+4} ، Ru^{+3} و Ru^{+2} می‌شود که در محدوده پتانسیل $1/2\text{V}$ قابل دستیابی است [۳۸-۱۹۳]، درجایی که عمدتاً شبه ظرفیت در ظرفیت مشارکت می‌کند (شکل ۳-۱۸). ظرفیت لایه دوتایی فقط در حدود ۱۰٪ از بار ذخیره شده در الکترودهای RuO_2 مشارکت می‌کند که به طور موازی با شبه ظرفیت کار می‌کند [۱۹۳]. فاکتور اصلی محدود کننده کاربردهای آن، فقط هزینه بالای این ماده است.



شکل ۲-۱۸-ولتاموگرام چرخه ای $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

رفتار شبه خازن روتنیوم اکسید شامل واکنش‌های مختلفی در محلول‌های الکترولیت اسیدی و قلیایی است که به نوبه خود حساسیت‌های مختلفی را نسبت به بلورینگی نشان می‌دهد. در محلول‌های الکترولیت اسیدی، یک انتقال الکترون برگشت‌پذیر سریع جذب الکترون پروتون‌ها روی سطح اتفاق می‌افتد که حالت‌های اکسایش روتنیوم از دو (II) به چهار (IV) تغییر می‌کند [۱۹۴-۱۹۸]:

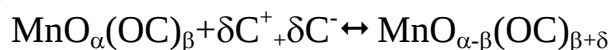


تغییر x در حین ورود / خروج پروتون در پنجره ولتاژ $1/2$ ولت اتفاق می‌افتد و به دلیل جذب یونی منجر به رفتار خازنی می‌شود [۱۹۸]. ظرفیت‌های ویژه بیشتر از 600 F/g حاصل شده است [۱۹۹]، اما سیستم‌های آبی بر پایه روتنیوم گران هستند و پنجره ولتاژ کار یک ولتی آنها، کاربردهای آنها را به دستگاه‌های الکترونیک کوچک محدود می‌کند [۳۸]. برای کار با پنجره‌های ولتاژ وسیع‌تر، الکترولیت‌های آبی با جایگزین‌های پروتون (مانند یون لیتیوم) توصیه می‌شود [۳۸]. در محلول‌های قلیایی، گزارش شده است که روتنیوم به RuO_4^- ، RuO_4^- و RuO_4 در حین شارژ شدن اکسید می‌شود و در هنگام دشارژ به RuO_2 کاهش می‌یابد [۲۰۱، ۲۰۰].

۲-۶-۲ منگنز دی اکسید (MnO_2) برای شبه خازن‌ها (PCs)

منگنز دی اکسید به علت قیمت نسبتاً پایین، سمیت کم، ایمنی محیطی و ظرفیت‌های تئوریک زیاد (بیش از $1300-1100 \text{ F/g}$)، به عنوان یک جایگزین برای روتنیوم اکسید (RuO_2) معرفی شد. از زمان گزارش اولیه آقایان لی و گودناف در سال ۱۹۹۹ [۲۰۲] MnO_x مورد توجه قرار گرفته است و به عنوان یک دسته جایگزین امیدبخش برای کاربردهای ابرخازن در نظر گرفته شده است [۲۰۳-۲۰۶]. ظرفیت اکسیدهای منگنز، عمدتاً از ظرفیت شبه خازنی ناشی می‌شود که به انتقال‌های ردوکس برگشت‌پذیر شامل تبادل پروتون‌ها و یا کاتیون‌ها با الکترولیت و همچنین انتقالات بین $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ ، $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ و $\text{Mn}^{6+}/\text{Mn}^{4+}$ در پنجره پتانسیل الکترولیت نسبت داده می‌شود [۲۰۷ و ۲۰۸]. مکانیسم پیشنهاد شده در معادله (۳-۳) بیان شده است [۲۰۹-۲۱۱].

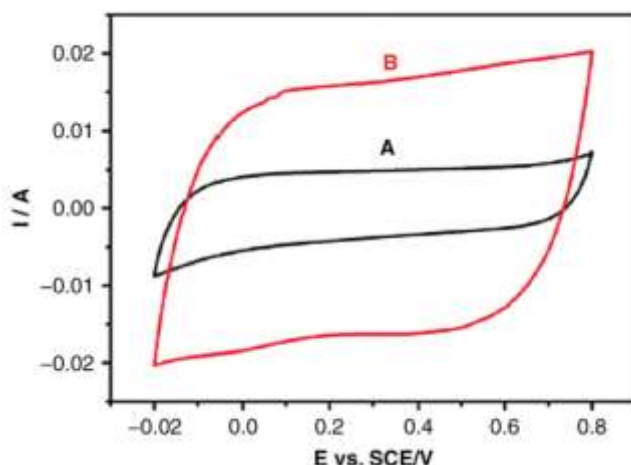
(۳-۳)



جایی که C^+ پروتون‌ها و کاتیون‌های فلزی قلیایی (لیتیم (Li^+), سدیم (Na^+), پتاسیم (K^+)) را در الکترولیت نشان می‌دهد و $\text{MnO}_\alpha(\text{OC})_\beta$ و $\text{MnO}_{\alpha-\beta}(\text{OC})_{\alpha+\beta}$ بیانگر $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ به ترتیب در حالت‌های اکسایش بالا و پایین می‌باشد. معادله (۳-۳) پیشنهاد می‌دهد که هم پروتون‌ها و هم کاتیون‌های قلیایی در فرآیند ردوکس درگیر هستند و اینکه ماده MnO_x باید هدایت الکتریکی و یونی بالایی داشته باشند.

با وجود ماهیت ردوکس مکانیسم ذخیره انرژی، الکترودهای برپایه MnO_x همچنین، می‌توانند منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای مستطیلی شکل معمول را نشان دهند (شکل ۳-۱۹ نمونه‌ای از آن را نشان می‌دهد)، که مشابه با مکانیسم‌های ذخیره انرژی غیر فارادیک می‌باشد [۲۱۲ و ۲۱۳].

برطبق گزارش مقالات [۲۹۱، ۲۱۵، ۲۱۴]، هم خاصیت فیزیکی (مانند مورفولوژی سطحی و میکروساختار) و هم عوامل شیمیایی (والانس و حالت آبدار اکسید)، عملکرد شبه خازنی اکسیدهای منگنز را تحت تأثیر قرار می‌دهد.



شکل ۲-۱۹- ولتامتری چرخه‌ای الکترودهای بر اساس منگنز دی اکسید در الکترولیت سدیم سولفات یک مولار و در

سرعت اسکن 5 mV/s

مشخص شد که پایداری چرخه اکسیدهای منگنز، عمدتاً توسط میکرو ساختار آنها کنترل می‌شود، در حالی که ظرفیت ویژه آنها، در درجه اول توسط حالت آبدار شیمیایی آنها اداره می‌شود [۲۱۶].

به طور خلاصه، برای دستیابی به دانسیته‌های توان و انرژی بالا برای ابرخازن الکتروشیمیایی (Es)، مواد الکتروده بر پایه MnO_x می‌توانند از طریق رسوب دادن MnO_x بر روی مواد کربنی با مساحت‌های سطح زیاد، مزوپورهای بسیار منظم و هدایت الکتریکی بالا اصلاح شوند که سپس می‌توان به ظرفیت‌های ویژه بالا دست یافت. با این حال، باید توجه داشت که ظرفیت ویژه الکتروده کامپوزیت را می‌توان با استفاده از فعالیت واکنش فاردایک تقویت کننده‌های هادی به خطر انداخت. اخیراً، سل‌های نامتقارن کوپل شده با الکترودهایی که به طور برگشت پذیر در محدوده ولتاژ (پتانسیل) مختلف کار می‌کنند، به عنوان روش امیدوار کننده‌ای برای افزایش ولتاژ در الکترولیت های آبی پیشنهاد شده‌اند که منجر به دانسیته انرژی بالا می‌شوند. برای مثال، همان طوری که توسط ژائو (Gao) و همکاران [۲۱۷] گزارش شد، یک ابر خازن الکتروشیمیایی (Es) هیبرید با منگنز دی اکسید (MnO_2) کامپوزیت و کربن فعال به عنوان الکتروده مثبت و کربن فعال به عنوان الکتروده منفی، ولتاژ عملیاتی را به 2V در یک محلول آبی سدیم سولفات افزایش داد. این پنجره ولتاژ عملیاتی می‌تواند به دو بخش مجزا تقسیم شود: یک مقیاس متقارن تقریبی در محدوده صفر تا ۱/۱V و یک مقیاس نامتقارن از ۱/۱ تا ۲/۰V.

با بهینه سازی نسبت جرمی بین الکترودهای مثبت و منفی، بهترین عملکرد برای ابر خازن الکتروشیمیایی نامتقارن منگنز دی اکسید/ کربن فعال با $R=2/5 F$ و $V=2v$ (ولتاژ سل) بدست آمد که اجازه می‌دهد حداکثر پتانسیل‌ها برای الکترودها نزدیک به مقادیر پایدار قابل قبولی باشد [۲۱۸].

۲-۶-۳ اکسیدها و هیدروکسیدهای کبالت

۲-۶-۳-۱ اکسید کبالت

اکسید کبالت به دلیل رفتار ردوکس برگشت پذیر عالی، مساحت سطح زیاد، هدایت بالا، عملکرد طولانی مدت، قیمت مناسب و پایداری خوب در برابر خوردگی، به عنوان ماده الکتروده جایگزین برای ابر خازن‌های الکتروشیمیایی

(ES) در نظر گرفته شده است. این ماده دارای سمیت محیطی کم و ظرفیت ویژه بالای تئوری به بزرگی 356 F/g می باشد. در حین فرآیندهای الکتروشیمیایی هم رفتار شبه خازنی ($\text{CooOH} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{CoO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$) در ظرفیت نقش دارند که منجر به مقادیر ظرفیت های بالا (356 F/g در تئوری) می شود [219-221]. با این حال، ظرفیت های ویژه وسایل واقعی، خیلی کمتر از مقدار تئوریک است. نقل و انتقال موثر الکترون و نفوذ سریع یون می تواند منجر به عملکرد بالای ابر خازن ها شود. بنابراین تلاش زیادی برای سنتز Co_3O_4 یا نانوساختارهای مناسب به ویژه نانو مواد Co_3O_4 با ساختارهای مزوپور برای بهبود نقل و انتقال الکترون و یون در الکترودها و در سطح مشترک بین الکترودها و الکترولیت در ابر خازن ها صورت گرفته است [222، 223]. برای مثال، Co_3O_4 نانو کریستالی مزوپور با قطر ذره تقریباً 3 nm ، براساس برهمکنش های شیمیایی قوی بین Co^+ در محلول و گروه های آمینو در قالب پلی آکریل آمید، سنتز شد و ظرفیت 401 F/g را نشان داد [224].

میکروگویی های Co_3O_4 مزوپور با مورفولوژی دهانه مانند، با به کارگیری ماده سیلیکای مزوپور به نام MCM-41 به عنوان قالب بدست آمد. این ماده ظرفیت ویژه 102 F/g و حفظ 47% ظرفیت در 500 تست چرخه مداوم را فراهم کرد [225]. مواد Co_3O_4 نانو ذره بسیار ریز با ساختار مزوپور و ماکروپور به هم پیوسته از طریق روش سل - ژل سنتز شدند و سپس با استفاده از انجماد خشک شدند. ظرفیت ویژه ماده Co_3O_4 در سرعت اسکن 5 mV/s ، $742/3 \text{ F/g}$ بود و $86/2\%$ ظرفیت را بعد از 2000 چرخه حفظ کرد [226].

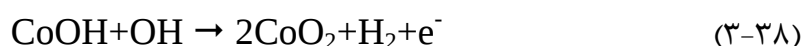
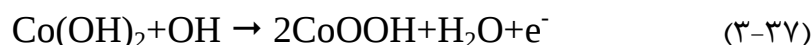
Co_3O_4 مزوپور با مورفولوژی های دیگر نیز گزارش شده است. برای مثال، Co_3O_4 لوله ای، با استفاده از مسیر سنتز بیومورفیک تهیه شدند [527]، نانوصفات Co_3O_4 و میکروگویی های Co_3O_4 با استفاده از یک روش حلال گرمایی به کمک اتانول آمین و فشار اتمسفر تجزیه حرارتی متوالی تهیه شدند [228]. به منظور ساده کردن سنتز و بهبود عملکرد الکتروشیمیایی، Co_3O_4 مزوپور برای تشکیل ساختارهای هیبرید روی برخی مواد پشتیبان رشد داده شد. برای مثال، آرایه های نانوصفحه Co_3O_4 مزوپور بسیار نازک با چسبندگی قوی روی فوم نیکل رشد داده شدند که به انتقال سریع یون و الکترون، مساحت سطح الکترو فعال وسیع و پایداری ساختاری خوب منجر می شود. در

نتیجه، عملکرد شبه خازنی عالی با ظرفیت ویژه بسیار بالا در محدوده F/g ۱۴۷۱-۲۷۳۳ و پایداری چرخه‌ای عالی بیش از ۳۰۰۰ چرخه بدست آمد [۲۲۹].

۲-۶-۳-۲ هیدروکسید کبالت

مواد بر پایه $Co(OH)_2$ ، به علت ساختار لایه بندی شده و فاصله‌های بین لایه‌ای زیاد جذاب هستند و مساحت سطح زیاد و سرعت ورود و خروج سریع یون، امیدوار کننده هستند [۲۶۲-۲۳۰].

همان طور که در معادلات (۳-۳۷) و (۳-۳۸) بیان شده است دو واکنش قابل قبول ممکن است اتفاق بیفتد:



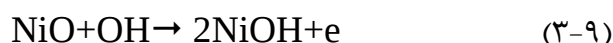
چند گزارش حاکی از به کارگیری مواد بر پایه $Co(OH)_2$ برای ابر خازن‌های الکتروشیمیایی است. برای مثال، یک فیلم نانوپرک کبالت هیدروکسید با استفاده از رسوب‌دهی الکتریکی گالوانواستاتیک روی یک شبکه از جنس استیل ضدزنگ، ظرفیت زیاد $609 F/g$ را نشان داد [۲۳۵]. برای بهبود بیشتر ظرفیت ویژه، برخی اصلاحات در میکروساختار کبالت هیدروکسید انجام شد که منجر به ارتقاء افزایشی در ظرفیت ویژه می‌شود [۲۳۶]. گزارش شده است که مواد بر پایه کبالت هیدروکسید، ظرفیت‌های بیشتری را نسبت به مواد پایه Co_3O_4 نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که در بسیاری از موارد که مواد پایه کبالت اکسید در الکتروود به کار رفته باشد، می‌توان به ظرفیت بالاتری در مقایسه با روتنیوم اکسید (RuO_2) دست یافت. برای مثال، کبالت هیدروکسید که با استفاده از روش رسوب‌دهی پتانسیو استاتیک تهیه شد، ظرفیت ویژه $843 F/g$ را در پنجره پتانسیل بین صفر و $0.4V$ بدست آورد [۲۳۲]. یکی از چشمگیرترین نتایج توسط زائو و همکاران [۲۳۷] بدست آمد که ظرفیت ویژه $2646 F/g$ را با یک فیلم کبالت هیدروکسید مزوپور منظم رسوب داده شده به روش الکتریکی روی شبکه فوم نیکل بدست آوردند. این ظرفیت ویژه استثنایی به نانوساختار مزوپور منظم اکسیدهای کبالت نسبت داده شد. با این حال، بیشترین انرژی ویژه، در

محدوده‌های پتانسیل پایین قرار دارد [۲۳۹ و ۲۳۸]. بنابراین، افزایش در انرژی ویژه در محدوده پتانسیل بالا می‌تواند کلیدی برای کاربرد عملی آنها در ابر خازن‌های الکتروشیمیایی باشد. به طور خلاصه، الکترودهای ابرخازن الکتروشیمیایی بر پایه Co(OH)_2 ؛ می‌توانند ظرفیت‌های ویژه بالاتری را در مقایسه با Co_3O_4 ارائه دهند، اما چنین ظرفیت ویژه بالایی، فقط در محدوده پتانسیل کم قرار دارد و کاربردهای عملی آن را در ابرخازن‌های الکتروشیمیایی محدود می‌کند.

۴-۶-۲ اکسید / هیدروکسید نیکل (NiO/Ni(OH)_2)

۴-۶-۲-۱ نیکل اکسید (NiO)

نیکل اکسید به علت سنتز آسان، ظرفیت ویژه نسبتاً بالا (ظرفیت ویژه تئوری 375 F/g)، سازگاری با محیط زیست و قیمت کم به عنوان یک کاندید برای ابرخازن‌های الکتروشیمیایی (ES) در الکترولیت‌های قلیایی در نظر گرفته شده است [۲۴۰-۲۴۴]. واکنش ردوکس نیکل اکسید در الکترولیت پتاسیم هیدروکسید را می‌توان همان‌طور که در معادله (۳-۹) بیان شده، نشان داد [۲۴۵-۲۴۸].



مشخص شده است که واکنش پذیری سطحی الکتروشیمیایی نیکل اکسید به شدت به تبلور آن وابسته است. در حین سنتز، دمای کلسیناسیون، بطور قابل توجهی بر ساختار بلوری NiO_x ، مقدار x و ظرفیت ویژه تأثیر می‌گذارد. در دمای بالای 250°C ، به یک ظرفیت ویژه حداکثر 696 F/g می‌توان دست یافت. به هر حال، هنگامی که الکترودهای CNT/Ni(OH)_2 تا 300°C گرم می‌شود، ظرفیت به شدت افت می‌کند. برای حذف ساختارهای متخلخل نامطلوب اکسیدهای نیکل که نقل و انتقال یونهای الکترولیت را محدود می‌کند و منجر به کند شدن فرآیندهای الکتروشیمیایی در ذخیره / تحویل بار می‌شود، اکسیدهای نیکل با یک ساختار سلسله مراتبی متخلخل توسعه یافته‌اند [۲۵۰]. در نتیجه، به علت ساختار متخلخل سلسله مراتبی باز که دسترسی آسان یونها در سطح مشترک الکترودها - الکترولیت را امکان‌پذیر می‌سازد، نسبت حفظ ظرفیت نیکل اکسید در سرعت اسکن پتانسیل بالا بهبود می‌یابد. به عنوان مثال،

نیکل اکسید با ساختار مکعبی که از طریق یک فرآیند شیمیایی سنتز شد، حداکثر ظرفیت ویژه 167 F/g را نشان داد، در حالی که نیکل اکسید متخلخل [247] بدست آمده از طریق یک روش سُل - ژل، ظرفیت ویژه $250-200 \text{ F/g}$ را نشان داد و پس از آنکه در دمای 250°C مجدداً حرارت دید و ظرفیت ویژه آن به 696 F/g رسید [249].

۲-۴-۶-۲ نیکل هیدروکسید (Ni(OH)_2)

در یکی از اولین مطالعات در این خصوص Ni(OH)_2 و کامپوزیت $\text{Co(OH)}_2\text{-Ni(OH)}_2$ مورد بررسی قرار گرفت و ظرفیت بیشتری نسبت به NiO حاصل شد [263 و 264]. هو و همکاران گزارش کردند که یک فیلم آبدار نیکل ترسیب شده به طور الکتروشیمیایی می تواند ظرفیت ویژه ای به بزرگی 1000 F/g را نشان دهد. در مورد کامپوزیت های $\text{Y/Co(OH)}_2\text{-Ni(OH)}_2$ - ژئولیت، ظرفیت ویژه به بزرگی 1710 F/g تخمین زده شد [265]. برای یک هیدروکسید دولایه $\text{Co}_{0.41}\text{Ni}_{0.59}$ ، ظرفیت ویژه در 1 A/g به 1809 F/g رسید [266]. ساختار میکروپور این نوع مواد، باید برای رسیدن به عملکرد بهتر بهینه شود. برای مثال، کونگ و همکارانش [267] یک ماده نیکل هیدروکسید با ساختار مزوپور نانوپرک های به هم پیوسته را گزارش کردند که قادر به تحویل دادن ظرفیت ویژه 2055 F/g در $1/625 \text{ A/g}$ می باشد.

بعد از وارد کردن کربن مزوپور به داخل نیکل هیدروکسید برای تشکیل یک کامپوزیت نیکل هیدروکسید / کربن مزوپور، مقاومت انتقال بار به شدت کاهش یافت و منجر به ظرفیت ویژه فوق العاده بالا (2570 F/g) در دانستیه جریان 5 mA/cm^2 شد [268]. بنابراین، از نظر ظرفیت ویژه هم Ni(OH)_2 (نیکل هیدروکسید) و هم Co(OH)_2 باید، مواد رضایت بخشی برای ابر خازن های الکتروشیمیایی باشند. اما پنجره پتانسیل این مواد بسیار محدود است [263].

به طور خلاصه، به علت قیمت پایین مواد خام و ظرفیت ویژه بالا، کامپوزیت های کبالت / نیکل، برای کاربردهای ابرخازن الکتروشیمیایی (ES) امیدوارکننده هستند تا زمانی که بتوانند پنجره وسیعی را بدست بیاورند.

۳-۴-۶-۲ نیکل کبالتیت (NiCo_2O_4)

نیکل اکسید (NiO) و Co_3O_4 به دلیل ظرفیت تئوریک بالا، پایداری خوب، قیمت پایین، توجه زیادی را در کاربردهای ابرخازن به خود جلب کرده اند. با این حال در وسایل ابر خازن واقعی، ظرفیت‌های مشاهده شده، هنوز خیلی کمتر از مقادیر تئوریک است به ویژه در سرعت‌های بالاتر [۲۶۹]. یک ترکیب جدید، به نام نیکل کبالت (NiCo_2O_4)، توجه محققان را جلب کرده است. در سال ۲۰۱۰، وی و همکاران، ظرفیت ویژه آن را به بزرگی F/g ۱۴۰۰ در یک سرعت رفت و برگشتی 25 mv/s در یک محلول سدیم هیدروکسید ۱ مولار در پنجره پتانسیل $0.4-0.52 \text{ V}$ گزارش نمودند [۲۶۹]. پس از آن، NiCo_2O_4 به طور وسیعی برای شبه خازن‌ها بررسی شده است. NiCo_2O_4 دارای فعالیت الکتروشیمیایی خوب و هدایت الکتریکی حداقل دو برابر بزرگتر از NiO و Co_3O_4 می‌باشد [۲۷۰].

هم یون‌های نیکل و هم کبالت در واکنش‌های ردوکس درگیر هستند که بیشتر از اکسیدهای کبالت و نیکل خالص است. ذخیره انرژی با تبدیل برگشت‌پذیر NiCo_2O_4 به نیکل و کبالت هیدروکسیدها و همچنین واکنش ردوکس برگشت‌پذیر $\text{CoOOH} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{CoO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ اتفاق می‌افتد. ظرفیت تئوریک NiCo_2O_4 شامل دو بخش شبه خازنی و فارادیک شبه باتری، 1203 C/g یا 2005 F/g با فرض پنجره پتانسیل 0.6 V و ولت در الکترولیت قلیایی آبی می‌باشد [۲۷۱]. تاکنون، NiCo_2O_4 با مورفولوژی و ساختارهای مختلف و ابعاد مختلف، گزارش شده است و عملکردهای الکتروشیمیایی آنها به طور قابل توجهی بررسی شده است. برای مثال، نانوسیم‌های NiCo_2O_4 مزوپور فوق لایه‌ای یک بعدی (1D)، با استفاده از یک استراتژی بدون قالب سنتز شده است. الکتروود نانوسیم مزوپور فوق لایه‌ای، ظرفیت ویژه 401 F/g را در 1 A/g و پایداری چرخه‌ای عالی (فقط تقریباً ۱۰٪ آن پس از ۵۰۰۰ چرخه از دست می‌رود) نشان داد [۵۵۲]. نانو ساختار NiCo_2O_4 مزوپور از طریق یک فرآیند حلال گرمایی به کمک D-گلوکز سنتز شد. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی نشان داد که نانوساختار NiCo_2O_4 اسپینل حرارت دیده در 300°C ، ظرفیت ویژه حداکثری 524 F/g را در 0.5 A/g و 419 F/g در 10 A/g با پایداری چرخه‌ای خوب و تنها حدود ۹٪ کاهش ظرفیت پس از ۲۵۰۰ چرخه نشان داد [۲۷۳].

NiCo_2O_4 اسپینل مزوپور با استفاده از یک روش هیدروترمال به کمک پلی وینیل پیرولیدون (PVP) با عملیات بازپخت بعد از آن سنتز شد. در مقایسه با NiCo_2O_4 گل مانند^۱ معمولی، با ساختار مزوپور سلسله مراتبی، عملکرد ابرخازنی بهتری نشان داد. ظرفیت ویژه می‌تواند به 1619 F/g در دانسیته جریان $2/0 \text{ A/g}$ برسد. هنگامی که دانسیته جریان به $10/0 \text{ A/g}$ افزایش یافت، ظرفیت ویژه 571 F/g بدست آمد [۲۷۴].

۲-۶-۵ قلع اکسید

قلع اکسید (SnO_2) به عنوان یک ماده الکتروکاتالیزور برای ابر خازن‌های الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است، اگرچه ظرفیت ویژه آن کمتر از سایر اکسیدهای فلزی است. الکتروکامپوزیت SnO_2 با استفاده از غوطه‌ور سازی سُل قلع اکسید در ژل‌های مرطوب کننده و رزورسینول - فرم آلدهید یا با استفاده از غوطه‌ور سازی محلول قلع تتراکلرید با الکترودهای آئروژل کربن سنتز شد و فقط، ظرفیت ویژه $66-70 \text{ F/g}$ را نشان داد. یک نانوکریستال قلع (SnO_2) دوپه شد با آنتیموان، توسط یک فرآیند سُل - ژل سنتز شد [۲۷۵] و تنها ظرفیت ویژه 16 F/g را در الکترولیت پتاسیم هیدروکسید 1 M ، حتی در سرعت اسکن پایین 4 mV/s بدست آورد. کامپوزیت قلع اکسید (SnO_2) / روتنیوم اکسید (RuO_2)، توانست ظرفیت ویژه پایین 33 F/g را در سرعت اسکن 50 mV/s بدست آورد [۲۷۶]. با این حال، اکسید قلع (SnO_2) نانوساختار آمورف، با استفاده از رسوب دهی الکتروشیمیایی سنتز شد و مقدار ظرفیت ویژه‌ای به بزرگی 285 F/g را در سرعت اسکن 10 mV/s و 101 F/g در سرعت اسکن 200 mV/s نشان داد [۲۷۷]. علاوه بر این، ظرفیت ویژه کامپوزیت قلع اکسید - آلومینوم اکسید ($\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)، می‌تواند در محلول سدیم کلراید $0/1$ مولار به 119 F/g برسد که بیشتر از اکسید قلع (SnO_2) است [۲۷۸]. عیب بزرگ قلع اکسید (SnO_2)، پتانسیل کوچک آن است، اگرچه ورود آلومینیوم اکسید (Al_2O_3) به قلع اکسید (SnO_2)، می‌تواند پنجره ولتاژ آن را گسترش دهد [۲۷۸].

۲-۶-۶ پایه اکسیدهای وانادیوم

مواد بر پایه وانادیوم، به علت ظرفیت ویژه فوق العاده و طول عمر چرخه طولانی، هدایت الکتریکی و برگشت پذیری الکتروشیمیایی خوب، به عنوان یکی از مهمترین مواد فعال برای خازن های الکتروشیمیایی با دانسیته انرژی و توان بالا شناخته می شوند. انواع مختلف روش های سنتزی وجود دارند مانند روش هیدروترمال سُل - ژل / حلال گرمایی، روش استفاده از قالب، روش الکتروریسی، رسوب دهی لایه اتمی و روش رسوب دهی الکتریکی که به طور موفقیت آمیزی برای تهیه مواد الکتروود بر پایه وانادیوم بکار رفته اند. در اینجا، ما یک خلاصه و ارزیابی کلی از پیشرفت اخیر در تحقیقات مواد بر پایه وانادیوم برای خازن های الکتروشیمیایی را ارائه می دهیم که شامل روش های سنتز، عملکردهای الکتروشیمیایی مواد الکتروودی می باشد.

در جدول تناوبی عناصر، وانادیوم عنصر بیست و سوم است و در موقعیت پنجم فرعی قرار دارد که متعلق به خانواده فرعی 3d از عناصر فلزی واسطه است، ساختار لایه الکترون ظرفیت $3d^3 4s^2$ است که خارجی ترین لایه پنج الکترون ظرفیت دارد. پنج الکترون ظرفیت می توانند در پیوند شرکت کنند، بنابراین، ظرفیت های وانادیوم غنی (+5) (+2, +3, +4) است که می تواند شبه خازن فوق العاده ای را ارائه دهد. از میان بسیاری از ترکیبات تشکیل شده با استفاده از وانادیوم، ظرفیت +5، پایدارترین است. پایداری +4 و +2، ضعیف هستند، بنابراین بیشتر ترکیبات مورد مطالعه وانادیوم، VN ، VO_x و وانادیم برنز هستند. ساختار ماده، هدایت، الکترولیت و جرم بارگذاری ماده روی الکتروود، اثر بسیار مهمی در شبه خازن مواد بر پایه وانادیوم دارند. با کنترل ساخت مواد، تشکیل کامپوزیت ها و حتی توسعه مواد بر پایه وانادیوم جدید، عملکرد ابر خازن می تواند ارتقاء یابد.

وانادیوم اکسید، به عنوان یک اکسید فلز واسطه (+2 تا +5) بطور گسترده به عنوان ماده الکتروود برای باتری های لیتیومی و باطری های یون سدیم به کار رفته است [۲۷۹-۲۸۵]. واکنش اکسایش- کاهش روی سطح اتفاق می افتد. با این وجود، به علت هدایت الکتریکی ضعیف و پایداری چرخه ای وانادیوم اکسید، استفاده از آن به عنوان ماده الکتروود

برای خازن الکتروشیمیایی محدود است. در حال حاضر، مطالعات زیادی در زمینه اکسیدهای وانادیوم مانند V_2O_5 ، VO_2 ، V_2O_3 و غیره وجود دارد [۲۸۶].

۲-۶-۶-۱ وانادیم پنتوکسید

به عنوان یکی از مهمترین نماینده‌های وانادیم اکسید، وانادیم پنتو اکسید (V_2O_5)، نقش مهمی را در ذخیره انرژی ایفا می‌کند. لی و همکارانش [۲۸۷] اولین بار وانادیوم پنتوکسید را به عنوان یک ماده الکتروکاتود استفاده کردند که می‌تواند برای ابر خازن‌ها به کار رود. آنها روش ذوب-فرونشانی را برای تهیه $V_2O_5 \cdot nH_2O$ آمورف استفاده کردند که می‌تواند یک الکتروکاتود عالی برای یک ابرخازن الکتروشیمیایی فارادیک باشد. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای یک رفتار خازنی بین صفر با ظرفیت در حدود 200 F/g را نشان داد.

عنصر دوپه شده برای تقویت رفتار خازنی ابر خازن‌ها مانند حداکثر دانسیته جریان، برگشت‌پذیری خوب، ظرفیت ذخیره‌سازی خوب یون و پایداری چرخه‌ای، موضوع مورد توجه می‌باشد. علاوه بر این، برای دستیابی به واکنش سریع فاز و یک برای انتقال الکترون در الکتروکاتود و انتقال یونی در محلول، الکترودهای عنصر فلزی دوپه شده ترجیح داده می‌شوند. جیلاکشمی و همکاران [۲۸۸]، الکترودهای فیلم نازکی از نیکل دوپه شده با وانادیوم پنتوکسید را با سطوح مختلف دوپه شدن ($10\% - 2/5$ وزنی) با استفاده از روش پوشش دهی چرخشی سُل ژل تهیه کردند. دوپه کردن نیکل با $\beta-V_2O_5$ منجر به افزایش در نفوذ و خروج یونها شد. فیلم‌های $\beta-V_2O_5$ با 5% وزنی نیکل، ظرفیت ویژه حداکثر 417 F/g را در سرعت اسکن 5 mV/s با پایداری چرخه‌ای خوب نشان دادند. دوپه کردن Sn^{+4} می‌تواند میکروساختار و مورفولوژی V_2O_5 را تغییر دهد. وانگ و همکارانش، مواد کاتد V_2O_5 دوپه شده با Sn^{+4} را از طریق یک روش سُل - ژل تهیه کردند [۲۸۹]. نتایج نشان داد که ماده کاتد اصلاح شده دارای مخلوطی از وانادیم چهار و پنج ظرفیتی می‌باشد. محصول یک ماده مزوپور معمولی با حفرات با قطرهای $2-4 \text{ nm}$ می‌باشد. منحنی‌های متقارن با استفاده از آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای که در سرعت‌های اسکن متفاوت (محدوده ولتاژهای مختلف) انجام شد، بدست آمد. به طور ویژه، منحنی ولتامتری چرخه‌ای خاصیت مستطیلی واضح تر و خواص ردوکس بهتری را نشان می‌دهد هنگامی که سرعت اسکن 5 mV/s بود. در دانسیته جریان 200 mA/g ، حداکثر انرژی ویژه، توان ویژه و

بازده کولومبی ماده به ترتیب $27/25 \text{ Ah/g}$ و $494/87 \text{ wh/kg}$ و 97% بودند. به علت ساختارهای متخلخل آن، وانادیم اکسید دوپه شده با سدیم به طور گسترده‌ای در سیستم‌های ذخیره انرژی استفاده می‌شود و همکارانش، به طور موفقیت آمیزی یک شبکه نانو تسمه اکسید وانادیوم دوپه شده با سدیم ($\beta\text{-Na}_{0/33}\text{V}_2\text{O}_5$) با یک ساختار کریستالی با چارچوب سه بعدی از طریق شرایط هیدروترمال ملایم و عملیات حرارتی سنتز کردند [211]. ظرفیت ویژه بالا 320 F/g در سرعت اسکن 5 mV/s بدست آمد. دو سری از پیک‌های ردوکس، شناسایی شدند که مربوط به نیمی از اشغال در مکان‌های نفوذ M_2 و M_3 در امتداد تونل در شبکه کریستال $\beta\text{-Na}_{0/33}\text{V}_2\text{O}_5$ می‌باشد. الکتروود حاصل قادر بود که دانسیته انرژی بالا 47 wh/kg را در دانسیته توان 5 kw/kg تحویل دهد. پایداری چرخه‌ای عالی، تنها با 34% تخریب ظرفیت ویژه، با نانوتسمه $\beta\text{-Na}_{0/33}\text{V}_2\text{O}_5$ بعد از 4000 چرخه مشاهده شد. چانگ و همکارانش، گزارش کردند که V_2O_5 دوپه شده با سدیم به طور موفقیت آمیزی با استفاده از یک روش رسوب دهی آندی در یک محلول آبکاری حاوی VoSO_4 و NaCH_3COO سنتز شدند [290]. دوپه کردن سدیم، به طور قابل توجهی ظرفیت اکسید را بهبود بخشید. ظرفیت ویژه بهینه در حدود 180 F/g است.

در سال‌های اخیر، چندین کامپوزیت اکسید مخلوط نظیر NiO-MnO_2 ، CoO-MnO_2 و آرایه‌های هتروساختار نانوسیم پوسته هسته $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ برای بهبود عملکرد خازنی مواد از طریق ایجاد اثرات هم افزایی مزاحم در داخل یک سیستم الکتروود، ساخته شدند. یانگ (Yang) و همکاران نانو لوله‌های $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ مخلوط کاملاً منظمی را از طریق آنودیزاسیون خودگردان آلیاژهای Ti-V با مقدار وانادیوم تا 18% وزنی تهیه کردند [291]. در آرایه‌های نانوتیوب اکسید بدست آمده، وانادیم بطور الکتروشیمیایی و قابل جابجایی است و منجر به ظرفیت ویژه تا 220 f/g و دانسیته انرژی $19/56 \text{ wh/kg}$ با برگشت پذیری کامل و پایداری طولانی مدت می‌شود. منگنز دی اکسید (MnO_2) به عنوان یک ماده شبه خازنی متداول، بطور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است.

سارا واناکومار و همکارانش، نانوساختارهای V_2O_5 پیوند یافته با MnO_2 را تهیه کردند که ظرفیت خازنی ویژه بالایی (450 F/g در 5 A/g)، قابلیت سرعت خوب نشان داد و پایداری چرخه‌ای بهتری (حفظ 89% ظرفیت پس از

۵۰۰ چرخه) فراهم کرد [۲۹۲]. آنها یک ابر خازن نامتقارن را توسعه دادند که از V_2O_5 پیوند با MnO_2 و کربن فعال (AC) به عنوان الکترودها استفاده کردند و ظرفیت ویژه 61 F/g را با دانسیته انرژی $8/5 \text{ Wh/kg}$ حاصل کرد. مواد کربنی شامل کربن فعال، نانوتیوب‌های کربنی و گرافن، به دلیل هدایت الکترونیکی خوب، مساحت سطح ویژه زیاد و پایداری زیاد، رایج‌ترین بسترهای رسانای مورد استفاده هستند. با این وجود، رشد مستقیم اکسیدهای فلزی / هیدروکسیدهای فلزی روی مواد کربنی دشوار است، زیر سطوح آنها سازگار نیست. برای بهبود سازگاری آنها، عملیات‌های اکسایشی، مواد کربنی ضروری است که می‌تواند گروه‌های حاوی اکسیژن را وارد کند و رشد اکسیدهای فلزی / هیدروکسیدهای فلزی و نقایص ساختاری متعددی را روی سطوح مواد کربنی تسهیل می‌کند. به منظور بهبود هدایت الکتریکی و پایداری چرخه‌ای V_2O_5 ، محققان تلاش کردند که مواد کربنی با هدایت زیاد مانند کربن فعال یا فیبر کربنی، نانوتیوب‌های کربنی، گرافن را به منظور تهیه کامپوزیت‌های بر پایه V_2O_5 به سیستم‌های مواد، وارد کنند [۲۹۳-۲۹۶].

۲-۶-۶-۲ واندادیوم دی اکسید

اگرچه واندادیوم پنتوکسید یکی از گسترده‌ترین اکسیدهای واندادیوم مورد استفاده در زمینه الکتروشیمی است، اما واندادیوم دی اکسید نیز توسط برخی محققان بررسی شده است. تحقیق روی واندادیوم دی اکسید نشان داد که این ماده نیز دارای پتانسیل زیادی در زمینه الکتروشیمی است. به عنوان یک اکسید، واندادیوم دی اکسید دارای خواص فیزیکی و شیمیایی عالی می‌باشد. مشخص شده است که VO_2 ، عملکرد بهتری را در مقایسه با V_2O_5 شناخته شده نشان می‌دهد. این موضوع به دلیل هدایت الکتریکی بیشتر ناشی از ظرفیت مخلوط $V^{3+/5+}$ می‌باشد و پایداری ساختاری، ناشی از افزایش اشتراک لبه می‌باشد و مقاومت حاصل به برش شبکه در طول چرخه مربوط می‌شود. با این وجود، VO_2 ، معمولاً به علت هدایت الکتریکی و پایداری چرخه‌ای ضعیف که منجر به پایداری چرخه‌ای بلند مدت محدود می‌شود، رفتار ظرفیت ویژه بالاتری را در مقایسه با سایر اکسیدهای فلزی واسطه (مانند MnO_2 ، NiO ، CO_3O_4) تحویل نمی‌دهد. شائو و همکارانش، واندادیوم دی اکسید میوه‌ای شکل ستاره مانند هشت تایی همگن را برای اولین بار توسط یک روش هیدروترمال یک مرحله‌ای تهیه کردند [۲۹۷]. این ترکیب، قابلیت توان بالا (19 wh/kg) در توان

ویژه (۳/۴ kw/kg) و پایداری چرخه‌ای خوب برای کاربرد ابر خازنی را نشان داد. مشابه با V_2O_5 ، یک استراتژی برای بهبود خاصیت الکتروشیمیایی VO_2 به عنوان ماده ابر خازن با استفاده از طراحی ساختار ماده ضروری است. پان و همکارانش، یک استراتژی برای کاهش مقاومت VO_2 ، به میزان تقریباً ۳ برابر از واکنش با H_2 گزارش کردند که هدایت آن را برای کاربرد ابر خازن بهبود بخشید [۲۹۸]. ظرفیت ویژه دشارژ ۳۰۰ F/g و دانسیته انرژی ویژه ۱۷ wh/kg در سرعت ۱ A/g با پایداری چرخه‌ای طولانی مدت به نمایش گذاشته شد که چهار برابر بیشتر از نمونه‌های واکنش نداده با هیدروژن می‌باشد. روش بهبود VO_2 ، تهیه ماده کامپوزیت براساس کربن است. لیانگ (Liang) و همکارانش یک ماده هیبرید با ساختار هم محور از وانادیوم دی اکسید (VO_2) و کربن نانولوله چند دیواره (MWCNT) را با استفاده از یک روش سُل - ژل ساده به کمک فرآیند خشک کردن با انجماد سنتز کردند [۲۹۹].

۲-۶-۳ وانادیوم تری اکسید (V_2O_3)

V_2O_3 یک شبکه سه بعدی وانادیم - وانادیم (V-V) دارد و الکترون‌های سه بعدی وانادیوم منجر به رفتار فلز می‌شوند. ساختارهای تونلی موجود در V_2O_3 ورود و خروجی (نفوذ و خروج یون را تسهیل می‌سازد. بنابراین، V_2O_3 به طور ویژه به عنوان یک ماده در ابر خازن‌هاست مناسب است. با این حال، V_2O_3 در مقایسه با RuO_2 ، هدایت الکتریکی نسبتاً پایینی دارد که سرعت انتقال بار را در حین فرآیند شارژ و دشارژ کاهش می‌دهد و ظرفیت ویژه آنها را به عنوان مواد الکتروود ابر خازن‌ها محدود می‌سازد. به طور چشمگیری، تنها گزارش‌های محدودی در ارتباط با سنتز V^{3+} براساس مواد نانو ساختار و کاربردهای عملیاتی آنها وجود دارد. تهیه نانو مواد V_2O_3 نسبتاً خالص، با یک مقدار معین به علت حساسیت به دما و فشار مشکل است. لئو و همکارانش، نانوساختار یا میکروساختارهای V_2O_3 گل مانند سلسله مراتبی سه بعدی نوین شامل نانو پرک‌های متعدد را از طریق عملیات حلال گرمایی و به دنبال آن عملیات گرمایی مناسب تهیه کردند [۳۰۰].

۲-۷ چشم اندازی بر اکسیدهای فلزی واسطه به عنوان ماده الکتروودی ابرخازن های

الکتروشیمیایی

امیدوارکننده ترین اکسیدهای فلزات واسطه (NiCo_2O_4 ، Co_3O_4 ، NiO ، SnO_2 ، MnO_2 ، RuO_2) و V_2O_5 برای کاربردهای ابر خازن ها انتخاب و مورد بررسی قرار گرفته اند. لازم است خاطرنشان کرد که در دو دهه گذشته پیشرفت های زیادی صورت گرفته است. ظرفیت ویژه بالا و پایداری عالی نانومواد، مشاهده شده است. روشهای ساده سنتز که می توانند نانومواد اکسید فلزی با مورفولوژی خوب و مناسب برای تولید در مقیاس بزرگ را تولید کنند، یک نگرانی برای توسعه دستگاههای ابر خازنی واقعی هستند. علاوه بر این ، باید به طراحی و سنتز مواد کامپوزیتی ، مانند اکسیدهای فلز واسطه / فلز و اکسیدهای فلز واسطه / کربن فعال ، حتی در ترکیب مایعات یونی با اکسیدهای فلزات واسطه مزوپور توجه کرد. با این کار ، می توان عملکرد الکتروشیمیایی شبه خازن مبتنی بر اکسید فلز واسطه را بهبود بخشید که به اثر هم افزایی ترکیبات جداگانه منجر می شود. به خصوص ، مواد کامپوزیتی با ساختارهای سه بعدی ممکن است نقل و نقل کارآمدتر و سریعتری را برای یونها و الکترونها فراهم کنند و در نتیجه منجر به عملکرد الکتروشیمیایی بهتر شوند.

مراجع:

- [1] P. Jampani, A. Manivannan, P.N. Kumta, Advancing the supercapacitor materials and technology frontier for improving power quality, *Electrochem. Soc. Interface* 19 (2010) 57–62, doi: 10.1149/2.F07103if.
- [2] B. Rajagopalan, J.S. Chung, Reduced chemically modified graphene oxide for supercapacitor electrode, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (1) (2014) 535, doi: 10.1186/1556-276X-9-535.
- [3] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (9) (2008) 2730–2731, doi: 10.1021/ja7106178.
- [4] H. Yang, S. Kannappan, A.S. Pandian, J.H. Jang, Y.S. Lee, W. Lu, Rapidly annealed nanoporous graphene materials for electrochemical energy storage, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 23720–23726, doi: 10.1039/C7TA07733E.
- [5] Z. Bo, Z. Wen, H. Kim, G. Lu, K. Yu, J. Chen, One-step fabrication and capacitive behavior of electrochemical double layer capacitor electrodes using vertically-oriented graphene directly grown on metal, *Carbon* 50 (2012) 4379–4387, doi: 10.1016/j.carbon.2012.05.014.
- [6] A.P. Singh, P.B. Karandikar, N.K. Tiwari, Effect of electrode shape on the parameters of supercapacitor, *IEEE* (2015) 669–673, doi: 10.1109/IIC.2015.7150826.
- [7] A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena, R. Mysyk, Review on supercapacitors: technologies and materials, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 58 (2016) 1189–1206, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.249.
- [8] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer Academic/Plenum Press, New York, (1999).
- [9] E. Frackowiak, S. Delpeux, K. Jurewicz, K. Szostak, D. Cazorla-Amoros, F. Béguin, Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation, *Chem. Phys. Lett.* 361 (2002) 35–41, doi: 10.1016/S0009-2614(02)00684-X.
- [10] E. Raymundo-Pinero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Beguin, Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes, *Carbon* 44 (2006) 2498–2507, doi: 10.1016/j.carbon.2006.05.022.
- [11] E. Raymundo-Pinero, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, S. Delpeux, E. Frackowiak, K. Szostak, F. Béguin, High surface area carbon nanotubes prepared by chemical activation, *Carbon* 40 (2002) 1614–1617, doi: 10.1016/S0008-6223(02)00134-3.
- [12] D. Lozano-Castello, M.A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH, *Carbon* 39 (2001) 741–749, doi: 10.1016/S0008-6223(00)00185-8.

- [13] K.H. An, W.S. Kim, Y.S. Park, Y.C. Choi, S.M. Lee, D.C. Chung, D.J. Bae, S.C. Lim, Supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes, *Adv. Mater.* 13 (2001) 497–500, doi: 10.1002/1521-4095(200104)13:73.3. CO;2-8.
- [14] K.H. An, W.S. Kim, Y.S. Park, J.M. Moon, D.J. Bae, S.C. Lim, Y.S. Lee, Y.H. Lee, Electrochemical properties of high-power supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes, *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001) 387–392, doi: 10.1002/1616-3028(200110)11:5<387::AID-ADFM387>3.0.CO;2-G.
- [15] C. Zhou, S. Kumar, C.D. Doyle, J.M. Tour, Functionalized single wall carbon nanotubes treated with pyrrole for electrochemical supercapacitor membranes, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1997, doi: 10.1021/cm047882b.
- [16] K. Xia, Q. Gao, J. Jiang, J. Hu, Hierarchical porous carbons with controlled micropores and mesopores for supercapacitor electrode materials, *Carbon* 46 (2008) 1718–1726, doi: 10.1016/j.carbon.2008.07.018.
- [17] K. Jurewicz, K. Babel, A. Zioekowski, H. Wachowska, Capacitance behaviour of the ammoxidised coal, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 269–273, doi: 10.1016/j.jpcs.2003.10.023.
- [18] M.J. Bleda-Martinez, J.A. Macia-Agullo, D. Lozano-Castello, E. Morallon, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials, *Carbon* 43 (2005) 2677–2684, doi: 10.1016/j.carbon.2005.05.027.
- [19] Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, K.J. Ganesh, W. Cai, P.J. Ferreira, A. Pirkle, R.M. Wallace, K.A. Cychoz, M. Thommes, D. Su, E.A. Stach, R.S. Ruoff, *Sci. Exp.* 332 (2011) 1537–1541. Available from: www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286011000770.
- [20] G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen, D. Aurbach, Carbon electrodes for double-layer capacitors I. Relations between ion and pore dimensions, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2486–2493, doi: 10.1149/1.1393557.
- [21] C.O. Ania, V. Khomenko, E. Raymundo-Pinero, J.B. Parra, F. Beguin, The large electrochemical capacitance of microporous doped carbon obtained by using a zeolite template, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 1828–1836, doi: 10.1002/adfm.200600961.
- [22] E. Frackowiak, Carbon materials for supercapacitor application, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1774–1785, doi: 10.1039/B618139M.
- [23] F. Regisser, M. Laveoio, D. Champagne, D. Belanger, Randomly oriented graphite electrode. Part 1. Effect of electrochemical pretreatment on the electrochemical behavior and chemical composition of the electrode, *J. Electroanal. Chem.* 415 (1996) 47–54, doi: 10.1016/S0022-0728(96)04636-0.
- [24] A. Momma, X. Lin, T. Osaka, Y. Ushio, Y. Sawada, Electrochemical modification of active carbon fiber electrode and its application to double-layer capacitor, *J. Power Sources* 60 (1996) 249–253, doi: 10.1016/S0378-7753(96)80018-8.

- [25] F. Béguin, K. Szostak, G. Lota, E. Frackowiak, A self-supporting electrode for supercapacitors prepared by one-step pyrolysis of carbon nanotube/polyacrylonitrile blends, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2380–2384, doi: 10.1002/adma.200402103.
- [26] D. Hulicova, J. Yamashita, Y. Soneda, H. Hatori, M. Kodama, Supercapacitors prepared from melamine-based carbon, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1241–1247, doi:10.1021/cm049337g.
- [27] D. Hulicova, M. Kodama, H. Hatori, Electrochemical performance of nitrogen-enriched carbons in aqueous and non-aqueous supercapacitors, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2318–2326, doi: 10.1021/cm060146i.
- [28] G. Lota, B. Grzyb, H. Machnikowska, J. Machnikowski, E. Frackowiak, Effect of nitrogen in carbon electrode on the supercapacitor performance, *Chem. Phys. Lett.* 404 (2005) 53–58, doi: 10.1016/j.cplett.2005.01.074.
- [29] E. Raymundo-Pinero, F. Leroux, F. Béguin, A high-performance carbon for supercapacitors obtained by carbonization of a seaweed biopolymer, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1877–1882, doi: 10.1002/adma.200501905.
- [30] E. Frackowiak, G. Lota, J. Machnikowski, K. Kierzek, C. Vix, F. Béguin, Optimisation of supercapacitors using carbons with controlled nanotexture and nitrogen content, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 2209–2214, doi: 10.1016/j.electacta.2005.04.080.
- [31] K. Leitner, A. Lerf, M. Winter, J.O. Besenhard, S. Villar-Rodil, F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, Nomex-derived activated carbon fibers as electrode materials in carbon based supercapacitors, *J. Power Sources* 153 (2006) 419–423, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.078.
- [32] M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, G.Q. Lu, T.J. Bandosz, Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance, *Carbon* 46 (2008) 1475–1488, doi: 10.1016/j.carbon.2008.06.027.
- [33] R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2483–2498, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00354-6.
- [34] K. Jurewicz, K. Babel, A. Ziolkowski, H. Wachowska, Ammoxidation of active carbons for improvement of supercapacitor characteristics, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1491–1498, doi: 10.1016/S0013-4686(03) 00035-5.
- [35] D.-W. Wang, F. Li, Z.-G. Chen, G.Q. Lu, H.-M. Cheng, Synthesis and electrochemical property of boron-doped mesoporous carbon in supercapacitor, *Chem. Mater.* 20 (2008) 7195–7200, doi: 10.1021/cm801729y.
- [36] P. Simon, A. Burke, Nanostructured carbons: double-layer capacitance and more, *Electrochem. Soc. Interface* 17 (1) (2008) 38–44.
- [37] L.L. Zhang, X.S. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chem. Soc. Rev.* 38 (9) (2009) 2520–2531, doi: 10.1039/B813846J.

- [38] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nat. Mater.* 7 (11) (2008) 845–854, doi: 10.1142/9789814287005_0033.
- [40] C. Liang, Z. Li, S. Dai, Mesoporous carbon materials: synthesis and modification, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (20) (2008) 3696–3717, doi: 10.1002/anie.200702046.
- [41] D.A. Ersoy, M.J. McNallan, Y. Gogotsi, Carbon coatings produced by high temperature chlorination of silicon carbide ceramics, *Mater. Res. Innov.* 5 (2) (2001) 55–62, doi: 10.1007/s100190100136.
- [42] Y.G. Gogotsi, I-D. Jeon, M.J. McNallan, Carbon coatings on silicon carbide by reaction with chlorine containing gases, *J. Mater. Chem.* 7 (9) (1997) 1841–1848, doi:10.1039/A701126A.
- [43] Z.G. Cambaz, G.N. Yushin, Y. Gogotsi, K.L. Vyshnyakova, L.N. Pereselentseva, Formation of carbide derived carbon on β -silicon carbide whiskers, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2) (2006) 509–514, doi: 10.1111/j.1551- 2916.2005.00780.x.
- [44] Y. Gogotsi, A. Nikitin, H. Ye, W. Zhou, J.E. Fischer, B. Yi, et al. Nanoporous carbide derived carbon with tunable pore size, *Nat. Mater.* 2 (9) (2003) 591–594, doi: 10.1038/nmat957.
- [45] G. Yushin, A. Nikitin, Y. Gogotsi, Carbide derived carbon, in: Y. Gogotsi (Ed.), *Nanomaterials Handbook*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006, pp. 237–280.
- [46] R. Dash, J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, G. Laudisio, J. Singer, et al. Titanium carbide derived nanoporous carbon for energy related applications, *Carbon* 44 (12) (2006) 2489–2497, doi: 10.1016/j.carbon.2006. 04.035.
- [47] A.P. Graham, G.S. Duesberg, W. Hoenlein, et al. How do carbon nanotubes fit into the semiconductor roadmap?, *Appl. Phys. A* 80 (2005) 1141–1151, doi: 10.1007/s00339-004-3151-7.
- [48] B.G. Demczyk, Y.M. Wang, J. Cumings, et al. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes, *Mater. Sci. Eng. A* 334 (2002) 173–178, doi: 10.1016/S0921- 5093(01)01807-X.
- [49] T. Ebbesen, H. Lezec, H. Hiura, et al. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes, *Nature* 382 (1996) 54–56, doi: 10.1002/adma.201103509.
- [50] Z. Yang, T. Chen, R. He, et al. Aligned carbon nanotube sheets for the electrodes of organic solar cells, *Adv. Mater.* 23 (2011) 5436–5439, doi: 10.1002/adma.201103509.
- [51] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, et al. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature, *Nano Lett.* 6 (2006) 96–100, doi: 10.1021/nl052145f.
- [52] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, et al. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 215502, doi: 10.1103/PhysRevLett.87.215502.
- [53] T. Chen, Z. Cai, Z. Yang, et al. Nitrogen-doped carbon nanotube composite fiber with a core-sheath structure for novel electrodes, *Adv. Mater.* 23 (2011) 4620–4625, doi: 10.1002/adma.201102200.
- [54] Z. Yang, L. Li, H. Lin, et al. Penetrated and aligned carbon nanotubes for counter electrodes of highly efficient dye-sensitized solar cells, *Chem. Phys. Lett.* 549 (2012) 82–85, doi: 10.1016/j.cplett.2012.08.055.

- [55] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 666–669, doi: 10.1126/science.1102896.
- [56] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183–191, doi: 10.1038/nmat1849.
- [57] A.A. Balandin, Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials, *Nat. Mater.* 10 (2011) 569–581, doi: 10.1038/nmat3064.
- [58] S. Park, R.S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, *Nat. Nano* 4 (2009) 217–224, doi: 10.1038/nnano.2009.58.
- [59] S.L. Candelaria, Y. Shao, W. Zhou, et al. Nanostructured carbon for energy storage and conversion, *Nano Energy* 1 (2012) 195–220, doi: 10.1016/j.nanoen.2011.11.006.
- [60] Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, et al. Carbon materials for chemical capacitive energy storage, *Adv. Mater.* 23 (2011) 4828–4850, doi: 10.1002/adma.201100984.
- [61] L. Dai, Functionalization of graphene for efficient energy conversion and storage, *ACC Chem. Res.* 15 (2013) 31–42, doi: 10.1021/ar300122m.
- [62] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321 (2008) 385–388, doi: 10.1126/science.1157996.
- [63] K.I. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun.* 146 (2008) 351–355, doi: 10.1016/j.ssc.2008.02.024.
- [64] M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, et al. Graphene-based ultracapacitors, *Nano Lett.* 8 (2008) 3498–3502, doi: 10.1021/nl802558y.
- [65] M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, et al. Graphene-based ultracapacitors, *Nano Lett.* 8 (2008) 3498–3502, doi: 10.1021/nl802558y.
- [66] X. Huang, Z. Yin, S. Wu, et al. Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications, *Small* 7 (2011) 1876–1902, doi: 10.1002/smll.201002009.
- [67] Z. Yang, J. Ren, Z. Zhang, et al. Recent advancement of nanostructured carbon for energy applications, *Chem. Rev.* 115 (2015) 5159–5223, doi: 10.1021/cr5006217.
- [68] X. Bai, X. Hu, S. Zhou, et al. In situ polymerization and characterization of grafted poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/multiwalled carbon nanotubes composite with high electrochemical performances, *Electrochim. Acta* 87 (2013) 394–400, doi: 10.1016/j.electacta.2012.09.079.
- [69] M. Yang, B. Cheng, H. Song, et al. Preparation and electrochemical performance of polyaniline-based carbon nanotubes as electrode material for supercapacitor, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 7021–7027, doi: 10.1016/j.electacta.2010.06.077.
- [70] M. Hahn, M. Baertschi, O. Barbieri, et al. Interfacial capacitance and electronic conductance of activated carbon double-layer electrodes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A33–A36, doi: 10.1149/1.1635671.

- [71] K.H. An, K.K. Jeon, W.S. Kim, et al. Characterization of supercapacitors using singlewalled carbon nanotube electrodes, *J. Korean Phys. Soc.* 39 (2001) S511–S517.
- [72] H. Pan, C.K. Poh, Y.P. Feng, et al. Supercapacitor electrodes from tubes-in-tube carbon nanostructures, *Chem. Mater.* 19 (2007) 6120–6125, doi: 10.1021/cm071527e.
- [73] A. Izadi-Najafabadi, S. Yasuda, K. Kobashi, et al. Extracting the full potential of single-walled carbon nanotubes as durable supercapacitor electrodes operable at 4 V with high power and energy density, *Adv. Mater.* 22 (2010) E235–E241, doi: 10.1002/adma.200904349.
- [74] E. Frackowiak, K. Metenier, V. Bertagna, et al. Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2421–2423, doi: 10.1063/1.1290146.
- [75] L.L. Xiang, T. Jing, G. Xin, et al. Preparation and supercapacitor performance of nitrogen-doped carbon nanotubes from polyaniline modification, *Acta Phys. Chim. Sin.* 29 (2013) 111–116.
- [76] D. Gueon, J.H. Moon, Nitrogen-doped carbon nanotube spherical particles for supercapacitor applications: emulsion-assisted compact packing and capacitance enhancement, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 20083–20089, doi: 10.1021/acsami.5b05231.
- [77] L.G. Bulusheva, E.O. Fedorovskaya, A.G. Kurennya, et al. Supercapacitor performance of nitrogen-doped carbon nanotube arrays, *Phys. Status Solidi (b)* 250 (2013) 2586–2591, doi: 10.1002/pssb.201300108.
- [78] Y. Chen, X. Zhang, D. Zhang, et al. High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes, *Carbon* 49 (2011) 573–580, doi: 10.1016/j.carbon.2010.09.060.
- [79] L. Zhang, G. Shi, Preparation of highly conductive graphene hydrogels for fabricating supercapacitors with high rate capability, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 17206–17212, doi: 10.1021/jp204036a.
- [80] Y. Jin, S. Huang, M. Zhang, et al. A green and efficient method to produce graphene for electrochemical capacitors from graphene oxide using sodium carbonate as a reducing agent, *Appl. Surf. Sci.* 268 (2011) 541–546, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.01.004.
- [81] X. Du, P. Guo, H. Song, et al. Graphene nanosheets as electrode material for electric double-layer capacitors, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4812–4819, doi: 10.1016/j.electacta.2010.03.047.
- [82] W. Lv, D.M. Tang, Y.B. He, et al. Low-temperature exfoliated graphenes: vacuum-promoted exfoliation and electrochemical energy storage, *ACS Nano* 3 (2009) 3730–3736, doi: 10.1021/nn900933u.
- [83] Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, et al. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors, *Carbon* 48 (2010) 2118–2122, doi: 10.1016/j.carbon.2010.02.001.
- [84] Y. Xu, Z. Lin, X. Zhong, et al. Holey graphene frameworks for highly efficient capacitive energy storage, *Nat. Commun.* 5 (2014) 4554, doi: 10.1038/ncomms5554.
- [85] Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene, *Science* 332 (2011) 1537–1541, doi: 10.1126/science.1200770.

- [86] L.L. Zhang, X. Zhao, Stoller M.D., et al. Highly conductive and porous activated reduced graphene oxide films for high-power supercapacitors, *Nano Lett.* 12 (2012) 1806–1812, doi: 10.1021/nl203903z.
- [87] T. Kim, G. Jung, S. Yoo, et al. Activated graphene-based carbons as supercapacitor electrodes with macro- and mesopores, *ACS Nano* 7 (2013) 6899–6905, doi: 10.1021/nn402077v.
- [88] Y. Liu, Y. Shen, L.c Sun, Elemental superdoping of graphene and carbon nanotubes, *Nat. Commun.* 7 (2016) 10921, doi: 10.1038/ncomms10921.
- [89] H.M. Jeong, J.W. Lee, Shin W.H., et al. Nitrogen-doped graphene for high performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes, *Nano Lett.* 11 (2011) 2472–2477, doi: 10.1021/ nl2009058.
- [90] Y. Zhao, C. Hu, Y. Hu, et al. A versatile, ultralight, nitrogen-doped graphene framework, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 11371–11375, doi: 10.1002/anie.201206554.
- [91] J. Han, L.L. Zhang, S. Lee, et al. Generation of B-doped graphene nanoplatelets using a solution process and their supercapacitor applications, *ACS Nano* 7 (2012) 19–26, doi: 10.1021/nn3034309.
- [92] C. Wang, Y. Zhou, L. Sun, et al. N/P-codoped thermally reduced graphene for high-performance supercapacitor applications, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 14912–14919, doi: 10.1021/jp4015959.
- [93] Q. Ke, J. Wang, Graphene-based materials for supercapacitor electrodes: a review, *J. Mater.* 2 (2016) 37–54, doi: 10.1016/j.jmat.2016.01.001.
- [94] Y. Ma, Y. Chen, Three-dimensional graphene networks: synthesis, properties and applications, *Nat. Sci. Rev.* 2 (2015) 40–53, doi: 10.1093/nsr/nwu072.
- [95] Z. Zhao, Z. Wang, J. Qiu, et al. Three dimensional graphene-based hydrogel/aerogel materials, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 36 (2014) 137–151, doi: 10.1039/C3TA10989E.
- [96] Y. Xu, K. Sheng, C. Li, et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process, *ACS Nano* 4 (2010) 4324–4330, doi: 10.1021/nn101187z.
- [97] P. Chen, J.J. Yang, S.S. Li, et al. Hydrothermal synthesis of macroscopic nitrogen-doped graphene hydrogels for ultrafast supercapacitor, *Nano Energy* 2 (2013) 249–256, doi: 10.1016/j.nanoen.2012.09.003.
- [98] L.B. Zhang, G.Y. Chen, M.N. Hedhili, et al. Three-dimensional assemblies of graphene prepared by a novel chemical reduction-induced self-assembly method, *Nanoscale* 4 (2012) 7038–7045, doi: 10.1039/C2NR32157B.
- [99] X. Jiang, Y.W. Ma, J.J. Li, et al. Self-assembly of reduced graphene oxide into three-dimensional architecture by divalent ion linkage, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 22462–22465, doi: 10.1021/jp108081g.
- [100] Y.X. Xu, Q.O. Wu, Y.Q. Sun, et al. Three-dimensional self-assembly of graphene oxide and DNA into multifunctional hydrogels, *ACS Nano* 4 (2010) 7358–7362, doi: 10.1021/nn1027104.
- [101] S.T. Sun, P.Y. Wu, A one-step strategy for thermal- and pH-responsive graphene oxide interpenetrating polymer hydrogel networks, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 4095–4097, doi: 10.1039/C1JM10276A.

- [102] M.A. Worsley, P.J. Pauzauskie, T.Y. Olson, et al. Synthesis of graphene aerogel with high electrical conductivity, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 14067–14069, doi: 10.1021/ja1072299.
- [103] X. Xie, Y.L. Zhou, H.C. Bi, et al. Large-range control of the microstructures and properties of three-dimensional porous graphene, *Sci. Rep.* 3 (2013) 6, doi: 10.1038/srep02117.
- [104] C. Zhu, T. Liu, F. Qian, et al. Supercapacitors based on three-dimensional hierarchical graphene aerogels with periodic macropores, *Nano Lett.* 16 (2016) 3448–3456, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b04965.
- [105] S.M. Jung, D.L. Mafra, C.T. Lin, et al. Controlled porous structures of graphene aerogels and their effect on supercapacitor performance, *Nanoscale* 7 (2015) 4386–4393, doi: 10.1039/C4NR07564A.
- [106] (a)X. Chen, R. Paul, L. Dai, Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage, *Natl. Sci. Rev.* 4 (2017) 453–489, doi:10.1093/nsr/nwx009.(b)L. Hao, J. Ning, B. Luo, et al., Structural evolution of 2D microporous covalent triazine-based framework toward the study of high-performance supercapacitors, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 219–225, doi:10.1021/ja508693y.
- [107] X. Yang, C. Cheng, Y. Wang, et al. Liquid-mediated dense integration of graphene materials for compact capacitive energy storage, *Science* 341 (2013) 534–537, doi: 10.1126/science.1239089.
- [110] Y. Yoon, K. Lee, S. Kwon, et al. Vertical alignments of graphene sheets spatially and densely piled for fast ion diffusion in compact supercapacitors, *ACS Nano* 8 (2014) 4580–4590, doi: 10.1021/nn500150j.
- [111] W. Li, J. Liu, D. Zhao, Mesoporous materials for energy conversion and storage devices, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 16023, doi: 10.1038/natrevmats.2016.23.
- [112] X. Cao, B. Zheng, W. Shi, et al. Reduced graphene oxide-wrapped MoO₃ composites prepared by using metal-organic frameworks as precursor for all solid-state flexible supercapacitors, *Adv. Mater.* 27 (2015) 4695–4701, doi: 10.1002/adma.201501310.
- [123] J. Yan, T. Wei, B. Shao, et al. Electrochemical properties of graphene nanosheet/carbon black composites as electrodes for supercapacitors, *Carbon* 48 (2010) 1731–1737, doi: 10.1016/j.carbon.2010.01.014.
- [124] L. Qiu, X. Yang, X. Gou, et al. Dispersing carbon nanotubes with graphene oxide in water and synergistic effects between graphene derivatives, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 10653–10658, doi: 10.1002/chem.201001771.
- [125] Z. Yang, M. Liu, C. Zhang, et al. Carbon nanotubes bridged with graphene nanoribbons and their use in high-efficiency dye-sensitized solar cells, *Angew. Chem. Inter. Ed.* 52 (2013) 3996–3999, doi: 10.1002/anie.201209736.
- [126] Z. Lei, N. Christov, X.S. Zhao, et al. Intercalation of mesoporous carbon spheres between reduced graphene oxide sheets for preparing high-rate supercapacitor electrodes, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1866–1873, doi: 10.1039/C1EE01094H.

- [127] D. Yu, L. Dai, Self-assembled graphene/carbon nanotube hybrid films for supercapacitors, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 467–470, doi: 10.1021/jz9003137.
- [128] V.V.N. Obreja, On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material: a review, *Physica E Low Dimens. Sys. Nanostruct.* 40 (2008) 2596–2605, doi: 10.1016/j.physe.2007.09.044.
- [129] J. Liu, J. Sun, L. Gao, A promising way to enhance the electrochemical behavior of flexible single-walled carbon nanotube/polyaniline composite films, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 19614–19620, doi: 10.1021/jp1092042.
- [130] X. Chen, H. Lin, P. Chen, et al. Smart, stretchable supercapacitors, *Adv. Mater.* 26 (2014) 4444–4449, doi: 10.1002/adma.201400842.
- [131] H. Wang, Q. Hao, X. Yang, et al. Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1158–1161, doi: 10.1016/j.elecom.2009.03.036.
- [132] J. Xu, K. Wang, S.Z. Zu, et al. Hierarchical nanocomposites of polyaniline nanowire arrays on graphene oxide sheets with synergistic effect for energy storage, *ACS Nano* 4 (2010) 5019–5026, doi: 10.1021/nn1006539.
- [133] J. Yan, T. Wei, B. Shao, et al. Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance, *Carbon* 48 (2010) 487–493, doi: 10.1016/j.carbon.2009.09.066.
- [134] L. Li, A.R.O. Raji, H. Fei, et al. Nanocomposite of polyaniline nanorods grown on graphene nanoribbons for highly capacitive pseudocapacitors, *ACS Appl. Mater. Inter.* 5 (2013) 6622–6627, doi: 10.1021/am4013165.
- [135] S. Giri, D. Ghosh, C.K. Das, In situ synthesis of cobalt doped polyaniline modified graphene composites for high performance supercapacitor electrode material, *J. Electroanal. Chem.* 697 (2013) 32–45, doi: 10.1016/j.jelechem.2013.01.038.
- [136] Z. Tai, X. Yan, Q. Xue, Three-dimensional graphene/polyaniline composite hydrogel as supercapacitor electrode, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A1702–A1709, doi: 10.1149/2.058210jes.
- [137] T. Lee, T. Yun, B. Park, et al. Hybrid multilayer thin film supercapacitor of graphene nanosheets with polyaniline: importance of establishing intimate electronic contact through nanoscale blending, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 21092–21099, doi: 10.1039/C2JM33111J.
- [138] Z.S. Wu, D.W. Wang, W. Ren, et al. Anchoring hydrous RuO₂ on graphene sheets for high-performance electrochemical capacitors, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 3595–3602, doi: 10.1002/adfm.201001054.
- [139] J. Yan, T. Wei, W. Qiao, et al. Rapid microwave-assisted synthesis of graphene nanosheet/Co₃O₄ composite for supercapacitors, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6973–6978, doi: 10.1016/j.electacta.2010.06.081.

- [140] J. Yan, Z. Fan, W. Sun, et al. Advanced asymmetric supercapacitors based on Ni(OH)₂/graphene and porous graphene electrodes with high energy density, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 2632–2641, doi: 10.1002/adfm.201102839.
- [141] H. Wang, H.S. Casalongue, Y. Liang, et al. Ni(OH)₂ nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 7472–7477, doi: 10.1021/ja102267j.
- [142] K.K. Lee, S. Deng, H. Fan, et al. α -Fe₂O₃ nanotubes-reduced graphene oxide composites as synergistic electrochemical capacitor materials, *Nanoscale* 4 (2012) 2958–2961, doi: 10.1039/C2NR11902A.
- [143] X. Sun, M. Xie, G. Wang, et al. Atomic layer deposition of TiO₂ on graphene for supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A364–A369, doi: 10.1149/2.025204jes.
- [144] J. Wang, Z. Gao, Z. Li, et al. Green synthesis of graphene nanosheets/ZnO composites and electrochemical properties, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 1421–1427, doi: 10.1016/j.jssc.2011.03.006.
- [145] J. Yan, T. Wei, Z. Fan, et al. Preparation of graphene nanosheet/carbon nanotube/polyaniline composite as electrode material for supercapacitors, *J. Power Sources* 195 (2010) 3041–3045, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.028.
- [146] K.S. Kim, S.J. Park, Synthesis and high electrochemical capacitance of N-doped microporous carbon/carbon nanotubes for supercapacitor, *J. Electroanal. Chem.* 673 (2012) 58–64, doi: 10.1016/j.jelechem.2012.03.011.
- [147] Q. Cheng, J. Tang, N. Shinya, et al. Polyaniline modified graphene and carbon nanotube composite electrode for asymmetric supercapacitors of high energy density, *J. Power Sources* 241 (2013) 423–428, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.105.
- [148] Y. Jin, H. Chen, M. Chen, et al. Graphene-patched CNT/MnO₂ nanocomposite papers for the electrode of high-performance flexible asymmetric supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 3408–3416, doi: 10.1021/am400457x.
- [149] G. Wang, Q. Tang, H. Bao, et al. Synthesis of hierarchical sulfonated graphene/MnO₂/polyaniline ternary composite and its improved electrochemical performance, *J. Power Sources* 241 (2013) 231–238, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.122.
- [150] D. Wu, T. Xiao, X. Tan, et al. High-performance asymmetric supercapacitors based on cobalt chloride carbonate hydroxide nanowire arrays and activated carbon, *Electrochim. Acta* 198 (2016) 1–9, doi: 10.1016/j.electacta.2016.01.194.
- [151] Y. Zhang, L. Si, B. Zhou, et al. Synthesis of novel graphene oxide/pristine graphene/polyaniline ternary composites and application to supercapacitor, *Chem. Eng. J.* 288 (2016) 689–700, doi: 10.1016/j.cej.2015.12.058.

- [152] L. Wei, G. Yushin, Nanostructured activated carbons from natural precursors for electrical double layer capacitors, *Nano Energy* 1 (4) (2012) 552–565, doi: 10.1016/j.nanoen.2012.05.002.
- [153] X. Zhao, C. Johnston, P.S. Grant, A novel hybrid supercapacitor with a carbon nanotube cathode and an iron oxide/carbon nanotube composite anode, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 8755–8760, doi: 10.1039/B909779A.
- [154] D.P. Dubal, O. Ayyad, V. Ruiz, et al. Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 1777–1790, doi: 10.1039/C4CS00266K.
- [155] A. Muzzafar, M.B. Ahamed, K. Deshmukh, J. Thirumalai, A review on recent advances in hybrid supercapacitors: design, fabrication and applications, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 101 (2019) 123–145, doi: 10.1016/j.rser.2018.10.026.
- [156] Y. Ma, H. Chang, M. Zhang, et al. Graphene-based materials for lithium-ion hybrid supercapacitors, *Adv. Mater.* 27 (2015) 5296–5308, doi: 10.1002/adma.201501622..
- [157] F. Zhang, T. Zhang, X. Yang, et al. A high-performance supercapacitor-battery hybrid energy storage device based on graphene-enhanced electrode materials with ultrahigh energy density, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 1623–1632, doi: 10.1039/C3EE40509E.
- [158] P.C. Chen, G. Shen, S. Sukcharoenchoke, et al. Flexible and transparent supercapacitor based on In₂O₃ nanowire/carbon nanotube heterogeneous films, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 043113, doi: 10.1063/1.3069277.
- [159] L. Du, P. Yang, X. Yu, et al. Flexible supercapacitors based on carbon nanotube/MnO₂ nanotube hybrid porous films for wearable electronic devices, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 17561–17567, doi: 10.1039/C4TA04431B.
- [160] T. Chen, L. Dai, Flexible supercapacitors based on carbon nanomaterials, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 10756–10775, doi: 10.1039/C4TA00567H.
- [161] Y. Yesi, I. Shown, A. Ganguly, et al. Directly-grown hierarchical carbon nanotube@polypyrrole core-shell hybrid for high-performance flexible supercapacitors, *Chem. Sus. Chem.* 9 (2016) 370–378, doi: 10.1002/cssc.201501495.
- [162] C. Yu, C. Masarapu, J. Rong, et al. Stretchable supercapacitors based on buckled single-walled carbon nanotube macrofilms, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4793–4797, doi: 10.1002/adma.200901775.
- [163] Z. Niu, H. Dong, B. Zhu, et al. Highly stretchable, integrated supercapacitors based on single-walled carbon nanotube films with continuous reticulate architecture, *Adv. Mater.* 25 (2013) 1058–1064, doi: 10.1002/adma.201204003.
- [164] J. Zang, C. Cao, Y. Feng, et al. Stretchable and high-performance supercapacitors with crumpled graphene papers, *Sci. Rep.* 4 (2014) 6492, doi: 10.1038/srep06492.

- [165] W. Kim, W. Kim, 3 V omni-directionally stretchable one-body supercapacitors based on a single ion-gel matrix and carbon nanotubes, *Nanotechnology* 27 (2016) 225402, doi: 10.1088/0957-4484/27/22/225402.
- [166] A. Dale, C. Brownson, C.E. Banks, Fabricating graphene supercapacitors: highlighting the impact of surfactants and moieties, *Chem. Commun.* 48 (2012) 1425–1427, doi: 10.1039/C1CC11276G.
- [168] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources* 157 (2006) 11–27, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.065.
- [169] J.R. Miller, R.A. Outlaw, B.C. Holloway, Graphene double-layer capacitor with AC line-filtering performance, *Science* 329 (2010) 1637–1639, doi: 10.1126/science.1194372.
- [170] C. Niu, E.K. Sichel, R. Hoch, et al. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1480–1482, doi: 10.1063/1.118568.
- [171] J. Joseph, A. Paravannoor, S.V. Nair, Supercapacitors based on camphor derived meso/macroporous carbon sponge electrodes with ultrafast frequency response for AC line-filtering, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 14105–14108, doi: 10.1039/C5TA03012A.
- [172] K. Sheng, Y. Sun, C. Li, et al. Ultrahigh-rate supercapacitors based on eletrochemically reduced graphene oxide for AC line-filtering, *Sci. Rep.* 2 (2012) 247, doi: 10.1038/srep00247.
- [173] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, et al. Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon, *Nat. Nanotech.* 5 (2010) 651–654, doi: 10.1038/nnano.2010.162.
- [174] X. Lang, A. Hirata, T. Fujita, et al. Nanoporous metal/oxide hybrid electrodes for electrochemical supercapacitors, *Nat. Nanotech.* 6 (2011) 232–236, doi: 10.1038/nnano.2011.13.
- [175] Y. Hou, Y. Cheng, T. Hobson, et al., Design and synthesis of hierarchical MnO₂ nanospheres/carbon nanotubes/conducting polymer ternary composite for high performance electrochemical electrodes, *Nano Lett.* 10 (2010) 2727–2733, doi:10.1021/nl101723g.
- [176] Z.S. Wu, X. Feng, H.M. Cheng, Recent advances in graphene-based planar micro-supercapacitors for on-chip energy storage, *Nat. Sci. Rev.* 1 (2014) 277–292, doi: 10.1093/nsr/nwt003.
- [177] J. Lim, U.N. Maiti, N.Y. Kim, et al. Dopant-specific unzipping of carbon nanotubes for intact crystalline graphene nanostructures, *Nat. Commun.* 7 (2016) 10364, doi: 10.1038/ncomms10364.
- [178] H. Wei, S. Wei, W. Tian, et al. Fabrication of thickness controllable freestanding sandwich-structured hybrid carbon film for high-rate and high-power supercapacitor, *Sci. Rep.* 4 (2014) 7050, doi: 10.1038/srep07050.
- [179] J. Lin, C.G. Zhang, Z. Yan, et al. 3-Dimensional graphene carbon nanotube carpet-based microsupercapacitors with high electrochemical performance, *Nano Lett.* 13 (2013) 72–78, doi: 10.1021/nl3034976.

- [180] J.H. Jang, A. Kato, K. Machida, et al. Supercapacitor performance of hydrous ruthenium oxide electrodes prepared by electrophoretic deposition, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A321–A328, doi: 10.1149/1.2138672.
- [181] S. Chen, J. Zhu, Q. Han, et al. Shape-controlled synthesis of one-dimensional MnO₂ via a facile quick-precipitation procedure and its electrochemical properties, *Cryst. Grow. Des.* 9 (2009) 4356–4361, doi: 10.1021/cg900223f.
- [182] C. Yuan, X. Zhang, L. Su, et al. Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/micro spherical superstructures for high performance supercapacitors, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 5772–5777, doi: 10.1039/B902221J.
- [183] N. Nagarajan, H. Humadi, I. Zhitomirsky, Cathodic electrodeposition of MnO_x films for electrochemical supercapacitors, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3039–3045, doi: 10.1016/j.electacta.2005.08.042.
- [184] U.M. Patil, Gurav, K.V. Fulari Vj, et al. Characterization of honeycomb-like “β-Ni(OH)₂” thin films synthesized by chemical bath deposition method and their supercapacitor application, *J. Power Sources* 188 (2009) 338–342, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.136.
- [185] J. Lang, L. Kong, W. Wu, et al. A facile approach to the preparation of loose packed Ni(OH)₂ nanoflake materials for electrochemical capacitors, *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 333–340, doi: 10.1007/s10008-008-0560-0.
- [186] A.L.M. Reddy, S. Ramaprabhu, Nanocrystalline metal oxides dispersed multiwalled carbon nanotubes as supercapacitor electrodes, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 7727–7734, doi: 10.1021/jp069006m.
- [187] I. Kim, J. Kim, K. Kim, Electrochemical characterization of electrochemically prepared ruthenium oxide/carbon nanotube electrode for supercapacitor application, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) A369–A372, doi: 10.1149/1.1925067.
- [188] H. Lee, M.S. Cho, I.H. Kim, J.D. Nam, Y. Lee, RuO_x/polypyrrole nanocomposite electrode for electrochemical capacitors, *Synth. Met.* 160 (9–10) (2010) 1055–1059, doi: 10.1016/j.synthmet.2010.02.026.
- [189] I.-H. Kim, K.-B. Kim, Electrochemical characterization of hydrous ruthenium oxide thin-film electrodes for electrochemical capacitor applications, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2) (2006) A383, doi: 10.1149/1.2147406.
- [190] Q.X. Jia, S.G. Song, X.D. Wu, J.H. Cho, S.R. Foltyn, A.T. Findikoglu, et al. Epitaxial growth of highly conductive RuO₂ thin films on (100) Si, *Appl. Phys. Lett.* 68 (8) (1996) 1069, doi: 10.1063/1.115715.
- [191] K. Sakiyama, S. Onishi, K. Ishihara, Deposition and properties of reactively sputtered ruthenium dioxide films, *J. Electrochem. Soc.* 140 (3) (1993) 834–839, doi: 10.1149/1.2056168.

- [192] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Chem Soc Rev.* 41 (2) (2012) 797–828, doi: 10.1039/C1CS15060J.
- [193] J.P. Zheng, P.J. Cygan, T.R. Jow, Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2699–2703, doi: 10.1149/1.2050077.
- [194] C.C. Hu, C.H. Lee, T.C. Wen, Oxygen evolution and hypochlorite production on Ru–Pt binaryoxides, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1) (1996) 72–82, doi: 10.1007/BF00248191.
- [195] M. Ramani, B.S. Haran, R.E. White, B.N. Popov, Synthesis and characterization of hydrous ruthenium oxide-carbon supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 148 (4) (2001) A374, doi: 10.1149/1.1357172.
- [196] S. Ferro, C. Urgghe, A.D. Battisti, Heterogeneous electron transfer rate constants for $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+/2+}$ at metal oxide electrodes, *J. Phys. Chem. B* 108 (20) (2004) 6398–6401, doi: 10.1021/jp049921c.
- [197] T. Wen, C. Hu, Hydrogen oxygen evolutions on Ru–Ir binary oxides, *J. Electrochem. Soc.* 139 (8) (1992) 2158–2163, doi: 10.1149/1.2221195.
- [198] C.-Y. Lee, A.M. Bond, Revelation of multiple underlying RuO_2 redox processes associated with pseudocapacitance and electrocatalysis, *Langmuir* 26 (20) (2010) 16155–16162, doi: 10.1021/la102495t.
- [199] J. Zheng, T. Jow, High energy and high power density electrochemical capacitors, *J. Power Sources* 62 (2) (1996) 155–159, doi: 10.1016/S0378-7753(96)02424-X.
- [200] N.-L. Wu, S.-L. Kuo, M.-H. Lee, Preparation and optimization of RuO_2 impregnated SnO_2 xerogel supercapacitor, *J. Power Sources* 104 (2002) 62–65, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00873-4.
- [201] Y. Su, F. Wu, L. Bao, Z. Yang, RuO_2 /activated carbon composites as a positive electrode in an alkaline electrochemical capacitor, *New Carbon Mater.* 22 (1) (2007) 53–57, doi: 10.1016/S1872-5805(07)60007-9.
- [202] H. Lee, J. Goodenough, Supercapacitor behavior with KCl electrolyte, *J. Solid State Chem.* 144 (1999) 220–223, doi: 10.1006/jssc.1998.8128.
- [203] S.E. Chun, S.I. Pyunand, G.J. Lee, A study on mechanism of charging/discharging at amorphous manganese oxide electrode in 0.1M Na_2SO_4 solution, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 6479–6486, doi: 10.1016/j.electacta.2006.04.034.
- [204] L. Li, Z.Y. Qin, L.F. Wang, H.J. Liu, M.F. Zhu, Anchoring alpha-manganese oxide nanocrystallites on multi-walled carbon nanotubes as electrode materials for supercapacitor, *J. Nanopart. Res.* 12 (2010) 2349–2353, doi: 10.1007/s11051-010-9980-8.
- [205] J.K. Chang, Y.L. Chen, W.T. Tsai, Effect of heat treatment on material characteristics and pseudo-capacitive properties of manganese oxide prepared by anodic deposition, *J. Power Sources* 135 (2004) 344–353, doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.03.076.

- [206] V. Subramanian, H. Zhu, B. Wei, Alcohol-assisted room temperature synthesis of different nanostructured manganese oxides and their pseudocapacitance properties in neutral electrolyte, *Chem. Phys. Lett.* 453 (2008) 242–249, doi: 10.1016/j.cplett.2008.01.042.
- [207] C.C. Hu, T.W. Tsou, Ideal capacitive behavior of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 105–109, doi: 10.1016/S1388-2481(01)00285-5.
- [208] B. Messaoudi, S. Joiret, M. Keddami, H. Takenouti, Anodic behaviour of manganese in alkaline medium, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2487–2498, doi: 10.1016/S0013-4686(01)00449-2.
- [209] S.C. Pang, M.A. Anderson, Novel electrode materials for electrochemical capacitors: part II. Material characterization of sol-gel-derived and electrodeposited manganese dioxide thin films, *J. Mater. Res.* 15 (2000) 2096–2106, doi: 10.1557/JMR.2000.0302.
- [210] E. Raymundo-Pinero, V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Béguin, Performance of manganese oxide/CNTs composites as electrode materials for electrochemical capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A229–A235, doi: 10.1149/1.1834913.
- [211] C. Ye, Z.M. Lin, S.Z. Hui, Electrochemical and capacitance properties of rod-shaped MnO₂ for supercapacitor, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1272–A1278, doi: 10.1149/1.1904912.
- [212] E. Machefaux, T. Brousse, D. Belanger, D. Guyomard, Supercapacitor behavior of new substituted manganese dioxides, *J. Power Sources* 165 (2007) 651–655, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.060.
- [213] M. Nakayama, T. Kanaya, R. Inoue, Anodic deposition of layered manganese oxide into a colloidal crystal template for electrochemical supercapacitor, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1154–1158, doi: 10.1016/j.elecom.2007.01.021.
- [214] D.A. McKeown, P.L. Hagans, L.P.L. Carette, A.E. Russell, K.E. Swider, D.R. Rolison, Structure of hydrous ruthenium oxides: implications for charge storage, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4825–4832, doi: 10.1021/jp990096n.
- [215] H. Kim, B.N. Popov, Synthesis and characterization of MnO₂-based mixed oxides as supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) D56–D62, doi: 10.1149/1.1541675.
- [216] J.K. Chang, C.H. Huang, M.T. Lee, W.T. Tsai, M.J. Deng, I.W. Sun, Physicochemical factors that affect the pseudocapacitance and cyclic stability of Mn oxide electrodes, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3278–3284, doi: 10.1016/j.electacta.2008.12.042.
- [217] P.C. Gao, A.H. Lu, W.C. Li, Dual functions of activated carbon in a positive electrode for MnO₂-based hybrid supercapacitor, *J. Power Sources* 196 (2011) 4095–4101, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.12.056.
- [218] L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, Adjustment of electrodes potential window in an asymmetric carbon/MnO₂ supercapacitor, *J. Power Sources* 196 (2011) 580–586, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.013.

- [219] P.J. Kulesza, S. Zamponi, M.A. Malik, M. Berrettoni, A. Wolkiewicz, R. Marassi, Spectroelectrochemical characterization of cobalt hexacyanoferrate films in potassium salt electrolyte, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 919–923, doi: 10.1016/S0013-4686(97)00212-0.
- [220] C.Z. Yuan, L. Yang, L.R. Hou, L.F. Shen, F. Zhang, D.K. Li, X.G. Zhang, Large-scale Co_3O_4 nanoparticles growing on nickel sheets via a one-step strategy and their ultra-highly reversible redox reaction toward supercapacitors, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 18183–18185, doi: 10.1039/C1JM14173B.
- [221] K.K. Lee, W.S. Chin, C.H. Sow, Cobalt-based compounds and composites as electrode materials for high-performance electrochemical capacitors, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 17212–17248, doi: 10.1039/C4TA02074J.
- [222] Y.H. Xiao, A.Q. Zhang, S.J. Liu, J.H. Zhao, S.M. Fang, D.Z. Jia, F. Li, Free-standing and porous hierarchical nanoarchitectures constructed with cobalt cobaltite nanowalls for supercapacitors with high specific capacitances, *J. Power Sources* 219 (2012) 140–146, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.030.
- [223] J.H. Zhong, A.L. Wang, G.R. Li, J.W. Wang, Y.N. Ou, Y.X. Tong, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ni}(\text{OH})_2$ composite mesoporous nanosheet networks as a promising electrode for supercapacitor applications, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 5656–5665, doi: 10.1039/C2JM15863A.
- [224] L. Cao, M. Lu, H.L. Li, Preparation of mesoporous nanocrystalline Co_3O_4 and its applicability of porosity to the formation of electrochemical capacitance, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A871–A875, doi: 10.1149/1.1883354.
- [225] L. Wang, X.H. Liu, X. Wang, X.J. Yang, L.D. Lu, Preparation and electrochemical properties of mesoporous Co_3O_4 crater-like microspheres as supercapacitor electrode materials, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 1422–1426, doi: 10.1016/j.cap.2010.05.007.
- [226] X. Wang, A. Sumboja, E. Khoo, C.Y. Yan, P. Lee, Cryogel synthesis of hierarchical interconnected macro-/mesoporous Co_3O_4 with superb electrochemical energy storage, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 4930–4935, doi: 10.1021/jp211339t.
- [227] D.L. Yan, H. Zhang, L. Chen, G.S. Zhu, S.C. Li, H.R. Xu, A.B. Yu, Biomorphic synthesis of mesoporous Co_3O_4 microtubules and their pseudocapacitive performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 15632–15637, doi: 10.1021/am5044449.
- [228] S. Xiong, C. Yuan, X. Zhang, B. Xi, Y. Qian, Controllable synthesis of mesoporous Co_3O_4 nanostructures with tunable morphology for application in supercapacitors, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 5320–5326, doi: 10.1002/chem.200802671.
- [229] C. Yuan, L. Yang, L. Hou, L. Shen, X. Zhang, X. Wen, D. Lou, Growth of ultrathin mesoporous Co_3O_4 nanosheet arrays on Ni foam for high-performance electrochemical capacitors, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7883–7887, doi: 10.1039/C2EE21745G.

- [230] J. Zhi, S. Deng, Y.X. Zhang, Y.F. Wang, A.G. Hu, Embedding Co_3O_4 nanoparticles in SBA-15 supported carbon nanomembrane for advanced supercapacitor materials, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 3171–3176, doi: 10.1039/C2TA01253G.
- [231] N. Padmanathan, S. Selladurai, K.M. Razeeb, Ultra-fast rate capability of a symmetric supercapacitor with a hierarchical Co_3O_4 nanowire/nanoflower hybrid structure in nonaqueous electrolyte, *RSC Adv.* 5 (2015) 12700–12709, doi: 10.1039/C4RA13327G.
- [232] V. Gupta, T. Kusahara, H. Toyama, S. Gupta, N. Miura, Potentiostatically deposited nanostructured $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$: a high performance electrode material for redox-capacitors, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2315–2319, doi: 10.1016/j.elecom.2007.06.041.
- [233] R.S. Jayashree, P.V. Kamath, Electrochemical synthesis of $\alpha\text{-cobalt}$ hydroxide, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 961–963, doi: 10.1039/A807000H.
- [234] V. Gupta, S. Gupta, N. Miura, Al-substituted $\alpha\text{-cobalt}$ hydroxide synthesized by potentiostatic deposition method as an electrode material for redox-supercapacitors, *J. Power Sources* 177 (2008) 685–689, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.10.091.
- [235] L. Cao, F. Xu, Y.Y. Liang, H.L. Li, Preparation of the novel nanocomposite $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ultra-stable Y-zeolite}$ and its application as a supercapacitor with high energy density, *Adv. Mater.* 16 (2004) 1853–1857, doi: 10.1002/adma.200400183.
- [236] D.A. Wruck, M. Rubin, Structure and electronic properties of electrochromic NiO films, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1097–1104, doi: 10.1149/1.2056205.
- [237] F. Fusalba, P. Gouérec, D. Villers, D. Bélanger, Electrochemical characterization of polyaniline in nonaqueous electrolyte and its evaluation as electrode material for electrochemical supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1–A6, doi: 10.1149/1.1339036.
- [238] P.K. Rajendra, N. Munichandraiah, Fabrication and evaluation of 450 F electrochemical redox supercapacitors using inexpensive and high-performance, polyaniline coated, stainless-steel electrodes, *J. Power Sources* 112 (2002) 443–451, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00419-6.
- [239] W.J. Zhou, M.W. Xu, D.D. Zhao, C.L. Xu, H.L. Li, Electrodeposition and characterization of ordered mesoporous cobalt hydroxide films on different substrates for supercapacitors, *Microporous Mesoporous Mater.* 117 (2009) 55–60, doi: 10.1016/j.micromeso.2008.06.004.
- [240] V. Gupta, N. Miura, Potentiostatically deposited nanostructured $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$: a high performance electrode material for redox-capacitors, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2315–2319, doi: 10.1016/j.elecom.2007.06.041.
- [241] P.K. Nayak, N. Munichandraiah, Cobalt hydroxide as a capacitor material: tuning its potential window, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A855–A861, doi: 10.1149/1.2977976.
- [242] E.B. Castro, S.G. Real, L.F.D. Pinheiro, Electrochemical characterization of porous nickel-cobalt oxide electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 255–261, doi: 10.1016/S0360-3199(03)00133-2.

- [243] M.S. Wu, Y.A. Huang, J.J. Jow, W.D. Yang, C.Y. Hsieh, H.M. Tsai, Anodically potentiostatic deposition of flaky nickel oxide nanostructures and their electrochemical performances, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 2921–2926, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.04.012.
- [244] V. Gupta, T. Kawaguchi, N. Miura, Synthesis and electrochemical behavior of nanostructured cauliflower-shape Co–Ni/Co–Ni oxides composites, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 202–206, doi: 10.1016/j.materresbull.2008.04.020.
- [245] R.S. Jayashree, P.V. Kamth, Suppression of the $\alpha \rightarrow \beta$ -nickel hydroxide transformation in concentrated alkali: role of dissolved cations, *J. Electrochem. Appl.* 31 (2001) 1315–1320, doi: 10.1023/A:1013876006707.
- [246] K.W. Nam, K.H. Kim, E.S. Lee, W.S. Yoon, X.Q. Yang, K.B. Kim, Pseudocapacitive properties of electrochemically prepared nickel oxides on 3-dimensional carbon nanotube film substrates, *J. Power Sources* 182 (2008) 642–652, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.03.090.
- [247] Y.G. Wang, Y.Y. Xia, Electrochemical capacitance characterization of NiO with ordered mesoporous structure synthesized by template SBA-15, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3223–3227, doi: 10.1016/j.electacta.2005.09.013.
- [248] H. Li, Y. Li, R. Wang, R. Cao, Synthesis and electrochemical capacitor performance of mesostructured nickel oxide/carbon composites by a co-casting method, *J. Alloys Compd.* 481 (2009) 100–105, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.03.058.
- [249] K.C. Liu, M.A. Anderson, Porous nickel oxide/nickel films for electrochemical capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 124–130, doi: 10.1149/1.1836396.
- [250] U.M. Patil, R.R. Salunkhe, K.V. Gurav, C.D. Lokhande, Chemically deposited nanocrystalline NiO thin films for supercapacitor application, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2603–2607, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.07.192.
- [251] J. Cheng, G.P. Cao, Y.S. Yang, Characterization of sol–gel-derived NiOx xerogels as supercapacitors, *J. Power Sources* 159 (2006) 734–741, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.07.095.
- [252] D.W. Wang, F. Li, H.M. Cheng, Hierarchical porous nickel oxide and carbon as electrode materials for asymmetric supercapacitor, *J. Power Sources* 185 (2008) 1563–1568, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.08.032.
- [253] D.D. Zhao, S.J. Bao, W.J. Zhou, H.L. Li, Preparation of hexagonal nanoporous nickel hydroxide film and its application for electrochemical capacitor, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 869–874, doi: 10.1016/j.elecom.2006.11.030.
- [254] M.S. Wu, Y.A. Huang, C.H. Yang, J.J. Jow, Electrodeposition of nanoporous nickel oxide film for electrochemical capacitors, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 4153–4159, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.06.001.

- [255] Z. Fan, J. Chen, K. Cui, F. Sun, Y. Xu, Y. Kuang, Preparation and capacitive properties of cobalt-nickel oxides/ carbon nanotube composites, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2959–2965, doi: 10.1016/j.electacta.2006.09.029.
- [256] J. Lee, K. Liang, K. An, Y. Lee, Nickel oxide/carbon nanotubes nanocomposite for electrochemical capacitance, *Synth. Met.* 150 (2005) 153–157, doi: 10.1016/j.synthmet.2005.01.016.
- [257] K.W. Nam, E.S. Lee, J.H. Kim, Y.H. Lee, K.B. Kim, Synthesis and electrochemical investigations of Ni_{1-x}O thin films and Ni_{1-x}O on three-dimensional carbon substrates for electrochemical capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A2123–A2129, doi: 10.1149/1.2039647.
- [258] T.N. Ramesh, P.V. Kamath, C. Shivakumara, Correlation of structural disorder with the reversible discharge capacity of nickel hydroxide electrode, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A806–A810, doi: 10.1149/1.1865852.
- [259] X. Zhang, W. Shi, J. Zhu, W. Zhao, J. Ma, S. Mhaisalkar, T.L. Maria, Y. Yang, H. Zhang, H.H. Hng, Q. Yan, Synthesis of porous NiO nanocrystals with controllable surface area and their application as supercapacitor electrodes, *Nano Res.* 3 (2010) 643–652, doi: 10.1007/s12274-010-0024-6.
- [260] J.W. Lang, L.B. Kong, W.J. Wu, Y.C. Luo, L. Kang, Facile approach to prepare loose-packed NiO nano-flakes materials for supercapacitors, *Chem. Commun.* (2008) 4213–4215, doi: 10.1039/B800264A.
- [261] Y. Ren, L. Gao, From three-dimensional flower-like α -Ni(OH)₂ nanostructures to hierarchical porous NiO nanoflowers: microwave-assisted fabrication and supercapacitor properties, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3560–3564, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04090.x.
- [262] C. Yuan, X. Zhang, L. Su, B. Gao, L. Shen, Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/ micro spherical superstructures for high performance supercapacitors, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 5772–5777, doi: 10.1039/B902221J.
- [263] J. Zhu, J. Jiang, J. Liu, R. Ding, H. Ding, Y. Feng, G. Wei, X. Huang, Direct synthesis of porous NiO nanowall arrays on conductive substrates for supercapacitor application, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 578–583, doi: 10.1016/j.jssc.2011.01.019.
- [264] C.Y. Cao, W. Guo, Z.M. Cui, W.G. Song, W. Cai, Microwave-assisted gas/liquid interfacial synthesis of flowerlike NiO hollow nanosphere precursors and their application as supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3204–3209, doi: 10.1039/C0JM03749D.
- [265] Y. Hu, Y.V. Tolmachev, D.A. Scherson, Rotating ring-disk studies of oxidized nickel hydrous oxide: oxygen evolution and pseudocapacitance, *J. Electroanal. Chem.* 468 (1999) 64–69, doi: 10.1016/S0022-0728(99)00029-7.
- [266] J.-W. Lang, L.B. Kong, W.J. Wu, M. Liu, Y.C. Luo, L. Kang, A facile approach to the preparation of loose-packed Ni(OH)₂ nanoflake materials for electrochemical capacitors, *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 333, doi: 10.1007/s10008-008-0560-0.

- [267] Y.Y. Liang, S.J. Bao, H.L. Li, Nanocrystalline nickel cobalt hydroxides/ultrastable Y zeolite composite for electrochemical capacitors, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 571–576, doi: 10.1007/s10008-006-0197-9.
- [268] Z.A. Hu, Y.L. Xie, Y.X. Wang, H.Y. Wu, Y.Y. Yang, Z.Y. Zhang, Synthesis and electrochemical characterization of mesoporous $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ layered double hydroxides as electrode materials for supercapacitors, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2737–2741, doi: 10.1016/j.electacta.2008.11.035.
- [269] J. Zhang, L.B. Kong, J.J. Cai, H. Li, Y.C. Luo, L. Kang, Hierarchically porous nickel hydroxide/mesoporous carbon composite materials for electrochemical capacitors, *Microporous Mesoporous Mater.* 132 (2010) 154–162, doi: 10.1016/j.micromeso.2010.02.013.
- [270] K.B. Xu, R.J. Zou, W.Y. Li, Y.F. Xue, G.S. Song, Q. Liu, X.J. Liu, J.Q. Hu, Self-assembling hybrid $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ ultrathin and mesoporous nanosheets into flower-like architectures for pseudocapacitance, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 9107–9113, doi: 10.1039/C3TA11099K.
- [271] T.Y. Wei, C.H. Chen, H.C. Chien, S.Y. Lu, C.C. Hu, A cost-effective supercapacitor material of ultrahigh specific capacitances: spinel nickel cobaltite aerogels from an epoxide-driven sol-gel process, *Adv. Mater.* 22 (2010) 347–351, doi: 10.1002/adma.200902175.
- [272] Z.B. Wu, Y.R. Zhu, X.B. Ji, NiCo_2O_4 -based materials for electrochemical supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 14759–14772, doi: 10.1039/C4TA02390K.
- [273] J. Du, G. Zhou, H.M. Zhang, C. Cheng, J.M. Ma, W.F. Wei, L.B. Chen, T.H. Wang, Ultrathin porous NiCo_2O_4 nanosheet arrays on flexible carbon fabric for high-performance supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 7405–7409, doi: 10.1021/am4017335.
- [274] C.Z. Yuan, J.Y. Li, L.R. Hou, L. Yang, L.F. Shen, X.G. Zhang, Facile template-free synthesis of ultralayered mesoporous nickel cobaltite nanowires towards high-performance electrochemical capacitors, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 16084–16090, doi: 10.1039/C2JM32351F.
- [275] N. Padmanathan, S. Selladurai, Solvothermal synthesis of mesoporous NiCo_2O_4 spinel oxide nanostructure for high-performance electrochemical capacitor electrode, *Ionics* 19 (2013) 1535–1544, doi: 10.1007/s11581-013-0907-0.
- [276] Y.F. Zhang, M.Z. Ma, J. Yang, H.Q. Su, W. Huang, X.C. Dong, Selective synthesis of hierarchical mesoporous spinel NiCo_2O_4 for high-performance supercapacitors, *Nanoscale* 6 (2014) 4303–4308, doi: 10.1039/C3NR06564B.
- [277] N.L. Wu, Nanocrystalline oxide supercapacitors, *Mater. Chem. Phys.* 75 (2002) 6–11, doi: 10.1016/S0254-0584(02)00022-6.
- [278] S.L. Kuo, N.L. Wu, Composite supercapacitor containing tin oxide and electroplated ruthenium oxide, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) A85–A87, doi: 10.1149/1.1563872.

- [279] K.R. Prasad, N. Miura, Electrochemical synthesis and characterization of nanostructured tin oxide for electrochemical redox supercapacitors, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 849–852, doi: 10.1016/j.elecom.2004.06.009.
- [280] M. Jayalakshmi, N. Venugopal, K.P. Raja, M.M. Rao, Nano SnO₂–Al₂O₃ mixed oxide and SnO₂–Al₂O₃–carbon composite oxides as new and novel electrodes for supercapacitor applications, *J. Power Sources* 158 (2006) 1538–1543, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.091.
- [281] L. Mai, L. Xu, C. Han, X. Xu, Y. Luo, S. Zhao, Y. Zhao, Electrospun ultralong hierarchical vanadium oxide nanowires with high performance for lithium ion batteries, *Nano Lett.* 10 (2010) 4750–4755, doi: 10.1021/nl103343w.
- [282] D. Chao, X. Xia, J. Liu, Z. Fan, C.F. Ng, J. Lin, H. Zhang, Z.X. Shen, H.J. Fan, A V₂O₅/conductive-polymer core/ shell nanobelt array on three-dimensional graphite foam: a high-rate, ultrastable, and freestanding cathode for lithium-ion batteries, *Adv. Mater.* 26 (2014) 5794–5800, doi: 10.1002/adma.201400719.
- [283] D. Chao, C. Zhu, X. Xia, J. Liu, X. Zhang, J. Wang, P. Liang, J. Lin, H. Zhang, Z.X. Shen, H.J. Fan, Graphene quantum dots coated VO₂ arrays for highly durable electrodes for Li and Na ion batteries, *Nano Lett.* 15 (2015) 565–573, doi: 10.1021/nl504038s.
- [284] Q. An, Q. Wei, P. Zhang, J. Sheng, K.M. Hercule, F. Lv, Q. Wang, X. Wei, L. Mai, Three-dimensional interconnected vanadium pentoxide nanonetwork cathode for high-rate long-life lithium batteries, *Small* 11 (2015) 2654–2660, doi: 10.1002/smll.201403358.
- [285] R. Sun, Q. Wei, Q. Li, W. Luo, Q. An, J. Sheng, D. Wang, W. Chen, L. Mai, Vanadium sulfide on reduced graphene oxide layer as a promising anode for sodium ion battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 20902–20908, doi: 10.1021/acsami.5b06385.
- [286] Q. Wei, S. Tan, X. Liu, M. Yan, F. Wang, Q. Li, Q. An, R. Sun, K. Zhao, H. Wu, L. Mai, Novel polygonal vanadium oxide nanoscrolls as stable cathode for lithium storage, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 1773–1779, doi: 10.1002/adfm.201404311.
- [287] Q. Wei, Z. Jiang, S. Tan, Q. Li, L. Huang, M. Yan, L. Zhou, Q. An, L. Mai, Electrospun ultralong hierarchical vanadium oxide nanowires with high performance for lithium ion batteries, *Nano Lett.* 10 (2010) 4750–4755, doi:10.1021/nl103343w.
- [288] C. Wu, F. Feng, Y. Xie, Design of vanadium oxide structures with controllable electrical properties for energy applications, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 5157–5183, doi: 10.1039/C3CS35508J.
- [289] H.Y. Lee, J.B. Goodenough, Ideal supercapacitor behavior of amorphous V₂O₅·*n*H₂O in potassium chloride (KCl) aqueous solution, *J. Solid State Chem.* 148 (1999) 81–84, doi: 10.1006/jssc.1999.8367.
- [290] K. Jeyalakshmi, S. Vijayakumar, K.K. Purushothaman, G. Muralidharan, Nanostructured nickel doped β-V₂O₅ thin films for supercapacitor applications, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 2578–2582, doi: 10.1016/j.materresbull.2013.03.007.

- [291] H. Wang, Z. Tang, J. Li, Study on the capacitance performance of Sn⁴⁺-doped V₂O₅, *J. Solid State Electrochem.* 14 (2010) 1525–1531, doi:10.1007/s10008-009-0964-5.
- [292] C. Lai, C. Lin, S. Lee, H. Li, J. Chang, M. Deng, Nanostructured Na-doped vanadium oxide synthesized using an anodic deposition technique for supercapacitor applications, *J. Alloys Compd.* 536S (2012) S428–S431, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.12.038.
- [293] M.T. Lee, J.K. Chang, W.T. Tsai, Effects of iron addition on material characteristics and pseudo-capacitive behavior of Mn-oxide electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A875–A881, doi: 10.1149/1.2755880.
- [294] B. Saravanakumar, K. Purushothamanb, G. Muralidharan, MnO₂ grafted V₂O₅ nanostructures: formation mechanism, morphology and supercapacitive features, *CrystEngComm* 16 (2014) 10711–10720, doi: 10.1039/C4CE01476F.
- [295] T. Kudo, Y. Ikeda, T. Watanabe, M. Hibino, M. Miyayama, H. Abe, K. Kajita, Amorphous V₂O₅/carbon composites as electrochemical supercapacitor electrodes, *Solid State Ion.* 152 (2002) 833–841, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00383-1.
- [296] T. Watanabe, Y. Ikeda, T. Ono, M. Hibino, M. Hosoda, K. Sakai, T. Kudo, Characterization of vanadium oxide sol as a starting material for high rate intercalation cathodes, *Solid State Ion.* 151 (2002) 313–320, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00729-4.
- [297] L. Li, S. Peng, H. Wu, L. Yu, S. Madhavi, X.W. Lou, A flexible quasi-solid-state asymmetric electrochemical capacitor based on hierarchical porous V₂O₅ nanosheets on carbon nanofibers, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1500753, doi: 10.1002/aenm.201500753.
- [298] B. Wang, K. Konstantinov, D. Wexler, H. Liu, G. Wang, Synthesis of nanosized vanadium pentoxide/carbon composites by spray pyrolysis for electrochemical capacitor application, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1420–1425, doi: 10.1016/j.electacta.2008.09.028.
- [299] J. Shao, X. Li, Q. Qu, H. Zheng, One-step hydrothermal synthesis of hexangular starfruit-like vanadium oxide for high power aqueous supercapacitors, *J. Power Sources* 219 (2012) 253–257, doi:10.1016/j.jpowsour.2012.07.045.
- [300] X. Pan, Y. Zhao, G. Ren, Z. Fan, Highly conductive VO₂ treated with hydrogen for supercapacitors, *Chem. Commun.* 49 (2013) 3943–3945, doi: 10.1039/C3CC00044C.
- [301] L. Liang, H. Liu, W. Yang, Fabrication of VO₂(B) hybrid with multiwalled carbon nanotubes to form a coaxial structure and its electrochemical capacitance performance, *J. Alloys Compd.* 559 (2013) 167–173, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.01.111.
- [302] H. Liu, Y. Wang, H. Li, W. Yang, H. Zhou, Flowerlike vanadium sesquioxide: solvothermal preparation and electrochemical properties, *ChemPhysChem* 111 (2010) 3273–3280, doi: 10.1002/cphc.201000436.

فصل سوم

کاربرد مواد الکترولیتی در ابرخازن های الکتروشیمیایی

۳-۱ مقدمه

الکترولیت یکی از اجزای سازنده و تأثیرگذار در تنظیم عملکرد هر دستگاه انرژی الکتروشیمیایی است. افزایش دانسیته انرژی ابرخازن های الکتروشیمیایی که تا محدوده 10 Wh Kg^{-1} برای خازن های لایه دوگانه الکتریکی و 50 Kg^{-1} برای شبه خازن ها و خازن های هیبریدی ضروری می باشد. در سال های اخیر، تلاش های گسترده ای برای افزایش دانسیته انرژی ابرخازن ها و گسترش دامنه کاربرد آنها انجام شده است [۱ و ۲]. از آنجایی که دانسیته انرژی (E) در ابرخازن ها متناسب با ظرفیت (C) و مجذور ولتاژ (V) می باشد ($E = 1/2 CV^2$)، افزایش ظرفیت و ولتاژ سلول باعث افزایش مستقیم دانسیته انرژی می شود. این مسئله می تواند با استفاده از مواد الکترودی پیشرفته با ظرفیت بالا، الکترولیت هایی (نمک الکترولیت + حلال) با پنجره های پتانسیلی وسیع تر و سیستم های یکپارچه یا ساختارهای پیشرفته سلول با ساختاری بهینه انجام شود. در سال های اخیر تلاش های زیادی در این زمینه انجام شده است که خلاصه ای از این کار ها به شرح زیر می باشد:

(۱) افزایش ظرفیت خازنی الکترودهای بر پایه کربن با ترکیب ساختارهای جدید کربنی با مساحت سطح ویژه بالا [۳].

(۲) توسعه شبه خازن ها بر اساس مواد شبه خازنی، مانند اکسیدهای فلزی و پلیمرهای رسانا با ظرفیت ویژه بالا [۴].

(۳) افزایش ولتاژ سلول از طریق ساخت و توسعه الکترولیت های جدید

(۴) بررسی ابرخازن ها بر اساس مفاهیم و ساختارهای جدید، مانند خازن های هیبریدی یا نامتقارن (به عنوان مثال، خازن های یون لیتیوم)

با این حال، در طول توسعه الکترولیت های پیشرفته برای هر دستگاه الکتروشیمیایی، ضروری است که تعامل و سازگاری احتمالی آن ها با مواد الکترودی و سایر اجزای الکتروود در نظر گرفته شود.

همانطور که قبلا در مورد معادله $E = 1/2 CV^2$ اشاره شد، با توجه به توسعه الکترولیت ها در ابرخازن ها و در نتیجه گسترش پنجره پتانسیلی محلول الکترولیت (افزایش ولتاژ)، دانسیته انرژی به طور موثری افزایش پیدا می کند.

همانطور که در این معادله مشخص است، ولتاژ سلول (با توجه به مجذور ولتاژ در فرمول) می تواند از اهمیت بالاتری نسبت به ظرفیت الکتروود برخوردار باشد و جهت دستیابی به دانسیته انرژی کارآمد تر مورد بررسی قرار گیرد. با توجه به این موضوع، توسعه الکتروولیت های جدید با پنجره های پتانسیلی گسترده در مقایسه با مواد جدید الکتروودی از اهمیت بالاتری برخوردار می باشند. به عنوان مثال، ابر خازن های مبتنی بر الکتروولیت های آبی، معمولاً پنجره پتانسیل عملیاتی در حدود ۱-۱.۳ را دارا می باشند، در حالی که الکتروولیت های آلی و مایع های یونی به ترتیب دارای پنجره های پتانسیلی ۲.۵-۲.۷ و ۳.۵-۴ ولت می باشند. همچنین، برهمکنش ها بین نمک الکتروولیت و حلال نیز در ایجاد سایر خواص مهم مانند دانسیته توان، مقاومت درونی، عملکرد سرعت، دامنه عملکرد دمایی، بازده چرخه ای، طول عمر، تخلیه خودبخودی و سمیت نقش اساسی دارد.

جدول ۱-۳- تاثیر پارامترهای مختلف الکتروولیت بر روی عملکرد ابرخازن ها [۵]

Capacitance	ESR	Energy density	Power density	Thermal Stability	Cycle life
Ion size	Ionic conductivity	Concentration	Ionic conductivity	Boiling point	Stability
Matching between ion size and pore size	Ionic mobility	Electrochemical stability	Potential window	Freezing point	Ion-electrode material interaction
	Viscosity		Ion-electrode material interaction	Salt solubility	

علاوه بر اهمیت پنجره پتانسیلی الکتروولیت، تعامل بین الکتروولیت و مواد الکتروودی نیز نقش موثری در عملکرد ابرخازن ها دارد. به عنوان مثال، تطابق بین اندازه یون های الکتروولیت و اندازه منافذ ماده الکتروودی کربنی، تاثیر زیادی بر روی ظرفیت ویژه قابل دسترس دارد. هدایت یونی الکتروولیت ها، نقش مهمی در مقاومت داخلی ابرخازن ها خصوصاً در الکتروولیت های آلی و مایعات یونی دارد. ویسکوزیته، نقطه جوش و نقطه انجماد الکتروولیت ها نیز مستقیماً می توانند بر پایداری حرارتی و در نتیجه دامنه عملکرد ابرخازن ها تاثیر گذار باشند. همانطور که مشاهده شده است، از بین رفتن و کاهش عملکرد ابرخازن ها نیز به تجزیه الکتروشیمیایی الکتروولیت ها مربوط می شود.

در مورد تحولات الکترولیت‌ها در ابرخازن‌ها، طیف وسیعی از الکترولیت‌ها، مانند الکترولیت‌های آبی، الکترولیت‌های آلی، الکترولیت‌های مایعات یونی، الکترولیت‌های نوع اکسیداسیون- احیاء و الکترولیت‌های جامد یا نیمه جامد مورد بررسی قرار گرفته و در چند دهه گذشته پیشرفت چشمگیری داشته اند. به عنوان مثال، گزارش شده است که پنجره پتانسیل عملکردی ابرخازن‌های مبتنی بر الکترولیت‌های آبی با استفاده از الکترولیت‌های آبی خنثی تا حد ۲ ولت قابل افزایش است. اخیراً، طیف گسترده ای از الکترولیت‌های آلی جدید با پنجره‌های پتانسیلی گسترده تر و سمیت کمتر در مقایسه با الکترولیت‌های آلی تجاری برای ابرخازن‌ها ایجاد شده است. تحقیقات در زمینه الکترولیت‌های جامد یا نیمه جامد منجر به اختراع ابرخازن‌های حالت انعطاف پذیر یا حالت جامد شده است که برخلاف، ابرخازن‌های مبتنی بر الکترولیت مایع هیچ مشکل ناشی از خود نشان ندادند.

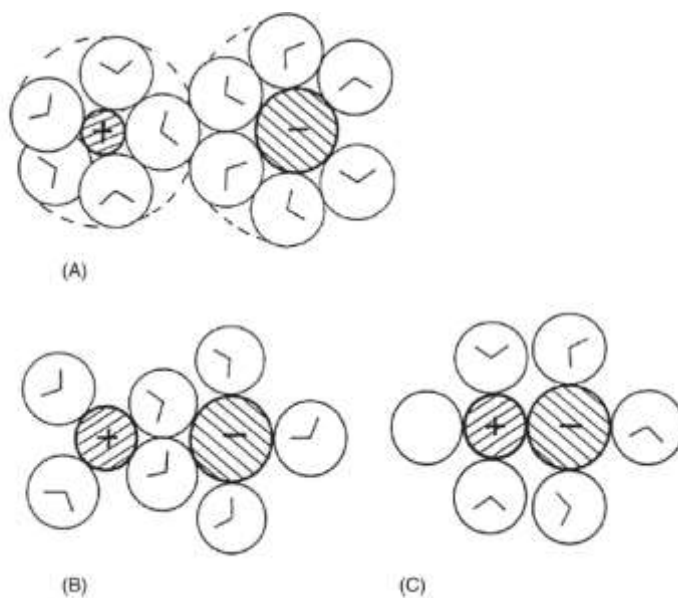
همچنین از ویژگی‌های یک الکترولیک ایده آل می‌توان به: ۱- پنجره پتانسیلی گسترده ۲- هدایت یونی بالا ۳- پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی بالا ۴- بی اثر بودن شیمیایی و الکتروشیمیایی زیاد نسبت به اجزای ابرخازن‌ها (مانند الکترودها، جمع کننده های جریان و بسته بندی و غیره). ۵- محدوده دمای عملیاتی گسترده ۶- مطابقت خوب با مواد الکترودی ۷- نوسان و اشتعال کم ۸- سازگاری با محیط زیست و ۹- کم هزینه بودن اشاره کرد. به طور کلی هر الکترولیت مزایا و محدودیت های خاص خود را دارد و به ندرت می توان الکترولیتی یافت که تمام این نیازها را برآورده سازد.

۲-۳ مواد و ترکیبات الکترولیت مورد استفاده در ابرخازن‌های الکتروشیمیایی

الکترولیت که از نمک الکترولیت + حلال تشکیل شده است، یکی از اجزای اصلی ابرخازن‌ها به حساب می آید که هدایت یونی را فراهم می کند و بنابراین جریان بار در هر سل الکتروود را تسهیل می نماید. الکترولیت نه تنها نقش اساسی در شکل گیری خازن‌های لایه دوگانه الکتريکی و روند اکسایش-کاهش برگشت پذیر برای ذخیره بار (در شبه خازن‌ها) را دارا می‌باشد، بلکه عملکرد ابرخازن را نیز تعیین می کند (شکل ۳-۱).

نقش الکترولیت‌ها در عملکرد ابرخازن‌ها

خصوصیات سیستم محلول - الکترولیت (حلال + املاح نمک) که برای خازن‌های الکتروشیمیایی استفاده می‌شود، از سه طریق بر رفتار الکتریکی آن‌ها تأثیر می‌گذارد: در ابتدا، بر هدایت الکترولیت در دستگاه و مقاومت سری معادل^۱ آن و بنابراین قابلیت آن برای خروجی برق تأثیر می‌گذارد. مورد دوم از طریق جذب آنیون از الکترولیت می‌باشد که تا حدی بر ظرفیت خازنی دو لایه خاص، به ویژه در پتانسیل‌های مثبت به بار بالقوه صفر ماده الکتروود کربن تأثیر می‌گذارد. مورد سوم از طریق خصوصیات دی الکتریکی حلال که مقدار ظرفیت دو لایه خالص و وابستگی آن به پتانسیل الکتروود و همچنین میزان یونیزاسیون یا جفت شدن یون نمک املاح را تعیین می‌کند، که بر هدایت تأثیر می‌گذارد. دو عامل اصلی درگیر در هدایت عبارتند از: (۱) غلظت بارهای آزاد، کاتیون‌ها و آنیون‌های یک نمک یا املاح محلول اسیدی (۲) تحرکات یونی یا سهم هدایت در هر یون از یون‌های جدا شده املاح الکترولیت.



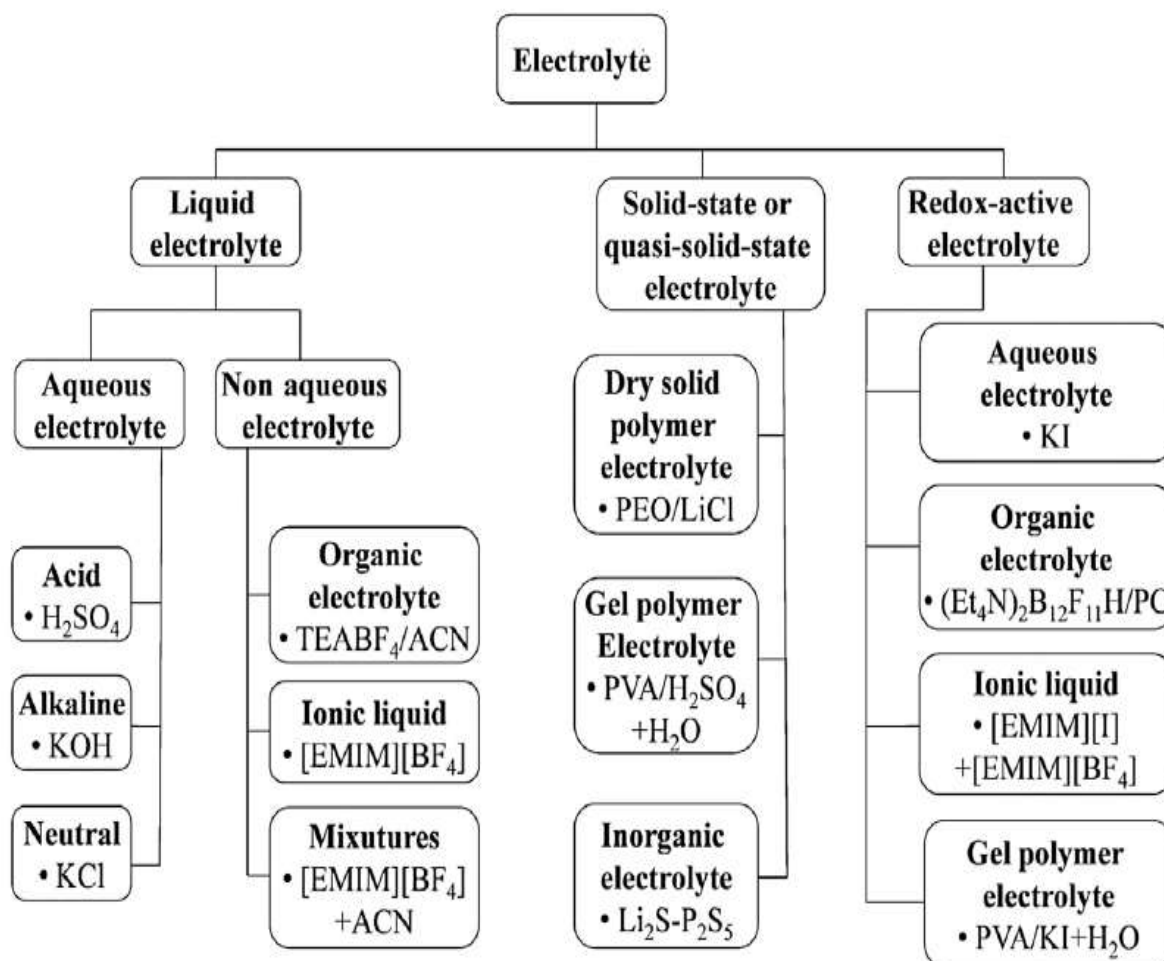
شکل ۱-۳ انواع جفت یون‌های موجود در محلول و سطح الکترولیت را نشان می‌دهد [۶]

در حال حاضر، در ساخت بیشتر ابرخازن‌های تجاری، از الکترولیت‌های آلی با ولتاژ سلول ۲.۵-۲.۸ ولت استفاده می‌شود. بیشتر ابرخازن‌های مبتنی بر الکترولیت‌های آلی از استونیتریل (ACN) و پروپیلن کربنات (PC) به عنوان حلال استفاده می‌نمایند. ماهیت الکترولیت‌ها شامل: ۱- نوع و اندازه یون ۲- غلظت یون و حلال ۳- برهمکنش بین

1- ESR

یون و حلال ۴- برهمکنش بین الکترولیت و مواد الکتروودی ۵- پنجره پتانسیلی در ظرفیت، چگالی انرژی/توان و عمر چرخه تاثیر دارند. به عنوان مثال، پایداری الکتروشیمیایی پنجره پتانسیلی^۱ (ESPW) الکترولیت به طور مستقیم ولتاژ عملیاتی سلول ابرخازن را اندازه گیری می نماید، که از طریق آن هر دو دانسیته انرژی و توان تحت تاثیر قرار می گیرند. مقاومت سری یک ابرخازن با هدایت یونی الکترولیت ارتباط مستقیم دارد و تاثیر قابل توجهی بر دانسیته توان دارد. علاوه بر این، برهمکنش بین یون و حلال و برهم کنش بین الکترولیت و ماده الکتروودی می تواند بر طول عمر و تخلیه خود به خودی ابرخازن تاثیر بگذارد. در چند سال اخیر انواع مختلفی از الکترولیت ها مورد مطالعه قرار گرفته اند که در ادامه این الکترولیت ها به طور کامل مورد بحث قرار می گیرند. همانطور که در شماتیک ۲-۳ نشان داده شده است، این الکترولیت ها به طور گسترده ای به عنوان الکترولیت های مایع و الکترولیت های حالت جامد /شبه حالت جامد طبقه بندی می شوند. به طور کلی، الکترولیت های مایع را سه دسته آبی، آلی و مایعات یونی تشکیل می دهند، در حالی که الکترولیت های حالت جامد یا نیمه جامد را می توان به الکترولیت های آلی و غیر آلی تقسیم کرد. هر الکترولیت مزایا و معایب خاص خود را دارد. به عنوان مثال، الکترولیت های آبی، دارای هدایت و ظرفیت بالایی می باشند، اما ولتاژ کار آن ها توسط ولتاژ تجزیه مولکول های آب محدود می شود. اگرچه الکترولیت های آلی و مایعات یونی در ولتاژهای بالاتر دارای کارایی مناسب می باشند، اما به طور معمول دارای هدایت یونی کمتری هستند. الکترولیت های حالت جامد ممکن است از مسائل مربوط به نشت الکترولیت های مایع جلوگیری کنند، اما از هدایت کم نیز رنج می برند. برای غلبه بر معایب الکترولیت ها، تلاش های زیادی برای کشف مواد جدید الکترولیتی در راستای بهبود عملکرد کلی ابرخازن ها انجام شده است. در این زمینه، در ارتباط با توسعه مواد الکترولیتی رویکردهای مختلفی از جمله: (۱) توسعه الکترولیت های جدید با عملکرد موثر برای دستیابی به یک پنجره پتانسیلی گسترده تر، هدایت و ویسکوزیته یونی بالاتر، دامنه دمایی گسترده تر و... ۲- کشف اثرات مطلوب الکترولیت ها بر عملکرد ابرخازن ها، مانند ظرفیت، دانسیته انرژی و توان، پایداری حرارتی و فرآیند تخلیه خودبخودی. (۳) ایجاد یک درک اساسی از اثر الکترولیت بر عملکرد ابرخازن ها از طریق مدل سازی، شبیه سازی و آزمایش های پیشرفته انجام شده است.

1- electrochemically stable potential window



شکل ۲-۳ طبقه بندی الکترولیت‌های مورد استفاده در ابر خازن‌های الکتروشیمیایی

۱-۲-۳ الکترولیت‌های آبی

از نظر دانسیته انرژی، الکترولیت‌های آبی به دلیل محدود بودن پنجره پتانسیلی، استفاده بسیار پایینی در ابرخازن‌های تجاری دارند و این دلیل اصلی برای انتخاب الکترولیت‌های آلی برای ابرخازن‌های تجاری می باشد. با این حال، الکترولیت‌های آبی به طور گسترده در تحقیق و توسعه مورد بررسی قرار گرفته اند، به عنوان مثال، تقریباً ۸۰ درصد از مقالات منتشر شده از الکترولیت‌های آبی برای ابرخازن‌ها استفاده می کنند [۷]. این امر عمدتاً به دلیل ارزان بودن الکترولیت‌های آبی و همچنین در صورت عدم وجود شرایط خاص، به راحتی می توان از آنها در آزمایشگاه

استفاده کرد. به طور معمول، الکترولیت های آبی هدایت بالایی از خود نشان می دهند (به عنوان مثال، 0.8 S cm^{-1} برای اسید سولفوریک ۱ مولار در ۲۵ درجه سانتیگراد)، که حداقل یک مرتبه بزرگتر از الکترولیت های آلی و مایعات یونی است [۸]. این امر برای کاهش مقاومت سری و ترویج انتقال بهتر انرژی مفید است. به طور کلی، معیارهای انتخاب الکترولیت های آبی اساساً بر اساس اندازه کاتیون ها و آنیون های آزاد و تحرک یون ها می باشد (جدول ۲-۳)، که نه تنها بر هدایت یونی بلکه بر مقدار ظرفیت ویژه نیز تأثیر می گذارد. علاوه بر این، پایداری الکترو شیمیایی پنجره پتانسیلی و میزان خوردگی الکترولیت نیز باید در نظر گرفته شود. به طور کلی، الکترولیت های آبی را می توان به محلول های اسیدی، قلیایی و خنثی تقسیم کرد که در آنها اسید سولفوریک، پتاسیم هیدروکسید و سدیم سولفات از اصلی ترین محلول ها به حساب می آیند. همان طور که پیشتر عنوان شد، پایداری الکترو شیمیایی پنجره پتانسیلی نسبتاً محدود الکترولیت های آبی، از معیاب اصلی این الکترودها به حساب می آید که با تجزیه آب محدود می شود. به عنوان مثال، تجزیه آب و ایجاد هیدروژن در پتانسیل الکتروود منفی حدود ۰ ولت نسبت به الکتروود مرجع SHE رخ می دهد، و تجزیه آب و ایجاد اکسیژن در پتانسیل الکتروود مثبت حدود ۱.۲۳ ولت می باشد که ابرخازن حاصل یک ولتاژ سلول در حدود ۱.۲۳ ولت را دارا می باشد. رهاسازی گاز به طور بالقوه باعث پارگی سلول های ابرخازن و همچنین باعث تهدید کردن ایمنی و کاهش عملکرد آن نیز می شود. در جدول ۲-۳، عملکرد ابرخازن های معمولی مبتنی بر الکترولیت های آبی ذکر شده است.

جدول ۲-۳ اندازه یون‌های آزاد و هیدراته، و مقادیر هدایت یونی.

Ion	Bare ion size (Å)	Hydrated ion size (Å)	Ionic conductivity (S cm ² mol ⁻¹)
H ⁺	1.15	2.80	350.1
Li ⁺	0.60	3.82	38.69
Na ⁺	0.95	3.58	50.11
K ⁺	1.33	3.31	73.5
NH ₄ ⁺	1.48	3.31	73.7
Mg ²⁺	0.72	4.28	106.12
Ca ²⁺	1.00	4.12	119
Ba ²⁺	1.35	4.04	127.8
Cl ⁻	1.81	3.32	76.31
NO ₃ ⁻	2.64	3.35	71.42
SO ₄ ²⁻	2.90	3.79	160.0
OH ⁻	1.76	3.00	198
ClO ₄ ²⁻	2.92	3.38	67.3
PO ₄ ³⁻	2.23	3.39	207
CO ₃ ²⁻	2.66	3.94	138.6

همچنین در این جدول عملکرد الکترولیت‌های آبی در ابرخازن‌ها ذکر شده است. همانطور که مشخص است، بدون در نظر گرفتن ماده الکترودی، ولتاژ سلول برای الکترولیت‌های اسیدی و قلیایی در حدود ۱.۳ ولت می باشد. همچنین، بالاترین ولتاژ سلول گزارش شده برای الکترولیت‌های خنثی در حدود ۲.۲ ولت می باشد.

جدول ۳-۳ ابر خازن های مبتنی بر الکترولیت های آبی و عملکرد آن ها.

Aqueous elec- trolyte/concen- tration (M)	Electrode materials	Specific capaci- tance (F g ⁻¹)	Cell voltage (V)	Energy density (Wh kg ⁻¹)	Power density (W kg ⁻¹)	Tempera- ture (°C)
<i>Strong acid electrolyte</i>						
H ₂ SO ₄ /2	MMPGC	105 at 4 mV s ⁻¹	0.8	4	20	RT
H ₂ SO ₄ /1	AC fibers	280 at 0.5 A g ⁻¹	0.9	-	-	RT
H ₂ SO ₄ /1	GQD/3DG composite	268 at 1.25 A g ⁻¹	0.8	-	-	RT
H ₂ SO ₄ /1	Microporous carbon	~100 at 0.2 A g ⁻¹	1	~ 3.8	~100	RT
H ₂ SO ₄ /2	3D heteroatom doped car- bon fiber	204.9 at 1 A g ⁻¹	1	7.76	~100	RT
H ₂ SO ₄ /1	P-enriched carbon	220 at 1 A g ⁻¹	1.3	16.3	33	-
H ₂ SO ₄ /1	ANS-rGO	375 at 1.3 A g ⁻¹	2.0	213	1328	RT
H ₂ SO ₄ /0.5	RuO ₂ -graphene	479 at 0.25 A g ⁻¹	1.2	20.28	600	-
H ₂ SO ₄ /1	PANI-grafted rGO	1045.51 at 0.2 A g ⁻¹	0.8	8.3	60 000	-
H ₂ SO ₄ /0.5	PPy thin films	510 at 0.25 mA cm ⁻²	1	133	758	-
H ₂ SO ₄ /1	Graphene/ mPANI	749 at 0.5 A g ⁻¹	0.7	11.3	106.7	-
H ₂ SO ₄ /1	N and O containing hierar- chical porous frameworks	428.1 at 0.5 A g ⁻¹	0.8	37.4	197	-
<i>Strong alkaline electrolyte</i>						
KOH/6	3D FHPC	294 at 2 mV s ⁻¹	1	-	-	-
KOH/6	Highly porous graphene planes	303 at 0.5 A g ⁻¹	1	6.5	~50	-
KOH/6	p-CNTn/CGBs	202 at 0.325 A g ⁻¹	0.9	4.9	150	RT
KOH/2	Sub-3 nm Co ₃ O ₄ nano- films	1400 at 1 A g ⁻¹	0.47	-	-	RT
KOH/2	Porous NiCo ₂ O ₄ nanotubes	1347.6 at 1 A g ⁻¹	0.41	38.5	205	-
LiOH/1	MnO ₂ nano- flower	363 at 2 mV s ⁻¹	0.6	-	-	-

Aqueous electrolyte/concentration (M)	Electrode materials	Specific capacitance (F g ⁻¹)	Cell voltage (V)	Energy density (Wh kg ⁻¹)	Power density (W kg ⁻¹)	Temperature (°C)
<i>Neutral electrolyte</i>						
Na ₂ SO ₄ /1	3D FHPC	-	1.8	15.9	317.5	-
NaNO ₃ /1	AC	116 at 2 mV s ⁻¹	1.6	-	-	RT
Na ₂ SO ₄ /0.5	Microporous carbon	~ 60 at 0.2 A g ⁻¹	1.8	~7	~40	-
NaNO ₃ -EG/4	AC	22.3 at 2 mV s ⁻¹ (0°C)	2	14-16 (RT)	~500	0-60
Na ₂ SO ₄ /0.5	Sea weed carbon	123 at 0.2 A g ⁻¹	1.6	10.8	-	-
Na ₂ SO ₄ /0.5	AC	135 at 0.2 A g ⁻¹	1.6	~10	-	-
KCl/1	MnCl ₂ -doped PANI/SWCNT	546 at 0.5 A g ⁻¹	1.6	194.13	~550	RT
Li ₂ SO ₄ /1	AC	180 at 0.2 A g ⁻¹	2.2	-	-	-
Na ₂ SO ₄ /1	Mesoporous MnO ₂	278.8 at 1 mV s ⁻¹	1	~28.4	~70	RT
Li ₂ SO ₄ /1	Mesoporous MnO ₂	284.24 at 1 mV s ⁻¹	1	~28.8	~70	RT
K ₂ SO ₄ /0.65	Mesoporous MnO ₂	224.88 at 1 mV s ⁻¹	1	~24.1 (0.5 M K ₂ SO ₄)	~70	RT
Na ₂ SO ₃ /1	Ordered mesoporous C/Fe ₃ O ₄ NP	235 at 0.5 A g ⁻¹	1	-	-	RT
Na ₂ SO ₄ /0.5	MnO ₂ /CNF	551 at 2 mV s ⁻¹ (75°C)	0.85	-	-	0-75
Na ₂ SO ₄ /1	Hydrous RuO ₂	52.66 at 0.625 A g ⁻¹	1.6	-	500	-
Na ₂ SO ₄ /1	CNFs radially grown graphene sheets	-	1.8	-	450	-

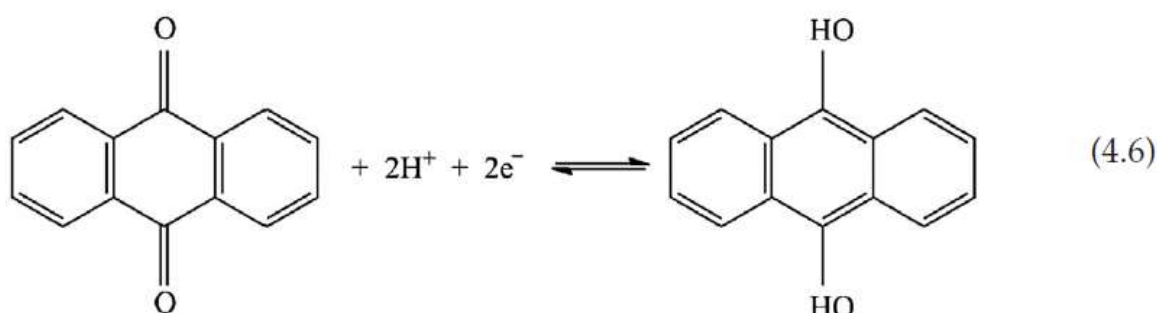
۳-۲-۱ کاربرد اسیدهای قوی در الکترولیت‌های آبی

همانطور که در جدول ۳-۳ ذکر شده است، استفاده از الکترولیت‌های اسیدی در ابرخازن‌ها دارای اهمیت بیشتری می‌باشند. در میان الکترولیت‌های اسیدی مختلف، اسید سولفوریک به عنوان یک اسید قوی و همچنین دارا بودن هدایت یونی بالا، باعث استفاده آن به عنوان الکترولیت شده است (دارای هدایت الکتریکی 0.8 S cm^{-1} برای اسید سولفوریک ۱ مولار در ۲۵ درجه سانتیگراد). از آنجا که هدایت یونی به شدت به غلظت اسید سولفوریک وابسته می‌باشد، مطالعات گسترده‌ای برای یافتن غلظت بهینه برای دستیابی به حداکثر هدایت یونی الکترولیت‌های اسید سولفوریک در دماهای خاص انجام شده است. به طور کلی، با افزایش و کاهش غلظت الکترولیت، هدایت یونی کاهش می‌یابد. از آنجا که حداکثر هدایت یونی در الکترولیت اسید سولفوریک با غلظت ۱ مولار (در ۲۵ درجه سانتیگراد) حاصل می‌شود، در بیشتر مطالعات از الکترولیت ۱ مولار اسید سولفوریک استفاده (به ویژه در ابرخازن‌های پایه کربنی) می‌شود.

بسیاری از مطالعات نشان می دهد که ظرفیت ویژه خازن های دو لایه الکتریکی در الکترولیت های اسیدی بیشتر از الکترولیت های خنثی می باشد [۹-۱۲]. همچنین، مشخص شده است که با افزایش رسانایی الکترولیت، ظرفیت ویژه نیز افزایش می یابد. دلیل این موضوع به تحرکات یونی که ارتباط نزدیکی با هدایت الکترولیت دارد بر میگردد. برای خازن های دو لایه الکتریکی در الکترولیت اسیدی قوی، مانند اسید سولفوریک، ظرفیت های ویژه گزارش شده در مقالات منتشر شده در چند سال گذشته عمدتاً در محدوده $100-300 \text{ F g}^{-1}$ است که به طور کلی بالاتر از الکترولیت های آلی می باشند. همانطور که بحث شد، خازن های دو لایه الکتریکی مبتنی بر الکترولیت اسید سولفوریک در مقایسه با ظرفیت های مبتنی بر الکترولیت های آلی، در حالی که از مواد الکترودی مشابه استفاده می کنند، ظرفیت های ویژه بالاتری دارند. این ممکن است نشان دهنده برهمکنش های مختلف ناشی از الکترولیت های مختلف با مواد الکترودی باشد.

با توجه به دانسیته انرژی پایین خازن های دو لایه الکتریکی، تلاش گسترده ای برای افزایش مقدار دانسیته انرژی در انواع دیگر ابرخازن ها، مانند شبه خازن ها انجام شده است. برای مواد الکترودی بر پایه کربن، ظرفیت ویژه در الکترولیت آبی اسید سولفوریک همچنین علاوه بر ظرفیت لایه دو گانه الکتریکی، شامل برخی از کمک های شبه خازنی نیز می باشد. این امر به واکنش های اکسیداسیون-احیاء سریع در گروه های عاملی سطحی، مانند گروه های اکسیژن بر روی کربن نسبت داده شده است. با وارد کردن هترواتم هایی مانند اکسیژن [۱۳]، نیتروژن [۱۴ و ۱۵] و فسفر یا برخی از گروه های عاملی سطح کربن (به عنوان مثال، آنتراکینون [۱۶]) می توان ظرفیت شبه خازن ها را ارتقاء داد. همچنین، ماهیت الکترولیت تأثیر زیادی بر خصوصیات شبه خازنی مواد بر پایه کربن دارد زیرا عامل دار کردن سطح در الکترولیت های مختلف رفتار متفاوتی دارد. به عنوان مثال، ویژگی های نوع کینون سطح می توانند در حضور الکترولیت های آبی اسیدی (به عنوان مثال، اسید سولفوریک) اثرات شبه خازنی را نشان دهند زیرا پروتون ها در فرآیندهای اکسایش-کاهش درگیر می شوند، همانطور که در شکل نشان داده شده است. در الکترولیت های قلیایی، این اثر به سختی مشاهده شده است. بنابراین، به نظر می رسد ایجاد گروه های عاملی مناسب بر روی مواد الکترودی پایه کربنی و همچنین استفاده از الکترولیت های مناسب، باعث بهبود عملکرد ابرخازن ها می شود. با این حال، به

دلیل تخریب مواد الکتروودی در الکترولیت‌های آبی، عمر چرخه خازن‌های کاذب معمولاً کمتر از خازن‌های لایه دوگانه الکتریکی است.



شکل ۳-۳

با این حال، عمر چرخه ای شبه خازن‌ها با توجه به تخریب مواد الکتروودی عامل دار شده در الکترولیت‌های آبی پایین‌تر از خازن‌های دو لایه الکتریکی می باشد. در مقابل، عمر چرخه ای ابرخازن‌ها در الکترولیت‌های آلی به طور قابل توجهی بیشتر از الکترولیت‌های آبی می باشد. دلیل این موضوع جداسازی بار الکترواستاتیک در الکترولیت‌های آلی می باشد [۱۷]. عامل دار کردن سطح کربن با استفاده از گروه‌های عاملی مختلف (به عنوان مثال گروه‌های فسفر)، باعث بهبود پایداری مواد الکتروودی در الکترولیت‌های آبی حتی در ولتاژهای بالاتر می شود.

برای افزایش دانسیته انرژی ابرخازن‌های مبتنی بر الکترولیت‌های آبی، سعی در تولید خازن‌های هیبریدی برای افزایش ولتاژ سلول آن‌ها شده است. همانطور که قبلاً بحث شد، هنگامی که یک ابرخازن متقارن با دو الکتروود مشابه در الکترولیت‌های آبی (به عنوان مثال، اسید سولفوریک یا پتاسیم هیدروکسید) استفاده شود، حداکثر ولتاژ سلول توسط واکنش‌های رهاسازی گاز محدود می شود. با این حال، اگر از ابرخازن‌های با پیکربندی‌های نامتقارن (مواد آند و کاتد متفاوت باشد) استفاده شود، ابرخازن‌های حاصل می توانند حتی در الکترولیت‌های آبی پنجره پتانسیل کار گسترده تری داشته باشند [۱۸]. ترکیبی از دو الکتروود مختلف در یک ابرخازن می تواند به طور مکمل در پنجره‌های پتانسیلی جداگانه کار کند و منجر به ولتاژ کار بالاتر در الکترولیت‌های آبی شود.

۳-۲-۱ الکترولیت‌های قلیایی قوی

با توجه به داده های جدول ۳-۳، می توان استنباط کرد که الکترولیت‌های قلیایی یک کلاس از الکترولیت‌های آبی می باشند که به طور گسترده در ابرخازن‌ها استفاده می شوند. برخلاف مواردی که در الکترولیت‌های اسیدی قوی وجود دارد، برخی از مواد فلزی مقرون به صرفه مانند نیکل می توانند به عنوان جمع کننده‌های فلزی ابرخازن استفاده شوند. با توجه به بررسی عملکرد مواد الکترولیتی مختلف قلیایی نظیر سدیم هیدروکسید و لیتیم هیدروکسید و پتاسیم هیدروکسید به دلیل هدایت یونی بالاتر از (بیشترین مقدار 0.6 S cm^{-1} برای محلول ۶ مولار در ۲۵ درجه سانتیگراد) به عنوان ماده الکترولیتی خوب و موثر در بیشتر موارد استفاده شده است. این الکترولیت‌های قلیایی را می توان برای خازن‌های دوگانه الکتریکی کربنی، شبه خازن ها [به عنوان مثال، Ni(OH)_2 و Co_3O_4] و ابرخازن‌های ترکیبی استفاده کرد. همچنین از این الکترولیت‌ها می توان برای خازن‌های دو لایه الکتریکی بر پایه کربن، شبه خازن-ها و ابرخازن‌های هیبریدی استفاده نمود.

در تحقیقات انجام شده، مقادیری که برای ظرفیت و دانسیته انرژی خالص خازن دوگانه الکتریکی گزارش شده است مشابه با الکترولیت اسید سولفوریک می باشد. به طور کلی، در گزارشات اعلام شده، میزان ظرفیت ویژه و دانسیته انرژی در هردو الکترولیت آبی پتاسیم هیدروکسید و اسید سولفوریک مشابه یکدیگر می باشند. علاوه بر تلاش برای استفاده از الکترولیت های اسیدی قوی برای ابرخازن‌ها، تلاش قابل توجهی نیز برای بهبود دانسیته انرژی ابرخازن‌ها با استفاده از الکترولیت‌های قلیایی از طریق افزایش ظرفیت و یا گسترش پنجره ولتاژ انجام شده است. این تحولات را می توان به طور خلاصه به شرح زیر عنوان کرد: (۱) افزایش ظرفیت مواد الکتروودی بر پایه کربن از طریق معرفی یک شبه خازن جدید (۲) توسعه دادن به مواد شبه خازنی با ظرفیت ویژه بالا (۳) اکتشاف مواد کامپوزیتی که مواد پایه کربنی و شبه خازن‌ها را ترکیب می کند. و (۴) افزایش پنجره ولتاژ کار الکترولیت‌های قلیایی از طریق طراحی ابرخازن‌های نامتقارن.

همانطور که گفته شد، ظرفیت مواد الکتروودی بر پایه کربن از گروه‌های عاملی سطح کربن حاصل می شود، که مربوط به برهم کنش‌های فارادیک بین یون‌ها در الکترولیت و گروه‌های عاملی سطح کربن می باشند. در این راستا،

مطالعات نشان داد که الکترولیت پتاسیم هیدروکسید برای مواد الکترودی کربن اصلاح شده با گروه‌های عاملی نیتروژن مفید است و نشان می‌دهد که ظرفیت شبه خازنی به شدت به ماهیت الکترولیت‌ها وابسته است (به عنوان مثال، نوع و pH [۲۰ و ۲۱]). وانگ و همکاران [۲۱] گزارش دادند که همزمان با اصلاح کردن سطح کربن‌های متخلخل با فسفر و نیتروژن می‌توان ظرفیت ویژه بالاتر، پنجره پتانسیل گسترده‌تر و ثبات بیشتر در مقایسه با مواد کربنی اصلاح نشده، و در نتیجه بهبود عملکرد ابرخازن‌ها را ایجاد کرد. همچنین ثابت شده است که برهم کنش بین یون‌ها در الکترولیت‌ها و مواد الکترودی نقش مهمی در رفتار شبه خازنی این مواد دارد.

با توجه به مطالعات انجام شده، برای بهبود دانسیته انرژی، مجموعه‌ای از سیستم‌های نامتقارن مبتنی بر الکترولیت‌های قلیایی با پنجره‌های پتانسیلی گسترده ساخته شده است. به طور کلی، برای ابرخازن‌های نامتقارن، ساختار الکترودهای مثبت با الکترودهای منفی متفاوت می‌باشد. الکترودهای مثبت یک نوع از باتری می‌باشد که در آن بار از طریق واکنش‌های فارادیک ذخیره می‌شود و الکترودهای منفی یک کربن است که در آن، شارژ در درجه اول توسط خازن‌های دو لایه الکتريکی ذخیره می‌شود. ولتاژهای سلولی این ابرخازن‌های نامتقارن به طور موثر در الکترولیت پتاسیم هیدروکسید افزایش می‌یابد.

۳-۱-۲-۳ الکترولیت‌های خنثی

علاوه بر الکترولیت‌های اسیدی و قلیایی، الکترولیت‌های خنثی نیز به طور گسترده‌ای برای ابرخازن‌ها مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند، که در جدول ۳-۳ مشاهده می‌شود. دلیل استفاده از این الکترولیت‌ها، دلایلی نظیر پنجره‌های پتانسیلی بزرگتر، خوردگی کمتر و ایمنی بیشتر می‌باشد. نمک‌های رسانای معمول در الکترولیت‌های خنثی شامل یون‌های Li^+ (به عنوان مثال $LiCl$ ، Li_2SO_4 و $LiClO_4$)، Na^+ (به عنوان مثال $NaCl$)، Na_2SO_4 و $NaNO_3$)، K^+ (به عنوان مثال KCl ، K_2SO_4 و KNO_3) و نمک‌های Mg^{2+} (به عنوان مثال $MgSO_4$) می‌باشد. این الکترولیت‌های خنثی بیشتر در شبه خازن‌ها و ابرخازن‌های ترکیبی استفاده می‌شوند اگرچه در برخی مطالعات از آن‌ها در خازن‌های دولایه الکتريکی نیز استفاده شده است.

مطالعات نشان می دهد که ظرفیت های ویژه خازن های دو لایه الکتریکی با الکترولیت خنثی کمتر از الکترولیت اسید سولفوریک یا الکترولیت پتاسیم هیدروکسید می باشد. با توجه به رسانایی یونی پایین تر، مقاومت سری معادل ابرخازن های ساخته شده از الکترولیت های خنثی به طور کلی کمتر از ابرخازن هایی می باشد که از الکترولیت های اسید سولفوریک یا پتاسیم هیدروکسید استفاده می کنند. با این حال، ابرخازن های بر پایه کربن با الکترولیت های خنثی می توانند ولتاژهای عملیاتی بیشتری را به دلیل افزایش پنجره پتانسیل پایدار الکترولیت در مقایسه با الکترولیت های آبی اسیدی و قلیایی ارائه دهند. از آنجا که یک الکترولیت خنثی در مقایسه با الکترولیت های اسیدی و قلیایی غلظت H^+ و OH^- کمتری دارد، می توان انتظار پتانسیل بالقوه بالاتری را برای واکنش های تشکیل هیدروژن و اکسیژن داشت که نشان دهنده افزایش پنجره های پتانسیل پایدار الکترولیت است. ابرخازن های مبتنی بر ماده فعال کربنی که از الکترولیت های خنثی استفاده می کنند، از نظر زیست محیطی جزو امیدوار کننده ترین کاندیداها محسوب می شوند.

۲-۲-۳ الکترولیت های آلی

اگرچه مطالعات گسترده ای بر روی الکترولیت های آبی مبتنی بر ابرخازن ها در تحقیقات دانشگاهی در حال انجام می باشد، اما ابرخازن های مبتنی بر الکترولیت های آلی به دلیل عملکرد بالقوه پنجره پتانسیلی آنها که معمولاً در محدوده ۲.۵-۲.۸ ولت می باشد، در حال حاضر در بازار تجاری کاربرد زیادی دارند. افزایش عملکرد ولتاژ سلول می تواند بهبود قابل توجهی در دانسیته انرژی و توان ایجاد کند. علاوه بر این، استفاده از الکترولیت های آلی امکان استفاده از مواد ارزان تر (به عنوان مثال آلومینیوم) را برای جمع کننده های جریان فراهم می کند. الکترولیت های آلی معمول برای خازن های دو لایه الکتریکی تجاری از نمک های رسانای آلی [به عنوان مثال، تترا آتیل آمونیوم تترا فلوروبورات ($TEABF_4$) محلول در حلال استونیتریل یا پلی کربنات] تشکیل شده است. با این حال، موارد دیگری نیز وجود دارد که باید هنگام استفاده از الکترولیت های آلی برای ابرخازن ها مورد توجه قرار گیرند. در مقایسه ابرخازن های مبتنی بر الکترولیت های آبی، ابرخازن های مبتنی بر الکترولیت های آلی معمولاً دارای هزینه بالاتر، ظرفیت ویژه کمتر، رسانایی پایین تر و نگرانی های ایمنی مربوط به اشتعال پذیری، نوسانات و سمیت بالاتر می باشند.

علاوه بر این، الکترولیت‌های آلی به فرآیندهای تصفیه و مونتاژ پیچیده در یک محیط کاملاً کنترل شده برای از بین بردن هرگونه ناخالصی باقیمانده مانند آب که می‌تواند منجر به تخریب عملکرد و مسائل جدی مانند از بین رفتن خود به خودی شارژ شود نیاز دارد.

ترکیب عمومی، خصوصیات و عملکرد ابرخازن‌ها در الکترولیت‌های آلی

الکترولیت‌های آلی برای ابرخازن‌ها به طور معمول شامل هدایت نمک‌های محلول در حلال‌های آلی می‌باشد. در جدول ۳-۴ برخی نمک‌ها و حلال‌های متداول برای الکترولیت‌های آلی همراه با اختصارات آن‌ها برای درک راحت ارائه شده است. ماهیت نمک‌ها و حلال‌ها، مانند اندازه یون، اثر متقابل یون حلال، هدایت، گرانش و پنجره‌های پتانسیلی پایدار الکترولیت‌ها، تأثیرات عمیقی بر عملکرد ابرخازن‌های مبتنی بر الکترولیت‌های آلی دارد که در ادامه در مورد این موارد بحث خواهد شد. در این زمینه، بیشتر مطالعات مربوط به الکترولیت‌های آلی بر خازن‌های دو لایه الکتریکی متمرکز شده است. در سال‌های اخیر، با پیشرفت در زمینه تولید مواد الکتروودی و الکترولیت‌های جدید، تحقیقات در مورد الکترولیت‌های آلی برای شبه خازن‌ها و ابرخازن‌های هیبریدی نیز مورد توجه زیادی قرار گرفته است.

جدول ۳-۴ ابر خازن‌های مبتنی بر الکترولیت‌های آلی و عملکرد آن‌ها

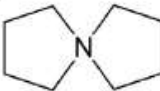
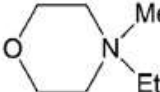
Electrolyte/concentration (M)	Electrode materials	Specific capacitance (F g ⁻¹)	Cell voltage (V)	Energy density (Wh kg ⁻¹)	Power density (W kg ⁻¹)	Temperature (°C)
<i>Carbon-based symmetric ESs</i>						
1 M TEABF ₄ /ACN	Highly porous interconnected C nanosheets	-120-150 at 1 mV s ⁻¹	2.7	25	25,000-27,000	-
1 M TEABF ₄ /PC	Graphene-CNT composites	110 at 1 A g ⁻¹	3	34.3	400	-
1 M TEABF ₄ /HFIP	AC	110 at 1 mV s ⁻¹	-	-	-	-
0.7 M TEABF ₄ /ADN	AC	25 at 20 mV s ⁻¹	3.75	-28	-	RT
1.6 M TEA-ODFB/PC	AC	21.4 at 1 A g ⁻¹	2.5	-28 (20°C)	-1000	-40 to 60
1 M TEMABF ₄ /(PC-PS 95:5)	Microporous TiC-CDC	100 at 10 mV s ⁻¹ (60°C)	2.7	-25-27	-1000	-45 to 60
1 M SBPBF ₄ /ACN	Carbon (from Batscap)	109	2.3	-	-	-30 to 60
1.5 M SBPBF ₄ /PC	AC	122 at 0.1 A g ⁻¹	3.5	52	-	RT
1 M LiPF ₆ /(EC-DEC 1:1)	Heteroatom doped porous carbon flakes	126 at 1 A g ⁻¹	3	29	2243	RT
1 M NaPF ₆ /(EC-DMC-PC-EA 1:1:1:0.5)	Microporous carbide-derived carbon	120 at 1 mV s ⁻¹	3.4	-40	-90	-40 to 60
<i>Pseudocapacitive electrode material-based symmetric ESs</i>						
1 M LiPF ₆ /(EC-DEC 1:1)	Nanoporous Co ₃ O ₄ -graphene composites	424.2 at 1 A g ⁻¹	-	-	-	RT
1 M LiClO ₄ /PC	MoO ₃ nanosheets	540 at 0.1 mV s ⁻¹	-	-	-	-
0.5 M Bu ₄ N-BF ₄ /ACN	Heterostructured poly(3,6-dithien-2-yl-9H-carbazol-9-yl acetic acid)/TiO ₂ nanoparticles	462.88 at 2.5 mA cm ⁻²	1.2	89.98	-	RT
0.5 M LiClO ₄ /PC	PANI/graphite	-420 at 50 mV s ⁻¹	1	-	-	RT

Electrolyte/concentration (M)	Electrode materials	Specific capacitance (F g ⁻¹)	Cell voltage (V)	Energy density (Wh kg ⁻¹)	Power density (W kg ⁻¹)	Temperature (°C)
<i>Asymmetric ESs</i>						
1 M SBPBF ₄ /PC	Non-porous activated mesophase C microbeads//AC	-	3.5	-47	-100	-
1.5 M TEM-ABF ₄ /PC	Non-porous activated mesophase C microbeads//graphitized C	-	4	-60	-30	RT
1 M LiPF ₆ /EC-DMC (1:1)	Commercial AC (MSP-20)//mesoporous Nb ₂ O ₅ -C nano-composite	-	3.5	74	-100	-
1 M LiPF ₆ /EC-DEC-DMC (1:1:1)	Fe ₃ O ₄ -graphene	-	3	147	150	RT
1 M LiPF ₆ /EC-DMC (1:1)	Porous graphitic carbon//Li-Ti ₂ O ₁₂	-	3	-55	-110	-
1 M LiTFSI/ACN	MnO ₂ nanorods-rGO//V ₂ O ₅ NWs-rGO	36.9	2	15.4	436.5	RT

همانطور که در جدول ۳-۴ مشخص است، برای ابرخازن‌های بر پایه کربن، ظرفیت‌های ویژه به دست آمده در الکترولیت‌های آلی به طور معمول کمتر از الکترولیت‌های آبی است. به طور کلی، الکترولیت‌های آلی دارای اندازه یون‌های حل شده بزرگتر و ثابت‌های دی‌الکتریک کمتری می‌باشند، که منجر به کاهش مقادیر ظرفیت خازن دو لایه الکتريکی می‌شود. علاوه بر این، سهم ظرفیت شبه خازنی مواد الکتروودی مبتنی بر کربن در الکترولیت‌های آلی، مانند TEABF₄ / Ceric ammonium nitrate (CAN)، کم یا قابل چشم‌پوشی می‌باشد. با در نظر گرفتن ماهیت ویژگی‌های سطح کربن این مسئله را می‌توان درک کرد. به عنوان مثال، سهم شبه خازنی کربن‌های اصلاح شده به مشارکت پروتون نیاز دارد، اما این امر در الکترولیت‌های آلی آپروتیک مطلوب نیست، بنابراین منجر به ظرفیت ویژه پایین می‌شود. همانطور که قبلاً ذکر شد، ظرفیت ویژه خازن‌های دو لایه الکتريکی نه تنها به سطح ویژه بلکه به اندازه منافذ و توزیع اندازه منافذ مواد کربنی هم بستگی دارد. در دسترس بودن منافذ با خصوصیات یک الکترولیت آلی، از جمله اندازه گونه‌های کاتیون و آنیون و برهمکنش‌های یون حلال ارتباط نزدیک دارد. وجود منافذ با اندازه

ذرات بسیار کوچک در یک ماده کربنی ممکن است سطح ویژه را افزایش دهد، اما همچنین می تواند دسترسی یون های الکترولیت را محدود کند. به خصوص یون های آلی بزرگتر نمی توانند به راحتی به منافذ کوچک دسترسی پیدا کنند و در نتیجه بر روی ظرفیت ویژه تأثیر منفی می گذارند. بنابراین تطابق اندازه منافذ مواد کربنی با اندازه یون های الکترولیت از مهم ترین عوامل برای به دست آوردن حداکثر ظرفیت ویژه می باشد. در این راستا، تلاش های قابل توجهی برای درک رابطه بین اندازه منافذ و اندازه یون و رفتار خازنی کربن ها با توزیع های مختلف اندازه منافذ اختصاص داده شده است و سپس مطابقت بین اندازه منافذ و اندازه یون الکترولیت بهینه شده است. علاوه بر این، هر دو اندازه یون های حلال پوشی شده و یون های آزاد (تخلیه شده) نیز باید در نظر گرفته شوند. علاوه بر ظرفیت ویژه، سایر خصوصیات مانند مقاومت سری معادل، میزان شارژ / دشارژ و دانسیته توان هنگام بهینه سازی ساختارهای منافذ و طراحی الکترولیت ها، نیز باید در نظر گرفته شوند. در جدول ۳-۵ الکترولیت های آلی مورد استفاده و ساختار شیمیایی و خواص فیزیکی - شیمیایی آن ها را ارائه نموده است.

جدول ۳-۵ الکترولیت های آلی مورد استفاده در الکترولیت ها و ساختار شیمیایی و خواص فیزیکی - شیمیایی

Electrolyte	σ (mS cm ⁻¹)	$E_{red}/V, SCE$	$E_{ox}/V, SCE$
 BF ₄	10.94	-3.00	3.60
 BF ₄	9.67	-3.00	3.60
 BF ₄	8.78	-3.00	3.60

همانطور که توسط جیانگ و همکاران بحث شد، مدل سازی نظری و شبیه سازی لایه دوگانه الکتریکی در الکترولیت های آلی مورد توجه بیشتری قرار گرفته است، که ممکن است راهنمای مفیدی برای طراحی خازن های دو لایه الکتریکی کربنی باشد. این رویکردهای نظری با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی^۱، محاسبات تئوری

1- Molecular dynamic

تابعی تراکم^۱ و شبیه سازی مونت کارلو^۲، بینشی در مورد حل شدن یونها در حلالهای آلی [۲۲]، ساختار و ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی، اثر اندازه منافذ کربن [۲۳] و مورفولوژی آنها [۲۴] اطلاعات دقیقی را در اختیار ما قرار می دهد. در این راستا، روشهای مختلف آنالیز ساختاری، مانند طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ای (NMR)، میکرو تعادل بلور کوارتز (QCM)، طیف سنجی درجا رامان و پراکندگی نوترون با زاویه کوچک (SANS) نیز برای آنالیز عملکرد استفاده شده است. با کمک این روشهای تحلیلی، درک اساسی از پویایی یون در طی فرآیند شارژ و تخلیه شارژ، ساختارهای یونی الکترولیت/ الکتروود، جذب مجدد یون و اثر اندازه منافذ صورت گرفته است. پنجره پتانسیل الکترولیت آلی یک ویژگی نسبتاً مهم است که عملکرد ولتاژ سلول ابرخازن و متعاقباً چگالی انرژی و توان را تعیین می کند. پنجره پتانسیلی را می توان از طریق روشهای تجربی [۲۵] و نظری [۲۶]، بدست آورد. لازم به ذکر است که برای تحقیقات بنیادی، اندازه گیریهای آزمایشی برای تعیین پنجره پتانسیل به طور معمول بر روی الکتروود پلاتین یا الکتروود کربن شیشه ای انجام می شود که کاملاً متفاوت از الکتروودهای واقعی (به عنوان مثال، کربنهای متخلخل) در خازنهای دولایه الکتریکی کربنی هستند. پنجره های ولتاژ خازنهای دولایه الکتریکی کربنی بدست آمده معمولاً کمتر از آنهایی هستند که روی الکتروود پلاتین یا الکتروود کربن شیشه ای بدست می آیند. تخریب الکترولیت های آلی مربوط به خازنهای دولایه الکتریکی کربنی نیز موارد مهمی هستند که باید مورد توجه قرار گیرند. تخریب الکترولیت ها عمدتاً به دلایل زیر می باشد: (۱) ولتاژ سلول با محدوده گسترده می تواند اکسیداسیون مواد الکتروودی را تسریع کند. هنگامی که ولتاژ سلول بالاتر از مقادیر معمول ۲.۵-۲.۸ ولت، (مثلاً بالاتر از ۳ ولت باشد) ممکن است اکسیداسیون مواد الکتروود رخ دهد. این می تواند منجر به ایجاد گاز به دلیل تجزیه الکترولیت و اکسیداسیون الکتروشیمیایی کربن شود. (۲) برهمکنش یون الکترولیت [۲۸] یا واکنش الکتروشیمیایی الکترولیت های آلی [۲۹] نیز می تواند باعث تخریب عملکرد ابرخازن شود و (۳) شرایط کار سخت (به عنوان مثال، دمای کار بالا و ولتاژ کار) ممکن است باعث تخریب عملکرد ابرخازن شود. بنابراین، درک مکانیسم های تخریب برای توسعه ابرخازن ها با پنجره های ولتاژ گسترده تر مفید خواهد بود.

2- Density functional theory

3- Monte Carlo

علاوه بر خازن‌های دولایه الکتریکی کربنی، از الکترولیت‌های آلی برای شبه خازن‌ها با رفتار شبه خازنی مانند اکسیدهای فلزی و مواد کامپوزیتی نیز استفاده می‌شود که در جدول ۳-۴ دیده می‌شود. برای تسهیل برهمکنش/ جای گیری یون، بیشتر الکترولیت‌های آلی مورد استفاده برای شبه خازن‌ها به دلیل کوچکتر بودن اندازه بار یون حاوی یون‌های لیتیم هستند. همانطور که گزارش شده است، LiClO_4 [۳۰] و LiPF_6 [۳۱] نمک‌های معمولی مورد استفاده در این الکترولیت‌های آلی بودند. حلال‌های آلی معمولی مورد استفاده در تحقیقات پروپیلن کربنات (PC)، استونیتریل (AC) یا مخلوطی از حلال‌های مختلف مانند اتیل کربنات/ دی اتیل کربنات، اتیلن کربنات/ دی متیل کربنات، اتیلن کربنات/ اتیل متیل کربنات، اتیلن کربنات- دی متیل کربنات- اتیل متیل کربنات و اتیل کربنات- دی متیل کربنات- دی اتیل کربنات بودند.

به منظور افزایش دانسیته انرژی، از ابرخازن‌های نامتقارن با الکترولیت‌های آلی استفاده می‌شود. از مطالعات مهم در مورد ابرخازن‌های نامتقارن با الکترولیت‌های آلی می‌توان به بررسی‌های آقای آماتوچی و همکاران اشاره کرد: [۳۲] که در آن مقداری ابرخازن نامتقارن مبتنی بر الکترولیت آلی، مانند (گرافیت // کربن فعال)، (TiO_2 // کربن)، (V_2O_5 // کربن)، ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // کربن) و (کربن // پلیمر هادی) ساخته شده‌اند. با توجه به ولتاژهای عملیاتی بزرگتر (به طور کلی ۳-۴ ولت) به دست آمده در الکترولیت‌های آلی، این ابرخازن‌های نامتقارن قادر به ارائه دانسیته انرژی بسیار بالاتری که در حدود 30 w/kg از ابرخازن‌های نامتقارن پایه آبی متناظر بیشتر می‌باشد.

۳-۲-۱-۲-۳ حلال‌های آلی

حلال جز بسیار مهمی از الکترولیت‌ها در ابرخازن‌ها به حساب می‌آید که در دستیابی به عملکرد بالا نقشی اساسی دارد. برای یک حلال آلی ایده آل، باید چندین معیار از جمله توانایی حلالیت خوب برای یک نمک رسانا، پنجره پتانسیلی بالا، گرانش کم در محدوده دمای کار و همچنین ایمنی (به عنوان مثال، غیر قابل اشتعال و غیر سمی بودن) را برآورده کند.

الزامات اصلی برای محلول‌های غیر آبی مناسب:

۱- پنجره ولتاژ مناسب از پایداری الکتروشیمیایی (به عنوان مثال، ولتاژ تجزیه محلول مورد نظر)، که باید کمی بزرگتر از محدوده عملیاتی مورد نظر دستگاه خازن باشد تا مشکلات ناشی از بار اضافی را به حداقل برساند. همچنین، علاوه بر دامنه کلی ولتاژ عملیاتی، محدودیت های پتانسیل مثبت (آندی) و منفی (کاتدی) پایداری محلول نسبت به برخی از پتانسیل های الکتروود مرجع در همان محلول است.

۲- حداقل ویسکوزیته حلال (یا محلول) به منظور به حداکثر رساندن حرکات یونی و هدایت.

۳- حداکثر حلالیت نمک املاح برای به حداکثر رساندن هدایت.

۴- حداقل ایجاد زوج یون ها در غلظت نمک املاح، برای به حداکثر رساندن هدایت.

۵- قدرت مطلوب دی الکتریک برای به حداکثر رساندن حلالیت نمک و به حداقل رساندن ایجاد زوج یون. این نیاز همچنین حلالیت یونهای نمک محلول را اندازه گیری می کند.

عوامل دیگر شامل شعاع یونی نمک املاح و مقدار بارهای آنها است که اغلب، نقاط قوت حلالیت و جفت شدن یون یا درجات تفکیک نمک محلول را تعیین می کند.

خلاصه ای از خصوصیات گفته شده در جدول ۳-۶ آورده شده است.

جدول ۳-۶ خلاصه عوامل تعیین کننده خصوصیات محلول الکترولیت

Ion/salt properties	Solvent/solution properties
Ionic radius	Dielectric permittivity of the solvent
Ionic charge	Donicity or electron acceptor numbers
Ionic solvation energy	Solvent viscosity
Ion pairing	Solvent dielectric relaxation times
Solubility of the solute salt	Mixture properties of solvents
	Melting point of solvent or solution
	Temperature coefficients of viscosity and dielectric permittivity
Temperature coefficients of ion pairing and solubility	Solvent vapor pressure, as a function of temperature
Thermodynamics of the solvent	Electrochemical stability range
	Liquid phase temperature range (difference between boiling and freezing points)

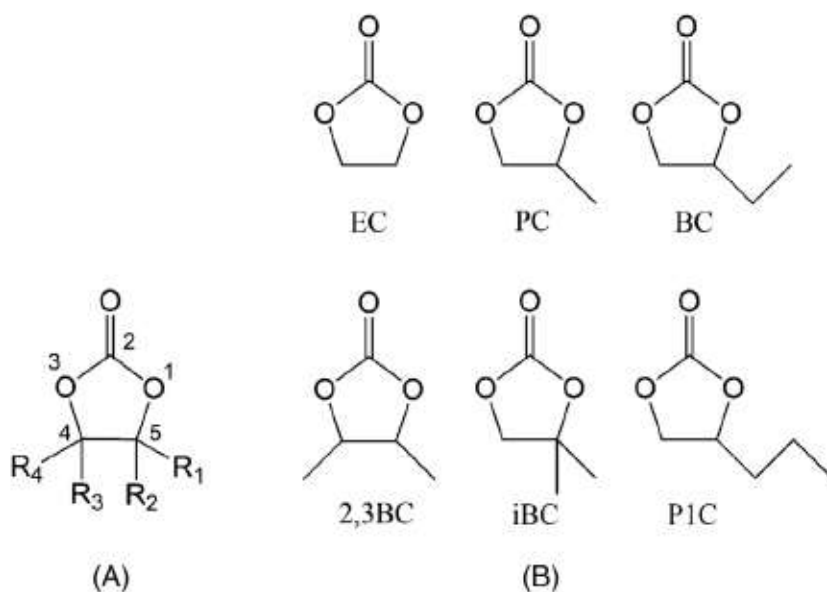
همه این عوامل در تعیین دو مقدار اصلی که هدایت خاص را در غلظت معین تعیین می کنند دخیل هستند ، یعنی: (۱) تحرک یون های جدا شده و (۲) غلظت حامل های بار آزاد ، کاتیونها و آنیونها در غلظت تجربی نمک. عامل

دیگری که بهینه سازی خصوصیات محلول را برای خازن های الکتروشیمیایی تعیین می کند، ضریب دما برای هدایت خاص می باشد.

همانطور که قبلاً عنوان شد، استونیتریل (ACN) و پروپیلن کربنات (PC) به عنوان حلال آلی، بیشترین استفاده را در خازن های دولایه الکتریکی کربنی دارا می باشند. در مقایسه با پروپیلن کربنات، استونیتریل دارای گرانیوی کم، نقطه ذوب پایین تر و ثابت دی الکتریک بالاتر است. به طور معمول، الکترولیت های مبتنی بر استونیتریل در مقایسه با الکترولیت های مبتنی بر پروپیلن کربنات، رسانایی بالاتری دارند، که حتی در دماهای پایین نیز می توانند مقاومت سری معادل پایین تر و قدرت عملکرد بالاتر خازن های دولایه الکتریکی کربنی حاصل را ایجاد کنند. با این حال می توان از نقطه اشتعال کم و سمیت استونیتریل به عنوان دو اشکال عمده نام برد. به همین دلیل، استفاده استونیتریل در ابرخازن ها به دلیل سمیت زیاد، در ژاپن ممنوع می باشد. همانطور که گفته شد، پروپیلن کربنات دارای نقطه اشتعال بالاتر و ایمنی بالاتر نسبت به استونیتریل می باشد که همین موارد باعث شده تا علاقه برای کار کردن با پروپیلن کربنات به عنوان الکترولیت افزایش یابد. بعلاوه، همانطور که قبلاً بحث شد، ولتاژهای عملکردی سلول خازن های دولایه الکتریکی کربنی مبتنی بر استونیتریل و پروپیلن کربنات به ۲.۵-۲.۸ ولت محدود شده و افزایش بیشتر ولتاژهای کاری و در نتیجه افزایش دانسیته انرژی بسیار مطلوب خواهد بود. در این موضوع، تلاش های گسترده ای برای تولید الکترولیت های آلی دیگر برای خازن های دولایه الکتریکی کربنی با عملکرد بالا در دهه گذشته اختصاص یافته است.

در مورد حلال آلی منفرد، چندین مطالعه بر روی (g- بوتیرویل استون) GBL و عملکرد الکترولیت مرتبط با آن در ابرخازن ها انجام شده است. به عنوان مثال گزارش شده است که الکترولیت مبتنی بر GBL از ثبات اکسیداسیون بالاتری نسبت به الکترولیت مبتنی بر پروپیلن کربنات برخوردار می باشد (هر دو با ۰.۶۵ مولار TEABF₄). همچنین مشاهده شد که گرانیوی و هدایت یونی پایین تر الکترولیت مبتنی بر GBL می تواند منجر به قدرت عملکرد پایین تری در مقایسه با الکترولیت مبتنی بر استونیتریل شود. بر اساس این مطالعه، بوتیلن کربنات (BC) ثبات اکسیداسیون بهتری نسبت به پروپیلن کربنات از خود نشان داد، چیا و همکاران فرض کردند که جانشین

آلکیل در موقعیت چهارم و یا پنجم بر روی حلقه های ۵ عضوی کربنات ها (شکل ۳-۴) ممکن است قادر به افزایش مقاومت در برابر اکسید شدن باشد [۳۳].



شکل ۳-۴ ساختار کربناتهای حلقوی (A) و کربناتهای حلقوی (B)

همچنین گزارش شد که جایگزینی پیوندهای C-H توسط C-F در مولکول حلال به طور قابل توجهی منجر به ثبات شیمیایی و الکتروشیمیایی بالاتر می شود. به عنوان مثال، یک حلال بسیار فلوئوره شده، یعنی یک ۱،۱،۱،۳،۳،۳-هگزا فلوئورو پروپان ۲-ال غیر قابل اشتعال (HFIP) که توسط فرانک و همکاران مطالعه شد [۳۴] نشان دارد که به دلیل پایداری بیشتر الکتروشیمیایی، الکترولیت مبتنی بر HFIP برای الکترودهای کربن فعال تقریباً ۲ ولت پایدار باشد، در حالی که الکترولیت مبتنی بر استونیتریل در ولتاژ پایین تر از ۱.۴ ولت کاملاً تخریب شده بود. با این حال، HFIP دارای یک محدوده حالت مایع کوچک از ۳-۵۹ درجه سانتیگراد می باشد که باریک تر از استونیتریل و پروپیلن کربنات است، بنابراین کاربرد آن را در یک محدوده دمایی گسترده تر محدود می کند. سوزوکی و همکاران [۳۵] فلوئوراستونیتریل (FAN) را به عنوان یک حلال جایگزین برای خازن های دولایه الکتريکی استفاده نمودند. هدایت یونی یک الکترولیت ۱ مولار TEABF₄ / FAN کمتر از محلول ۱ مولار TEABF₄ / ACN می باشد، در حالی که بسیار بالاتر از محلول ۱ مولار TEABF₄ / PC می باشد. الزامات برای افزایش بیشتر عملکرد ولتاژ EDLC های مبتنی بر الکترولیت، باعث توسعه سایر سیستم های حلال های

جدید مانند حلال های سولفونات ها شده است. به عنوان مثال، گزارش شده است که الکترولیت های مبتنی بر سولفولان (SL) - و دی متیل سولفید (DMS) عملکرد ولتاژ بالاتری نسبت به الکترولیت های پایه کربنات دارند. با این حال، به دلیل نقطه ذوب و گرانیوی حلال های سولفولان (۲۸.۵ درجه سانتی گراد در مقایسه با پروپیلن کربنات (۴۹ درجه سانتیگراد) و استونیتریل (45 درجه سانتیگراد))، کاربرد عملی آنها محدود می شود. در تلاش برای کاهش نقطه ذوب و گرانیوی الکترولیت های مبتنی بر سولفولان، چیا و همکاران. [۳۶] هشت نوع مختلف سولفون خطی با وزن مولکولی نسبتاً کم را کشف کردند. آن ها دریافتند که با تغییر ساختار مولکولی SL حلقوی به یک ساختار خطی، می توان نقطه ذوب و ویسکوزیته را به طور قابل توجهی کاهش داد. EDLC ها با SBPBF4 / اتیل ایزوپروپیل سولفون (EiPS) عملکرد ولتاژ بالاتری (۳.۳-۳.۷ ولت) را نشان دادند که منجر به افزایش حدود ۲ برابری تراکم انرژی ویژه در مقایسه با الکترولیت های مبتنی بر پروپیلن کربنات می شود. برای رفع محدودیت الکترولیت های مبتنی بر استونیتریل، مانند نقطه اشتعال کم و پایداری الکتروشیمیایی نسبتاً کم، آدیپونیتریل (ADN) نیز به عنوان یک حلال احتمالی برای EDLC ها مورد بررسی قرار گرفت. برانت و همکاران [۳۷] از TEABF4 / ADN (۰.۷ مولار) به عنوان الکترولیت برای EDLC ها استفاده کردند. به دلیل گستره بزرگ پنجره پتانسیل بالغ بر ۳.۷۵ ولت برای EDLC های مبتنی بر ADN بدست آمد. با این حال، محدودیت حلالیت کم نمک های معمول رسانی، مانند TEABF4 در حلال ADN منجر به هدایت یونی کمتری نسبت به الکترولیت های مبتنی بر استونیتریل شده است. همانطور که از این بحث استنباط می شود، تاکنون هیچ حلال ایده آلی وجود نداشته که بتواند از نظر ویسکوزیته، رسانایی، پایداری حرارتی و همچنین عملکرد کلی ابرخازن، جایگزین حلال های تجاری مورد استفاده (به عنوان مثال استونیتریل) شود.

حلال های مخلوط برای الکترولیت ها

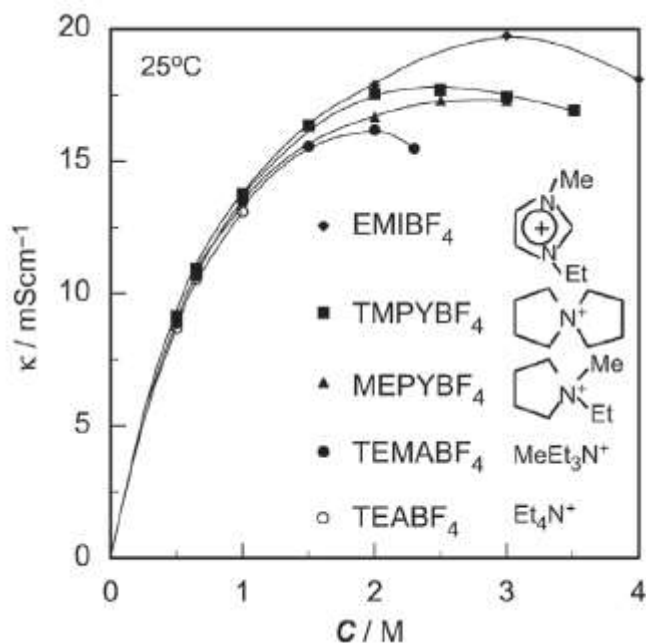
همانطور که گفته شد، گرچه پروپیلن کربنات به عنوان یک گزینه امیدوار کننده نسبت به استونیتریل در نظر گرفته شده است، اما در مقایسه با الکترولیت های مبتنی بر استونیتریل از هدایت، گرانیوی و ثبات حرارتی ضعیف تری برخوردار می باشد. اخیراً تعدادی از مطالعات بر روی تولید مخلوط حلال مبتنی بر پروپیلن کربنات، برای بهبود

عملکرد ویسکوزیته و هدایت یونی، مانند تری متیلن کربنات، اتیلن کربنات و فلوئورو اتیلن کربنات متمرکز شده اند. در مطالعات انجام شده، کربنات ها و سولفیت ها به عنوان مواد افزودنی و یا حلال کمکی در جفت شدن حلال های بر پایه پروپیلن کربنات مورد استفاده قرار گرفته اند. افزودن دی اتیل استیل بسترول یا پلی استایرن به حلال پروپیلن کربنات می تواند به طور محسوسی هم ویسکوزیته و هم هدایت الکترولیت ها را تغییر دهد و بر ظرفیت، ثابت بودن زمان و چگالی انرژی یا توان ابرخازن های به دست آمده تأثیر مثبت بگذارد.

تأثیر هدایت نمک بر عملکرد ابرخازن ها

نمک رسانای محلول در یک حلال آلی، برای تشکیل یک الکترولیت آلی می تواند حامل های بار (به عنوان مثال، کاتیون ها و آنیون ها) را برای عملکرد ابرخازن ها فراهم کند. در این راستا، غلظت و تحرک یون باید نقش مهمی در هدایت یونی الکترولیت داشته باشد. نمک های رسانا نیز تأثیر عمیقی بر پنجره پتانسیلی، پایداری حرارتی الکترولیت های آلی و همچنین ظرفیت ابرخازن دارند. هنگام انتخاب یا تولید نمک های مناسب برای حلال های خاص، عوامل مختلفی از جمله حلالیت، هدایت، پایداری، ایمنی و هزینه باید در نظر گرفته شود. با توجه به خواص و عملکرد خوب تترا اتیل آمونیوم تترا فلوروبورات، در حال حاضر این نمک به طور گسترده ای در ابرخازن های تجاری استفاده می شود. علاوه بر $TEABF_4$ ، بسیاری از نمک های دیگر نیز با هدف بهبود بیشتر یک یا چند ویژگی از الکترولیت ها مورد مطالعه یا توسعه قرار گرفته اند: (۱) حلالیت (۲) هدایت (۳) پایداری و (۴) عملکرد دما. در مورد حلالیت، غلظت یون (غلظت نمک) در الکترولیت نه تنها بر هدایت یونی تأثیر می گذارد بلکه بر حداکثر چگالی انرژی قابل دستیابی به ابرخازن های مرتبط با آن نیز تأثیر می گذارد. شکل ۴.۱۰ مثالی را نشان می دهد که مقادیر بهینه غلظت یون برای دستیابی به حداکثر هدایت یونی الکترولیت ها وجود دارد. همچنین می توان دریافت که $TEABF_4$ در پروپیلن کربنات دارای حلالیت محدود (حداکثر ۱ مولار) است در حالی که سایر نمک ها حلالیت بالاتر از ۲ مولار را نشان می دهند. از آنجا که ابرخازن ها برای بسیاری از کاربردها به طور کلی در دامنه دمایی گسترده کار می کنند (به عنوان مثال از ۳۰ تا ۷۰ درجه سانتیگراد)، حلالیت نمک در دمای پایین مسئله مهمی می باشد. رسانایی الکترولیت

به عوامل مختلفی از جمله غلظت نمک، درجه تفکیک نمک محلول برای تأمین حامل های بار آزاد (کاتیون ها و آنیون ها)، تحرک یون های جدا شده و انواع حلال ها (همانطور که قبلا ذکر شد) وابسته است.



شکل ۳-۷ هدایت یونی به عنوان تابعی از غلظت تترافلوئوروبورات آمونیوم چهارتایی در پروپیلن کربنات.

در ابرخازن ها، چندین الکترولیت آبی دارای درجه تفکیک بالا نزدیک به ۱ هستند، در حالی که الکترولیت های آلی رایج دارای مقدار کمتری می باشند. بنابراین، حلالیت نمک در حلالهای آلی به طور معمول کم است، در نتیجه منجر به هدایت یونی کم الکترولیت های آلی و مقاومت سری بالا در مقایسه با الکترولیت های آبی می شود. در واقع، ساختار نمک های آلی (به عنوان مثال، نمک های متقارن یا نامتقارن، و اندازه یونی کاتیون و آنیون) نیز می تواند بر درجه تفکیک و تحرک یونی تأثیر بگذارد، بنابراین نقش مهمی در تأثیر هدایت الکترولیت ها دارد. یو و همکاران رسانایی برخی نمک های رایج در حلال های مختلف از جمله PC، GBL، N-dimethylformamide (DMF) و CAN را بررسی کردند. در مورد کاتیون ها، هدایت به ترتیب زیر کاهش می یابد: $TEA^+ > Pr4N^+ > Bu4N^+$ و برای آنیون ها، رسانایی به ترتیب زیر کاهش می یابد: $BF_4^- > PF_4^- > ClO_4^-$. $Li^+ > Me_4N$ در حالی که برای آنیون ها، رسانایی به ترتیب زیر کاهش می یابد: $CF_3SO_3^-$ رسانایی نمک نیز نقش مهمی در پنجره پتانسیلی پایدار الکترولیت های آلی دارد. به عنوان مثال، ژو و همکاران دریافتند که پنجره پتانسیلی پایدار های کاتیون های مختلف در یک الکتروود AC از این ترتیب پیروی می

کنند: $\text{Pr}_3\text{MeN}^+ > \text{Et}_4\text{N}^+ > \text{Bu}_3\text{MeN}^+ > \text{Et}_3\text{MeN}^+ > \text{iPr}_2\text{MeEtN}^+ > \text{Me}_3\text{EtN}^+ > \text{Bu}_3\text{MeP}^+ >$

Et_3MeP در حالی که آنیون ها در یک الکتروود کربنی شیشه ای از این ترتیب پیروی می کنند: $\text{BF}_4^- > \text{PF}_6^- \sim$ $\text{Tf} \sim \text{Im}$ (حلال: EC-DMC). از آنجا که نمک های مختلف حاوی انواع مختلفی از کاتیون ها و آنیون ها با اندازه های مختلف یون های آزاد و محلول هستند، تطبیق بین اندازه منافذ مواد الکتروود بر پایه کربن و یون های الکتروولیت برای دستیابی به عملکرد بالای ابرخازن ضروری می باشد.

برای تحقق یک تطبیق کامل، حذف یا تحریف جزئی پوسته حلال یون باید در نظر گرفته شود که اندازه منافذ به اندازه بار یون نزدیک باشد. تحقیقات نشان می دهد که چنین مطابقتی تأثیر زیادی در ظرفیت و عملکرد قدرت خازن های دولایه الکتریکی کربنی دارد. کوه و همکاران چندین نمک از جمله TEABF_4 ، TEMABF_4 ، تری متیل پروپیلامونیم BF_4 (TMPABF_4) و دی اتیل دی متیل آمونیم BF_4 (DEDMABF_4) برای بررسی تأثیر اندازه یونی نمک های مختلف بر ظرفیت ویژه خازن های دولایه الکتریکی کربنی استفاده کردند. این نمک ها دارای طول های مختلف زنجیره های هیدروکربن و در نتیجه اندازه های مختلف کاتیونی هستند. در این تحقیق مشاهده شد که ظرفیت ویژه EDLC می تواند با کاهش اندازه کاتیون نمکهای آمونیوم چهارتایی افزایش یابد. همچنین، مشخص شد که حالت شارژ شده یون ها بر ظرفیت یا چگالی انرژی خازن های دولایه الکتریکی کربنی تأثیر دارد. با استفاده از ابرخازن نامتقارن، یوکویاما و همکاران مشاهده کردند که ظرفیت می تواند به شدت تحت تأثیر نوع آنیون قرار گیرد و ترتیب نمک ها به این صورت مشخص شد: $\text{ClO}_4^- > \text{BF}_4^- > \text{PF}_6^-$ (همه دارای کاتیون های TEA و حلال PC-EMC می باشند). در میان آنیون های بررسی شده، استنباط شده است که PF_6^- پایدارترین آنیون بوده و به ظرفیت بیشتر کمک می کند.

۳-۲-۳ الکترولیت های مایعات یونی

۳-۲-۳-۱ ترکیب عمومی، خصوصیات و عملکرد ابرخازن های الکترولیت های مایع یونی

مایعات یونی، به عنوان نمک های ذوب شده در دمای پایین یا دمای اتاق شناخته می شوند و به طور کلی به آن نمکی که فقط از یون ها (کاتیون ها و آنیون ها) با نقاط ذوب زیر ۱۰۰ درجه سانتیگراد تشکیل می شوند گفته می

شود. یک مایع یونی معمولاً از یک کاتیون آلی نامتقارن بزرگ و یک آنیون غیر آلی یا آلی تشکیل شده است و این ترکیب خاص از کاتیون ها و آنیون های خاص به نقطه ذوب کم کمک می کند. با توجه به ساختارها و خواص منحصر به فرد، مایعات یونی به عنوان الکترولیت جایگزین برای ابرخازن ها بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. به طور معمول، مایعات یونی دارای چندین مزیت بالقوه از جمله پایداری حرارتی، پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی بالا، نوسانات ناچیز و غیر قابل اشتعال هستند (بسته به ترکیب کاتیون ها و آنیون ها). علاوه بر این، خواص فیزیکی و شیمیایی مایعات یونی به دلیل تنوع بسیار زیاد ترکیب کاتیون ها و آنیون ها بسیار قابل تنظیم است. از این نظر، مایعات یونی نیز به عنوان "حلال طراح" در نظر گرفته می شوند. این خاصیت مایعات یونی برای الکترولیت های ابرخازن ها بسیار جذاب می باشد زیرا ترکیبات الکترولیت را می توان بهینه سازی کرد تا نیازهای خاصی از عملکرد ابرخازن ها مانند ولتاژ عملیاتی سلول، دامنه بالای دمای کار، مقاومت سری معادل (مربوط به هدایت یونی) و غیره را برآورده کند. بر اساس ترکیبات، مایعات یونی می توانند اساساً در انواع آپروتیک، پروتیک و زئوتریونیک طبقه بندی شوند. مایعات یونی ذکر شده مورد استفاده در ابرخازن ها تاکنون فقط قسمت بسیار کمی از خانواده بزرگ مایعات یونی را نشان داده اند. در تحقیقات منتشر شده، مایعات یونی استفاده شده برای ابرخازن ها معمولاً بر اساس ایمیدازونیوم، پیرولیدینیم، آمونیوم، سولفونیوم، کاتیونهای فسفونیوم و غیره است. آنیونهای معمولی مایعات یونی شامل تترافلوروئوروبورات (BF_4)، هگزا فلوروفسفات (PF_6)، بیس (تری فلورو متان سولفونیل) ایمید (TFSI)، بیس (فلورسولفونیل) ایمید (FSI) و دیسیانامید (DCA) می شود. به طور کلی، مایعات یونی مبتنی بر ایمیدازولیوم می توانند هدایت یونی بالاتری را فراهم کنند در حالی که مایعات یونی مبتنی بر پیرولیدینیم دارای پنجره پتانسیل پایدار بزرگتر هستند. همانطور که قبلاً ذکر شد، ولتاژهای سلول عملیاتی الکترولیت های آلی تجاری (به عنوان مثال، استونیتریل و پروپیلن کربنات) بر اساس خازن های دو لایه الکتریکی کربنی به طور کلی به $2.5-2.8$ ولت محدود می شوند و افزایش ولتاژ سلول بیش از این حد باعث تجزیه جدی الکتروشیمیایی حلال های آلی می شود. با این حال، بسیاری از مطالعات با استفاده از الکترولیت های بر پایه مایعات یونی می توانند ولتاژهای عملیاتی سلول بالای 3 ولت را ایجاد کنند. علاوه بر این، حلالهای آلی مورد استفاده تجاری (به عنوان مثال، استونیتریل) به دلیل ماهیت فرار و

قابل اشتعال آن‌ها به خصوص هنگامی که در دمای بالا استفاده می‌شوند، با مشکلات ایمنی روبرو می‌باشند. در این راستا استفاده از مایعات یونی بدون حلال، ممکن است در حل مشکلات ایمنی مرتبط با حلال‌های آلی امکانپذیر نماید و ابرخازن‌های مبتنی بر مایعات یونی را برای کاربردهای دماهای بالا مطلوب کنند. متأسفانه، در بسیاری از مایعات یونی اشکالات اساسی از جمله، گرانروی زیاد، هدایت یونی کم و هزینه زیاد وجود دارد که می‌تواند کاربرد عملی آنها را در سیستم ابرخازن‌ها محدود کند. حتی برای الکترولیت $[BF_4][EMIM]$ ، که از هدایت یونی نسبتاً بالایی در بین مایعات یونی معمولی برخوردار است، رسانایی آن (۱۴ میلی متر در ۱ سانتی متر در ۲۵ درجه سانتیگراد) هنوز بسیار پایین‌تر از $TEABF_4/ACN$ (۵۹.۹ میلی متر در ۱ سانتی متر در ۲۵ درجه سانتیگراد) می‌باشد. علاوه بر این، ویسکوزیته‌های مایعات یونی، مانند $[BF_4][EMIM]$ و $[BF_4][BMIM]$ به ترتیب ۴۱ Cp و ۲۱۹ Cp هستند که بسیار بالاتر از الکترولیت آلی می‌باشند (به عنوان مثال ۰.۳ Cp برای الکترولیت آلی استونیتریل).

علاوه بر این، مقادیر ظرفیت ابرخازن‌های لایه دوگانه کربنی مبتنی بر الکترولیت مایعات یونی اغلب کمتر از مقادیر مبتنی بر الکترولیت آبی و آلی به ویژه در نرخ اسکن بالا یا نرخ شارژ / تخلیه شارژ زیاد است که احتمالاً به دلیل ویسکوزیته بالای مایعات یونی می‌باشد. برای بهبود عملکرد ابرخازن‌های مبتنی بر مایعات یونی، بهینه‌سازی ترکیب مایعات یونی و طراحی سلول به دو صورت آزمایشی و نظری انجام شده است، تا دیدگاه اساسی در مورد رفتار الکتروشیمیایی، ساختار و رفتار خازنی مربوط به الکتروشیمیایی دو لایه الکتروشیمیایی (EDL) در رابطه با مایعات یونی/الکتروود را حاصل نماید. در این راستا، همانطور که توسط مطالعات قابل توجهی انجام شده است. این بررسی‌ها در مورد ساختار و ظرفیت EDL، عوامل تأثیرگذار بر EDL، اثرات مورفولوژی الکتروود کربن و اندازه منافذ بر ساختار EDL، ظرفیت و تحرک یون‌های مایعات بحث کرده‌اند. جالب اینجاست که برخی از کاتیون‌های مایعات یونی بررسی شده برای ابرخازن‌ها دارای ساختاری مشابه با سورفاکتانت‌ها هستند. اینکه این کاتیون‌ها تمایل به تجمع در مایعات یونی مانند سورفاکتانت‌ها را دارند یا خیر یک مسئله مهم است زیرا این امر می‌تواند بر روی تحرک یونی و هدایت یونی تأثیر بگذارد. به منظور درک مکانیسم دقیق تجزیه الکتروشیمیایی مایعات یونی بیش از پنجره پتانسیل با

استفاده از تکنیک های ابزاری، مانند روش طیف سنجی مادون قرمز، الکتروشیمیایی درجا و XPS درجا انجام شده است. فعالیت های تحقیقاتی در این زمینه را می توان به طور خلاصه به شرح زیر خلاصه کرد: (۱) درک اساسی ساختار EDL و ظرفیت در مایعات یونی (۲) توسعه مایعات یونی برای مواد الکترودی شبه خازنی بر پایه ابرخازن ها با قابلیت بهبود ذخیره سازی (۳) بهبود خواص مایعات یونی، مانند هدایت یونی، ویسکوزیته و پنجره پتانسیل، با اصلاح کاتیونها یا آنیونها و یا هر دو (۴) با استفاده از مخلوط مایعات یونی یا استفاده از حلالهای آلی برای بهبود عملکرد کلی الکترولیت های بر پایه مایعات یونی.

۲-۳-۲ مایعات یونی بدون حلال

همانطور که قبلاً عنوان شد، چالش عمده در ایجاد مایعات یونی برای خازن های دولایه الکتریکی کربنی، طراحی یا انتخاب مایع یونی با هدایت یونی بالا، ESPW بزرگ و دامنه دمای عملیاتی گسترده است. اگرچه الکترولیت [EMIM] [BF₄] به دلیل هدایت نسبتاً زیاد برای خازن های دولایه الکتریکی کربنی به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است، اما به نظر می رسد محدودیت پنجره پتانسیل محدود آن و نقطه ذوب نسبتاً بالا (۱۵ درجه سانتیگراد) در مقایسه با سایر مایعات یونی باشد. برای غلبه بر این محدودیت ها، تلاش های قابل توجهی برای توسعه سایر مایعات یونی جایگزین مبتنی بر خواص قابل تنظیم آن ها اختصاص یافته است تا ساختار آنیون یا کاتیون یا هر دو و همچنین خود ترکیب مایع یونی را تغییر دهد.

مایعات یونی آپروتیک

با توجه به اینکه مایعات یونی مبتنی بر ۱- اتیل-۳- متیل میدازولیوم [EMIM]، سان و همکاران عملکرد EDLC های مبتنی بر کربن اکتیو را با الکترولیت های [EMIM] [SCN] مایعات یونی (SCN= تیوسیانات)، که هم ویسکوزیته پایین تر و هم هدایت یونی بالاتری در مقایسه با [EMIM] [BF₄] مایعات یونی داشتند، بررسی کردند. هاندا و همکاران دریافتند که هدایت یونی مایع یونی [EMIM] [FSI] (FSI: bis (fluorosulfonyl) imide) با الکترولیت آلی TEMABF₄/PC قابل مقایسه است و EDLC حاصل از این الکترولیت های مایعات یونی [EMIM] [FSI] نشان دهنده قابلیت سرعت خوب مشابه با الکترولیت آلی TEMABF₄/PC می باشد.

پندی و همکاران نشان دادند که ۱-تیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تتراسیانوبورات (IL (TCB) [EMIM]: تتراسیانوبورات) می تواند یک الکترولیت برای EDLC های مبتنی بر کربن اکتیو باشد زیرا دارای هدایت یونی بالا ($\sim 1.3 \text{ Scm}^{-1}$ - ۱۰-۲) در ۲۰ درجه سانتیگراد) و گرانش کم ($\sim 22 \text{ cp}$) می باشد. شی و همکاران عملکرد EDLC های مبتنی بر گرافن را با یک سری مایعات یونی متشکل از $[\text{EMIM}]^+$ کاتیون و آنیون های مختلف از جمله BF_4^- ، NTf_2^- ، DCA^- ، EtSO_4^- و OAc^- بررسی کردند. EDLC ها با الکترولیت [EMIM] [DCA] مایع یونی بالاترین ظرفیت ویژه، قابلیت سرعت و همچنین کمترین مقاومت را به دلیل ویسکوزیته پایین، اندازه یون و وزن مولکولی در بین مایعات یونی بررسی شده نشان دادند. با این حال EDLC مبتنی بر مایع یونی [EMIM] [DCA]، دارای پنجره بسیار کوچکتر (۲.۳ ولت) بودند که بسیار باریک تر از مایعات یونی [EMIM] [BF₄] مبتنی بر EDLC ها (~ 4 ولت) بودند. علاوه بر تغییر آنیون الکترولیت های [EMIM] مبتنی بر مایعات یونی، تلاش های دیگری برای بهبود خواص (به عنوان مثال، ESPW و هدایت یونی) پیشنهاد شده است. به عنوان مثال، کنگ و همکاران گزارش دادند که افزودن مقادیر اندک نانولوله های کربنی تک جداره (به عنوان مثال ۰.۱ و ۰.۵ درصد وزنی) به الکترولیت [EMIM] [BF₄] می تواند هدایت یونی الکترولیت را افزایش دهد. ظرفیت ویژه، دانسیته انرژی و پایداری چرخه ای EDLC ها با الکترولیت IL-CNT اضافه شده همه بهبود یافته است. برخی مطالعات نشان داد که افزودن نمک لیتیم به الکترولیت مایع یونی می تواند حد بالقوه کاتدی را برای افزایش پایداری کاتدی منفی تغییر دهد [۳۸، ۳۹]. به عنوان مثال، بتینی و همکاران [۴۰] دریافتند که از بین چهار مایع یونی BMIM][NTf₂], [C₁₂MIM][NTf₂], [EMIM][NTf₂] and 1-butyl-1 methylpyrrolidinium] (bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BPyr] [NTf₂])، [BMIM] [NTf₂] می تواند بالاترین ظرفیت ویژه 75 F g^{-1} را نشان دهد. تصور می شد که این ظرفیت ویژه بالا مربوط به کوتاهترین زنجیره آلکیل مایع یونی باشد. مایعات یونی با کاتیون های دیگر (به عنوان مثال، بر پایه پیرولیدینیم، پایداری دمایی ابرخازن ها بر روی نانومواد کربنی عاملدار شده یا مواد کربنی در مایعات یونی مبتنی بر آمونیوم [پایه سولفونیوم] نیز به طور گسترده ای به عنوان الکترولیت بالقوه برای EDLCs مورد مطالعه قرار گرفته است. رنی و همکاران [۴۱] مایعات یونی را با انواع

مختلف کاتیون ها بررسی کردند (شکل ۴.۱۶). مشخص شد که ورود یک پیوند اتر به زنجیره جانبی آلکیل کاتیونی می تواند به طور موثر ظرفیت ویژه را افزایش دهد و ESR را در ابر خازن مورد مطالعه کاهش دهد. محققان این امر را به وارد شدن یک منطقه الکترون منفی کوچک در ساختار کاتیون از طریق پیوند اتر نسبت دادند. همچنین، آنیون-های مایعات یونی نیز در خصوصیات آگریز و یا آب دوستی نقش مهمی دارند. مشخص شد که آگریزی به ترتیب زیر افزایش می یابد: CH_3CO_2^- (استات)، NO_3^- (نیتрат) $\text{Tf}^- > \text{BF}_4^- > \text{PF}_6^-$ (آگریز). علاوه بر این ، مقدار کمی آب در مایعات یونی اغلب برای ESPW مضر است. بنابراین، آنیون های آگریز مانند TFSI و FSI بیشتر برای استفاده در ابرخازن ها مورد توجه قرار گرفته اند.

مایعات یونی پروتیک

مایعات یونی پروتیک به طور معمول علاقه محدودی را به عنوان الکترولیت برای ابرخازن ها جلب نموده اند. مایعات یونی پروتیک شامل پیرولیدینیم نیترات (PyNO_3) [۴۲]، تری اتیل آمونیم بیس (تری فلوئورومتیل سوفونیل) ایمید $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{TFSI}]$ ، پیرولیدینیم بیس (تری فلوئورومتانسولفونیل) اتیید $[\text{P}_6]$ و دی ایزوپروپیل-اتیل-آمونیم بیس (تری فلوئورومتانسولفونیل) ایمید $[\text{DIPEA}]$ هستند. با این وجود ، مایعات یونی پروتیک می توانند دارای مزایایی از جمله سنتز آسان تر و ارزان تر در مقایسه با مایعات یونی آپروتیک باشند.

مایعات یونی مخلوط

همانطور که قبلاً ذکر شد ، مایعات یونی که معمولاً مورد مطالعه قرار می گیرند دارای نقاط ذوب بالاتر از ۰ درجه سانتیگراد می باشند که استفاده از آنها به عنوان الکترولیت برای کاربردهای دمای پایین جلوگیری می کند. به منظور گسترش دامنه دمای عملیاتی به دمای پایین تر به طور قابل توجهی زیر ۰ درجه سانتیگراد، استراتژی مخلوطی نمودن مایعات یونی بررسی شده است.

۳-۲-۴ الکترولیت های ژل های پلیمری

همانطور که قبلاً ذکر شد، الکترولیت های ژل پلیمری به دلیل قابلیت هدایت یونی بالا، در حال حاضر بیشترین الکترولیت های مورد مطالعه برای ابرخازن های حالت جامد هستند. یک GPE معمولاً از یک ماتریس پلیمری (پلیمر

میزبان) و یک الکترولیت مایع (به عنوان مثال، الکترولیت آبی، حلال آلی حاوی نمک رسانی و مایع یونی) تشکیل شده است. در مورد پلیمر میزبان، ماتریس های مختلف پلیمری برای تهیه GPE ها از جمله پلی وینیل الکل (PVA)، پلی اکریلیک اسید (PAA)، پلی اکریلات پتاسیم (PAAK)، پلی اتیل اکسید (PEO)، پلی (متیل متاکریلات) (PMMA)، پلی (اتر اتر کتون) (PEEK)، پلی (آکریلونیتریل) -بلاک-پلی (اتیلن گلیکول) - بلوک پلی (آکریلونیتریل) (PAN-b-PEG-b-PAN) و پلی (وینیلیدین فلوراید-هگزا فلوروپروپیلن) (PVDF-HFP) مورد بررسی قرار گرفته است. هنگامی که آب به عنوان ژل کننده استفاده می شود، GPE حاصل از آن الکترولیت پلیمری هیدروژل نیز نامیده می شود، که دارای نوعی شبکه پلیمری سه بعدی است که می تواند آب را در ماتریس های پلیمر به طور عمده از طریق کشش سطحی به دام بیندازد. علاوه بر آب، حلالهای آلی مانند PC، EC و DMF یا مخلوط آنها (به عنوان مثال PC-EC [۴۳]، PC-ECDMC و PC-EC) نیز دارند معمولاً به عنوان نرم کننده در GPE استفاده می شود. هنگامی که آب به عنوان نرم کننده (پلاستیک کننده) استفاده می شود، GPE حاصل از آن الکترولیت پلیمری هیدروژل نیز نامیده می شود که دارای نوعی شبکه پلیمری سه بعدی است که می تواند آب را در ماتریس های پلیمر به طور عمده از طریق کشش سطحی به دام بیندازد.

۳-۲-۴ الکترولیت های پلیمری هیدروژل

پلی (وینیل الکل) (PVA)، به عنوان یک پلیمر خطی، بیشترین بررسی ماتریس پلیمری را تا به امروز در میان انواع مختلف پلیمرهای میزبان برای الکترولیت های هیدروژل داشته است. این عمدتاً به دلیل سهولت در تهیه، آب دوستی بالا، خواص خوب تشکیل فیلم، غیر سمی بودن و هزینه کم می باشد. PVA به طور کلی با محلول های آبی مختلف، مانند اسید قوی (به عنوان مثال H_2SO_4 و H_3PO_3)، قلیایی قوی (به عنوان مثال KOH) و الکترولیت های خنثی (به عنوان مثال LiCl) مخلوط شده و هیدروژل تشکیل می دهد.

۳-۲-۴ الکترولیت های پلیمری هیدروژل برای الکترودهای پایه کربن

هنگامی که GPE ها به عنوان الکترولیت ES استفاده می شوند، دستیابی به طراحی مناسب رابط الکتروود / الکترولیت برای عملکرد بالا اجتناب ناپذیر است. مطالعات نشان می دهد که ابرخازن های مبتنی بر GPE به دلیل

محدود بودن میزان انتشار یون یا مقاومت سطحی زیاد در رابط الکتروود / الکترولیت، می تواند از قابلیت های ضعیف رنج ببرند. همچنین کامپگن و همکاران [۴۴] دریافتند که ضخامت لایه الکتروود نقش مهمی در دستیابی به ظرفیت بالای PVA / H_3PO_3 مبتنی بر ابرخازن ها دارد. در یک الکترولیت آبی اسید سولفوریک ۱ مولار ، ظرفیت با افزایش ضخامت لایه الکتروود به صورت خطی افزایش می یابد، در حالی که هنگام استفاده از هیدروژل PVA / H_3PO_3 به عنوان الکترولیت، می توان مقدار ظرفیت اشباع را مشاهده کرد. به طور معمول، تطابق بین رابط الکتروود / الکترولیت هیدروژل، ماده الکتروود و الکترولیت هیدروژل برای دستیابی به عملکرد ابرخازن بسیار مهم است. با توجه به این موارد، مواد الکتروودی با ساختارهای مختلف، مانند نانولوله های کربنی رشد یافته بر روی لباس های کربنی [۴۵] ، لباس های کربن فعال [۴۶] ، شبکه های گرافن سه بعدی [۴۷]، روبان های گرافن متخلخل [۴۸] و آئروژل های کربن متخلخل گرافن [۴۹] با استفاده از PVA بر پایه الکترولیت های هیدروژل مطالعه شده است. مشاهده شده است که این ساختارهای پیشرفته کربنی می توانند نفوذ یک الکترولیت هیدروژل به الکتروود متخلخل را تسهیل کنند، که منجر به بهبود عملکرد ابرخازن و استفاده زیاد از مواد الکتروود فعال می شود. نوع محلول های آبی در الکترولیت هیدروژل نیز به دلیل متفاوت بودن آنها تأثیر قابل توجهی بر عملکرد ابرخازن دارد. نوع محلول های آبی در الکترولیت هیدروژل نیز به دلیل هدایت های مختلف یونی، پایداری حرارتی و محیطی، تأثیر قابل توجهی بر عملکرد ابرخازن دارد. چن و همکاران [۵۰] شش هیدروژل مختلف مبتنی بر PVA را با استفاده از الکترولیت های مختلف مانند H_3PO_4 ، H_2SO_4 ، KOH ، $NaOH$ ، KCl و $NaCl$ برای ابرخازن های مبتنی بر گرافن آماده کردند. بر اساس اندازه گیری های الکتروشیمیایی، آنها دریافتند که الکترولیت هیدروژل PVA / H_3PO_4 بهترین عملکرد خازنی را در میان تمام هیدروژل های مبتنی بر PVA نشان داده است. با توجه به تأثیر دما، الکترولیت های مبتنی بر PVA معمولاً در دمای بالا دچار مشکلات سیالیت می شوند. برای بهبود عملکرد مربوط به دما، فی و همکاران یک هیدروژل پیوندی PVA / H_2SO_4 به عنوان الکترولیت تهیه کرده و ابرخازن ساخته شده با حفظ ۷۸/۳ درصد ظرفیت ویژه اولیه پس از ۱۰۰۰ چرخه در دمای بالای ۷۰ درجه سانتیگراد، پایداری چرخه ای خوبی را از خود به نمایش گذاشتند. به طور مشابه ، مواد افزودنی یا پرکننده های مختلف مانند SiO_2 [۵۱]، TiO_2 [۵۲]، Sb_2O_3

[۵۳]، گرافن اکسید (GO) [۵۴] و هیدروکسی اتیل سلولز [۵۵] نیز برای بهبود کارایی هیدروژل های مبتنی بر PVA استفاده شده است.

مراجع:

- [1] K. Naoi, S. Ishimoto, J.I. Miyamoto, W. Naoi, Second generation ‘nanohybrid supercapacitor’: evolution of capacitive energy storage devices, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9363–9373, doi: 10.1039/C2EE21675B.
- [2] M. Lu, F. Beguin, E. Frackowiak, *Supercapacitors: Materials, Systems and Applications*, John Wiley & Sons, Weinheim, (2013).
- [3] Y. Gogotsi, P. Simon, True performance metrics in electrochemical energy storage, *Science* 334 (2011) 917–918, doi: 10.1126/science.1213003.
- [4] V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn, Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1597–1614, doi: 10.1039/c3ee44164d.
- [5] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7484–7539, doi: 10.1039/C5CS00303B.
- [6] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/ Plenum, New York, (1999).
- [7] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7484–7539, doi: 10.1039/C5CS00303B.
- [8] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stepniak, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5567–5580, doi: 10.1016/j.electacta.2006.03.016.
- [9] D. Jimenez-Cordero, F. Heras, M.A. Gilarranz, E. Raymundo-Pinero, Grape seed carbons for studying the influence of texture on supercapacitor behaviour in aqueous electrolytes, *Carbon* 71 (2014) 127–138, doi: 10.1016/j.carbon.2014.01.021.
- [10] K. Torchala, K. Kierzek, J. Machnikowski, Capacitance behavior of KOH activated mesocarbon microbeads in different aqueous electrolytes, *Electrochim. Acta* 86 (2012) 260–267, doi: 10.1016/j.electacta.2012.07.062.
- [11] H. Wu, X. Wang, L. Jiang, C. Wu, Q. Zhao, X. Liu, B. Huand, L. Yi, The effects of electrolyte on the supercapacitive performance of activated calcium carbide-derived carbon, *J. Power Sources* 226 (2013) 202–209, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.014.
- [12] X. Zhang, X. Wang, L. Jiang, H. Wu, C. Wu, J. Su, Effect of aqueous electrolytes on the electrochemical behaviors of supercapacitors based on hierarchically porous carbons, *J. Power Sources* 216 (2012) 290–296, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.05.090.

- [13] H. Oda, A. Yamashita, S. Minoura, M. Okamoto, T. Morimoto, Modification of the oxygen-containing functional group on activated carbon fiber in electrodes of an electric double-layer capacitor, *J. Power Sources* 158 (2006) 1510–1516, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.061.
- [14] X.D. Yan, Y.H. Yu, X.P. Yang, Effects of electrolytes on the capacitive behavior of nitrogen/phosphorus codoped nonporous carbon nanofibers: an insight into the role of phosphorus groups, *RSC Adv.* 4 (2014) 24986–24990, doi: 10.1039/C4RA02299H.
- [15] D. Hulicova, M. Kodama, H. Hatori, Electrochemical performance of nitrogen-enriched carbons in aqueous and non-aqueous supercapacitors, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2318–2326, doi: 10.1021/cm060146i.
- [16] G. Pognon, T. Brousse, L. Demarconnay, D. Belanger, Performance and stability of electrochemical capacitor based on anthraquinone modified activated carbon, *J. Power Sources* 196 (2011) 4117–4122, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.097.
- [17] V. Ruiz, C. Blanco, M. Granda, R. Santamaria, Enhanced life-cycle supercapacitors by thermal treatment of mesophase-derived activated carbons, *Electrochim. Acta* 54 (2008) 305–310, doi: 10.1016/j.electacta.2008.07.079.
- [18] J.W. Long, D. Belanger, T. Brousse, W. Sugimoto, M.B. Sassin, O. Crosnier, Asymmetric electrochemical capacitors-stretching the limits of aqueous electrolytes, *MRS Bull.* 36 (2011) 513–522, doi: 10.1557/mrs.2011.137.
- [19] J.W. Lang, X.B. Yan, W.W. Liu, R.T. Wang, Q.J. Xue, Influence of nitric acid modification of ordered mesoporous carbon materials on their capacitive performances in different aqueous electrolytes, *J. Power Sources* 204 (2012) 220–229, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.12.044.
- [20] D.W. Wang, F. Li, L.C. Yin, X. Lu, Z.G. Chen, I.R. Gentle, G.Q. Lu, H.M. Cheng, Nitrogen-doped carbon monolith for alkaline supercapacitors and understanding nitrogen-induced redox transitions, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 5345–5351, doi: 10.1002/chem.201102806.
- [21] C.L. Wang, L. Sun, Y. Zhou, P. Wan, X. Zhang, J.S. Qiu, P/N co-doped microporous carbons from H₃PO₄-doped polyaniline by in situ activation for supercapacitors, *Carbon* 59 (2013) 537–546, doi: 10.1016/j.carbon.2013.03.052.
- [22] A. Takana, T. Iiyama, T. Ohba, S. Ozeki, K. Urita, T. Fujimori, H. Kanoh, K. Kaneko, Effect of a quaternary ammonium salt on propylene carbonate structure in slit-shape carbon nanopores, *Am. Chem. J. Soc.* 132 (2010) 2112–2173, doi: 10.1021/ja9087874.
- [23] D.E. Jiang, Z. Jin, D. Henderson, J. Wu, Solvent effect on the pore-size dependence of an organic electrolyte supercapacitor, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 1727–1731, doi: 10.1021/jz3004624.
- [24] L. Yang, B.H. Fishbine, A. Migliori, L.R. Pratt, Molecular simulation of electric double-layer capacitors based on carbon nanotube forests, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 12373–12376, doi: 10.1021/ja9044554.

- [25] M. Ue, K. Ida, S. Mori, Electrochemical properties of organic liquid electrolytes based on quaternary onium salts for electrical double-layer capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2989–2996, doi: 10.1149/1.2059270.
- [26] H. Maeshima, H. Moriwake, A. Kuwabara, C.A.J. Fisher, Quantitative evaluation of electrochemical potential windows of electrolytes for electric double-layer capacitors using ab initio calculations, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A696–A701, doi: 10.1149/1.3368694.
- [27] H. Maeshima, H. Moriwake, A. Kuwabara, C.A.J. Fisher, I. Tanaka, An improved method for quantitatively predicting the electrochemical stabilities of organic liquid electrolytes using ab initio calculations, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) G7–G14, doi: 10.1149/2.069403jes.
- [28] L.J. Hardwick, M. Hahn, P. Ruch, M. Holzapfel, W. Scheifele, H. Buqa, F. Krumeich, P. Novak, R. Kotz, An in situ Raman study of the intercalation of supercapacitor-type electrolyte into microcrystalline graphite, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 675–680, doi: 10.1016/j.electacta.2006.05.053.
- [29] Y.A.S. Ishimoto, M. Shinya, K. Naoia, Degradation responses of activated-carbon-based edlcs for higher voltage operation and their factors, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A563–A571, doi: 10.1149/1.3126423.
- [30] D. Hanlon, C. Backes, T.M. Higgins, M. Hughes, A. O'Neill, P. King, N. McEvoy, G.S. Duesberg, B.M. Sanchez, H. Pettersson, V. Nicolosi, J.N. Coleman, Production of molybdenum trioxide nanosheets by liquid exfoliation and their application in high-performance supercapacitors, *Chem. Mater.* 26 (2014) 1751–1763, doi: 10.1021/cm500271u.
- [31] E. Lim, H. Kim, C. Jo, J. Chun, K. Ku, S. Kim, H.I. Lee, I.S. Nam, S. Yoon, K. Kang, J. Lee, Advanced hybrid supercapacitor based on a mesoporous niobium pentoxide/carbon as high-performance anode, *ACS Nano* 8 (2014) 8968–8978, doi: 10.1021/nn501972w.
- [32] G.G. Amatucci, F. Badway, A. Du Pasquier, T. Zheng, An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A930, doi: 10.1149/1.1383553.
- [33] K. Chiba, T. Ueda, Y. Yamaguchi, Y. Oki, F. Saiki, K. Naoi, Electrolyte systems for high withstand voltage and durability II. Alkylated cyclic carbonates for electric double-layer capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1320–A1327, doi: 10.1149/2.038112jes.
- [34] R. Francke, D. Cericola, R. Kotz, D. Weingarth, S.R. Waldvogel, Novel electrolytes for electrochemical double layer capacitors based on 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol, *Electrochim. Acta* 62 (2012) 372–380, doi: 10.1016/j.electacta.2011.12.050.
- [35] K. Suzuki, M. Shin-Ya, Y. Ono, T. Matsumoto, N. Nanbu, M. Takehara, M. Ue, Y. Sasaki, Physical and electrochemical properties of fluoroacetonitrile and its application to electric double-layer capacitors, *Electrochemistry* 75 (2007) 611–614

- [36] K. Chiba, T. Ueda, Y. Yamaguchi, Y. Oki, F. Shimodate, K. Naoi, Electrolyte systems for high withstand voltage and durability I. Linear sulfones for electric double-layer capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A872–A882, doi: 10.1149/1.3593001.
- [37] A. Brandt, P. Isken, A. Lex-Balducci, A. Balducci, Adiponitrile-based electrochemical double layer capacitor, *J. Power Sources* 204 (2012) 213–219, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.12.025
- [38] I. Murayama, N. Yoshimoto, M. Egashira, M. Morita, Y. Kobayashi, M. Ishikawa, *Electrochemistry* 73 (2005) 600–602.
- [39] H. Matsumoto, H. Kageyama, Y. Miyazaki, *Electrochemistry* 71 (2003) 1058–1060.
- [40] K.R. Seddon, A. Stark, M.J. Torres, Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 2275–2287, doi: 10.1351/pac200072122275
- [41] A.J.R. Rennie, N. Sanchez-Ramirez, R.M. Torresi, P.J. Hall, Ether-bond-containing ionic liquids as supercapacitor electrolytes, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 2970–2974, doi: 10.1021/jz4016553.
- [42] L. Demarconnay, E.G. Calvo, L. Timperman, M. Anouti, D. Lemordant, E. Raymundo-Pinero, A. Arenillas, J.A. Menendez, F. Beguin, Optimizing the performance of supercapacitors based on carbon electrodes and protic ionic liquids as electrolytes, *Electrochim. Acta* 108 (2013) 361–368, doi: 10.1016/j.electacta.2013.07.001.
- [43] Y.N. Sudhakar, M. Selvakumar, D.K. Bhat, LiClO₄-doped plasticized chitosan and poly(ethylene glycol) blend as biodegradable polymer electrolyte for supercapacitors, *Ionics* 19 (2013) 277–285, doi: 10.1007/s11581-012-0745-5.
- [44] M. Kaempgen, C.K. Chan, J. Ma, Y. Cui, G. Gruner, Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes, *Nano Lett.* 9 (2009) 1872–1876, doi: 10.1021/nl8038579.
- [45] C. Zhou, J.P. Liu, Carbon nanotube network film directly grown on carbon cloth for high-performance solidstate flexible supercapacitors, *Nanotechnology* 25 (2014) 035402, doi: 10.1088/0957-4484/25/3/035402.
- [46] G.M. Wang, H.Y. Wang, X.H. Lu, Y.C. Ling, M.H. Yu, T. Zhai, Y.X. Tong, Y. Li, Solid-state supercapacitor based on activated carbon cloths exhibits excellent rate capability, *Adv. Mater.* 26 (2014) 2676–2682, doi: 10.1002/adma.201304756.
- [47] Y. Xu, Z. Lin, X. Huang, Y. Wang, Y. Huang, X. Duan, Functionalized graphene hydrogel-based high-performance supercapacitors, *Adv. Mater.* 25 (2013) 5779–5784, doi: 10.1002/adma.201301928.
- [48] G. Huang, C. Hou, Y. Shao, B. Zhu, B. Jia, H. Wang, Q. Zhang, Y. Li, High-performance all-solid-state yarn supercapacitors based on porous graphene ribbons, *Nano Energy* 12 (2015) 26–32, doi: 10.1016/j.nanoen.2014.11.056.
- [49] H.F. Ju, W.L. Song, L.Z. Fan, Rational design of graphene/porous carbon aerogels for high-performance flexible all-solid-state supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 10895–10903, doi: 10.1039/C4TA00538D.

- [50] Q. Chen, X.M. Li, X.B. Zang, Y.C. Cao, Y.J. He, P.X. Li, K.L. Wang, J.Q. Wei, D.H. Wu, H.W. Zhu, Effect of different gel electrolytes on graphene-based solid-state supercapacitors, *RSC Adv.* 4 (2014) 36253–36256, doi: 10.1039/C4RA05553E.
- [51] H. Gao, K. Lian, Effect of SiO₂ on Silicotungstic Acid-H₃PO₄-poly(vinyl alcohol) Electrolyte for Electrochemical Supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A505–A510, doi: 10.1149/2.053303jes.
- [52] C.S. Lim, K.H. Teoh, C.W. Liew, S. Ramesh, Capacitive behavior studies on electrical double layer capacitor using poly (vinyl alcohol)-lithium perchlorate based polymer electrolyte incorporated with TiO₂, *Mater. Chem. Phys.* 143 (2014) 661–667, doi: 10.1016/j.matchemphys.2013.09.051.
- [53] C.S. Lim, K.H. Teoh, C.W. Liew, S. Ramesh, Electric double layer capacitor based on activated carbon electrode and biodegradable composite polymer electrolyte, *Ionics* 20 (2014) 251–258, doi: 10.1007/s11581-013-0982-2.
- [54] Y.F. Huang, P.F. Wu, M.Q. Zhang, W.H. Ruan, E.P. Giannelis, Boron cross-linked graphene oxide/polyvinyl alcohol nanocomposite gel electrolyte for flexible solid-state electric double layer capacitor with high performance, *Electrochim. Acta* 132 (2014) 103–111, doi: 10.1016/j.electacta.2014.03.151.
- [55] M. Rosi, F. Iskandar, M. Abdullah, Khairurrijal, Hydrogel-polymer electrolytes based on polyvinyl alcohol and hydroxyethylcellulose for supercapacitor applications, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 4251–4256.