بسمت پلیمرهای انعطاف پذیر و ابزار کاغذی ذخیره سازی انرژی

همه ابزار ذخیره سازی انرژی پلیمری و کاغذی از نظر محیط دوستانه بودن , انعطاف و هزینه و جامعیت دارای مزایای ذاتی در مقایسه با باتریهای موجود و سوپرخازنها می باشند .تحقیقات در این حوزه دارای شتاب خاصی بود که ناشی از ساخت پلیمرها, ترکیبات و ابزار کاغذی می باشد. در گزارش جاری به مرور پریشرفتهای اخیر در زمینه توسعه ابزار ذخیره سازی انعطاف پذیر بر اساس پلیمرهای رسانای الکترونیکی و سلولهای حاوی ترکیبات خاص می پردازد و تاکید خاص آن بر روی باتریهای کاغذی و سوپرخازنها می باشد. پیشرفتهای اخیر در توسعه معمولترین پلیمرهای رسانای بکار رفته در نمونه های اولیه ابزار انعطاف پذیر , مزایا و معایب این نوع از ابزار و دو روش اصلی بکار رفته در ساخت آنها را بررسی می کنیم.

1. مقدمه

در حال حاضر تقاضای شدیدی برای توسعه ابزار ذخیره سازی محیط دوست , سبک وزن و انعطاف پذیر و ارزان وجود دارد. یک دلیل روشن برای این امر آنست که مواد ذخیره سازی انرژی تکنولوژی مهمی در پیوند با مواد تبدیل انرژی می باشند. در نتیجه این نیاز , تحقیقات فعلی برای توسعه مواد الکترود انعطاف پذیر و جامع بعنوان گزینه هایی برای مواد بکار رفته فعلی مثلا در باتری و سوپرخازنها انجام می شوند. در این فرایند , پلیمرهای رسانای الکترونیکی (ECP) مانند پلی پرول (PPy) , پلی نلین (PANI) و پلی تیوفن (PTP) بطور خاص مورد توجه می باشند زیرا مشخص شده که این مواد را می توان برای ساخت باتریهای پلیمری و سوپرخازنها بکار برد. بیش از دو دهه , ظرفیتهای نظری بالایی برای این مواد از محدوده های 100 تا 140mAgg-1 پیشنهاد شده که دلیل اصلی شاخص بودن تحقیقات در این نوع از مواد می باشد. همچنین نشان داده شده که لایه های نازک ECP قادر به اکسایش و کاهش در نرخ های بالا می باشند که نشان می دهد این مواد قادر به استفاده در کاربردهای با توان بالا می باشند. مسئله اصلی با باتریها و سوپرخازنهای ECP عموما پایداری سیکلینگ ضعیف , نرخ خود دشارژ بالا و ظرفیت کم ناشی از درجه تغلیظ پائین و میز محدودیت انتقال جرمی در لایه ضخیم پلیمر می باشد. مسلئه آخر بوسیله ساختار بندی نانوی مواد ecp , تولید لوله های کربنی نانو (cnt) حاوی ترکیبات یا رسوب ecp ها بشکل فیلم نازک بر روی زیربستر سطحی بزرگ حل شده است. از آنجایی که سوپرخازنهای ecp خاص برای هزاران پایداری از خود نشان داده اند , کارهای اخیر مشخص کننده پیشرفت شاخص در غلبه بر محدودیت پایداری سیکلینگ می باشد. مسئله پایداری زمانی کم و خود دشارژی دستگاه هنوز وجود داشته و متاسفانه تحقیقات کمی در زمنیه شناسایی این دو مشکل گزارش شده است. دیگر کمبودهای فعلی به قابلیت کاربرد ecp ها در ابزار انعطاف پذیر ذخیره سازی انرژی بر می گردد که ناشی از محلولیت ضعیف , انتشار و روشنایی مکانیکی می باشد. امکان پوشش دهی پلیمر های رسانا , انعطاف مکانیکی و قدرتمندی برای قادر کردن مدلهای بعدی ترکیبات تولید شده به برگه های ورقی به شکل مطلوب نیز بمیزان زیادی لازم است. افزایش شکل سلولی به دیگر مواد الکترود مانند CNT ها نیز جذاب بوده هم از نظر ویژگی مکانیکی و هم دیدگاه تولید .

در بیشتر توسعه های اخیر ابزار ذخیره سازی انرژی جهانی و انعطاف پذیر , چندین روش پذیرفته شده که در آن مواد الکترود رساناهای ضعیف یا پلیمر رسانا یا ترکیبی از پلیمر رسانا و انواع مختلف کرن بوده اند مانند CNTs . همچنین توجه زیادی بسمت استفاده تنها از cnt بعنوان ماده فعال همه دستگاه ها جلب شده است.

در بخش بعدی , به مرور وضعییت پلیمرهای رسانا بعنوان ماده الکترود برای ابزار ذخیره بار و توسعه پلیمر و باتریهای کاغذی و سوپرخازنها می پردازیم. تمرکز خاصی بر ابزار سلولی با CNT یا پلیمر رسانا بعنوان ماده فعال خواهیم داشت که پتانسیل زیادی از چنین دستگاههایی در کاربردهای نو وجود خواهد داشت. از آنجایی که داده های ابزار در نوشتجات با استفاده از انواع مختلف راه اندازها ثبت شده و محاسبات خازن و ظرفیت غالبا بر اساس جرم الکترود یا, یک نمونه اولیه کامل یا بدون توصیف پروسه نرمال سازی فعال انجام شده عموما بدست آوردن مقایسه روشن همه پارامترهای ماده الکترود یا دستگاه مشکل است . در مرور جاری , به خلاصه سازی ویژگیهای ارائه شده در مقالات اصلی بسنده کرده و در صورت بزوم روش اندازه گیری و محاسبه بکار رفته برای کسب نتایج را مشخص می کنیم.

1. مواد الکترود پلیمرهای رسانا

این بخش به توصیف مطالعات اخیر در زمینه مواد الکترود قابل کاربرد در توسعه ابزار ذخیره سازی جامع بر اساس پلیمرهای رسانا یا ترکیبات پلیمرهای رسانا با cnt ها بعنوان ماده فعال می پردازد. توسعه ترکیبات حاوی پلیمر سلولی و رسانا یا cnt ها نیز بررسی می شود زیرا این ترکیبات پایه توسعه باتریهای کاغزی بشمار می روند.

* 1. مواد الکترود بر پایه ppy

Ppy یکی از پلیمرهای رسانای کاربردهای ذخیره سازی انرژی بوده که بیش از بقیه مورد مطالعه قرار گرفته شده است. با داشتن جرم تکپار نسبتا پائین این ماده دارای ظرفیت ویژه تئوری 100mAhg-1 بوده که تغلیط آن 25% فرض شده است. این امر بهمراه پروسه سنتز مستقیم بر پایه پلیمرازیسیون الکتروشیمیایی یا شیمیایی , و امکان بکارگیری رسانه های آبی و غیر آبی و نیز سازگاری ppy با زیربسترهای متنوع , باعث شده تا توجه زیادی بسمت استفاده ppy بعنوان ماده فعال در الکترودهای رسانا جلب شود.

چندین مطالعه اولیه در زمینه ppy بر استفاده آن بعنوان ماده کاتد در باتریهای یونی لیتمی تمرکز داشته اند. حتی اگر الکترودهای ppy برای این کاربرد غیر رقابتی باشند, ppy باز هم اخیرا کاربردی جدیدی بعنوان پیشبرنده اضافی در کاتد و آندباتریهای لیتیمی یونی پیدا کرده است. یک الکترود ترکیبی پلیمر رسانای فلزی هیبرید , در فرایندی یک مرحله ای بر ورقه مسی با استفاده از عامل اکسایشی تولید شده برای پلیمرازسیون بعدی ppy تحت Electrodepositit (رسوب الکتریکی) قرار می گیرد.وقتی بجای لیتیم بعنوان آند استفاده می شود این ماده کارایی سیکلینگ بهتری را در مقایسه با الکترودهای تین خالص با همان ضخامت نشان می دهد. با اینحال , یکی از مسایل مهم این روش تک مرحله ای آنست که اکسیدانت تولید شده می تواند لایه فلزی را اکسید کند. Ppy قادر است تا برای جایگزینی مقداری از کربن رسانا و ماده پیوند دهنده کار رفته درکاتدهای lifepo4 نیز استفاده شود. کاتدهای ترکیب lifepo4/ppy دارای ظرفیت و ظرفیت نرخ بهتری از کاتدهای lifepo4 می باشند که توسط کربتهای رسانای مرسوم و مواد پیوند دهنده آماده شده اند. این امر پیشنهاد می کند که پلیمرهای رسانا می تواند نقشی در توسعه ماده الکترود پایدار جدید داشته باشد.

کاربرد ppy بعنوان ناده الکترود افزاینده ظرفیت در سوپرخازنها در 10 سال گذشته مورد تمرکز قرار گرفته شده است. در زیر ساختارهای نانو , فعالسازی های مختلف ppy را بهمراه ترکیبات حاوی cnt , شکل دیگر کربن و ترکیب با دیگر پلیمرها را موردبحث قرار می دهیم.

الکترود سوپرخازنهای ppy با ساختار نانوی پر منفذ بوسیله رسوب الکتریکی بر ورقه های ti آماده شده اند و از اسکنهای ولتامتری سیکلی 200mVs-1 در اسید اکسالیک نیز استفاده می کنند. ظرفیت ویژه 480Fg-1 از آزمایشات ولتامتری سیکلی 3 الکتروده بدست آمده و 9% کاهش در ظرفیت برای 1000 سیکل دیده شده است. این نتایج نشان می دهد که پرمنفذی بالای ماده را می توان طی رسوب الکتریکی بدست آورد و این امر باعث تسهیل سیکل سریع ماده می شود.

چندین استراتژی برای فعالسازی الکترود سوپرخازنهای ppy شامل رسوب میسلی , خود تغلیظی با آنیون های چسبیده و کاربرد سولفونات ارول نیز مورد مطالعه قرار گرفته شده است. نتیجه گرفته شد که ریلکس ساختاری که منجر به تسهیل جذب حلال و دستیابی به یون تغلیظ شده می شود ابزامی بوده وو نشان داده شد که فعالسازی فیلمهای ppy با ضخامت 15-20um می تواند در نرخ اسکن 300mVs-1 دارای برگشت پذیری سیکلیک باشد. علائم برگشت پذیری در سیکلهای نسبتا بالا نیز امید بخش بوده اگر چه ظرفیت چنین فیلمهایی در این نرخ اسکن مشخص نیست.

ریخت شناسی و ساختار فیلم ppy با ضخامت 60 تا 100um که آنیونهای مختلف تغلیظ شده با استفاده از تجزیه نور میکروسکوپی یا اشعه ایکس مشخص شده است. نشان داده شد که کاربرد کلرید فیلم تغلیظ شده منجر به افزایش ظرفیت و نیز افت سریعتر ظرفیت با افزایش نرخ اسکن در مقایسه با فیلمهای تغلیظ شده با تولن سولفونات p می شود. Ppy تغلیظ شده با nafion نیز بعنوان ماده الکترود مطالعه شده است که دارای ظرفیتی در حد 344Fg-1 می باشد یعنی کمتر از پرکلرات. با اینحال , فیلمهای تغلیظ شده با nafion دارای کارایی سیکلیک بیشتری هم در نرخ اسکنهای بالا و نیز پس از 3000 سیکل بوده اند. تاثیر تغلیظ گرهای مختلف بر ظرفیت , پایداری و ظرفیت نرخ فیلمهای ppy نشان می دهد که ویژگی های الکتروشیمیایی این پلیمرها به اندازه و سیالیت تغلظ گر آنیونی بستگی دارد.

ترکیبات ppy با cnt ها بعنوان راه حلی موثر برای بهبود ویژگی های مکانیکی و الکتروشیمیایی الکترودهای مواد شبه خازنی پیشنهاد شده است. ظرفیت سه الکترودی برای ترکیب با لایه های ppy با ضخامت 250nm تا 192Fg-1 نیز گزارش شده است. مقدار متناظر 131Fg-1 برای ترکیب 1:1 مرکب از cnt تک دیواره و ppy گزارش شده است. Cnt های چند دیواره ای پوشیده با ppy الکتروپلیمرایز شده نیز دارای ظرفیت ویژه سطحی خوبی می باشد تا میزان 2.55Fcm-2 . حضور cnt ها احتمالا منجر به بهبود کارایی سیکلینگ الکترود ppy هم می شوند. افت ظرفیت تا 20% پس از 2000 سیکل و 25% پس از 5000 سیکل برای الکترودهای حاوی cnt چند دیواره ترکیب شده با ppy و برای ppy رسوب شده الکتروشیمیایی و cnt چند دیواره ای دیده شده است . هرچند این افت خازنها برای بسیاری از کاربردهای عملی بالا می باشند , روشن است که ppy و cnt می توان برتری شاخصی را برای پایداری سیکلینگ نسبت به ppy تنها داشته باشد.

دیگر مواد کربنی غیر از cnt نیز برای الکترودهای ترکیبی ppy بررسی شده اند البته بمیزان کمتر. پس یک الکترود بر پایه کربن فعال شده و ppy الکتروپلیمرایز شده ظرفیت ویژه 354Fg-1 را از آزمایش CV در 1mVs-1 بدست آورده و ppy پلیمرایز شده شیمیایی که بر روی ماتریس فیبرهای گرافیتی پوشش داده شده دارایظرفیت ویزه 400Fg-1 در نرخ اسکن 10mVs-1 می باشد. یک الکترود مرکب از لایه ppy پلیمرایز شده شیمیایی در ترکیبی از فیبرهای کربن تبخیری (VGCF) و کربن فعال شده (AC) دارای ظرفیت ویژه 140fG01 می باشد. از آنجایی که ظرفیت در سه مرجع ذکر شده همه با استفاده از ولتاموگرام سیکلیک در مد سه الکترودی پس ازنرمال سازی بر اساس وزن کل الکترود محاسبه شده بودند , این مقادیر مستقیما با ظرفیت ویژه ترکیب cnt که در پاراگراف قبل ذکر شد قابل مقایسه نیست. ظرفیت نرخ عالی برای ppy با ضخامت 5nm در الکترودهای vgcf/ac با نرخ اسکن 200mVs-1 مشاهده شده است. این امر را می توان به نوار نازک بکار رفته که تضمین کننده انتقال جرم به اندازه کافی سریع یونها در لایه های ppy می باشد نسبت داد.

کربن منفذدار دووجهی نیز بعنوان ماتریس بکار رفته و الکترود ترکیبی با استفاده از الکتروپلیمرایز کردن ppy در ماکروکوپر ماتریس کربن تهیه شد. این الکترود بجای الکترود لیتیم ارزیابی شده و ظرفیت 78mAhg-1 گزارش شده است. ترکیب کربن شیشه ای مشبک /ppy اخیر بعنوان الکترود باتریهای لیتیمی تست شد. نشان داده شد که این الکترودها می توانند ظرفیت ویژه ای تا مرز 95mAhg-1 را داشته باشند. با اینکه مقدار دوم امیدبخش است , ظرفیتهای کربن منفذدار بر پایه ترکیب ppy هنوز هم کم است اگر بخواهیم ظرفیت ر حسب وزن ترکیب را ارزیابی کنیم.

دیگر مفهوم مورد توجه و مهم استفاده از هیدروژلهای پلیمر رسانا بعنوان ماده الکترود در سوپرخازنها می باشد. در تحقیقی ppy بر روی سطح هیدروژل poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)-poly(styrenesulfonate) (PSS) در بالای سطح طلایی الکتروپلیمیرایز شد که ب ماده الکترود تمام پلی مری سه بعدی با ظرفیت ویژه 70fG-1 تبدیل گردید. گزراش شد کهالکترود هیدروژل منفذدار دارای چگالی تغذیه بالاتری بوده است بدون افت شاخص چگالی انرژی.هر چند این ظرفیت نرخ تحت تاثیر قرار گرفته است , ظرفیت مواد در ارزیابی وزن هیدروژل ورم کرده کم بوده است زیرا مورد دوم تا 90% آب داشت.

در حالی که ppy ماده الکترود جامع و عامی می باشد محدودیت اصلی این ماده در کاربردهای سوپرخازن عموما به پایداری سیکلینگ آن مرتبط می باشد. با این حال , پایداری بهبود یافته سیکلینگ برای ppy ترکیب شده با cnt و mno2 قطعا پیشرفت جالب توجهی بسمت پذیرش عمر سیکل آن می باشد. باز هم کارهای بیشتری برای دستیابی به فهم اساسی در زمینه فرایندهای موجود در کاهش ماده بر اثر سیکلینگ و نیز در زمان ذخیره سازی لازم است. جدول 1 جدیدترین داده های نوشتجات مربوط به الکترودهای ppy را برای سوپرخازن و باتری نشان می دهد.

جدول 1 : داده های نوشتجات مربوط به الکترودهای ppy برای کاربردهای سوپر خازن و باتری

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| مرجع | توضیحات | چگالی توان | چگالی انرژی  | ظرفیت | ظرفیت الکتریکی | ماده |
|  |  |  |  |  |  |  |
|  | جرم ppy , ظرفیت CV  |  | Ppy بر ورقه ti  |
| جرم ppy یک الکترود , ظرفیت سنجش شارژ.دشارژ 1ag-1 | Ppy بر سیم نانو |
| جرم ppy | Ppy بر فیبر کربن |
| جرم ppy  | Ppy بر کربن/ptp بر کربن(a) |
| جرم ppy |  |
| جرم ppy یک الکترود ,اندازه گیری ظرفیت cv 1000mVs-1  |  |
| جرم ppy یک الکترود , ظرفیت cv1000mvs-1  |  |
| جرم یک الکترود ظرفیت cv  |  |
| جرم یک الکترود ظرفیت cv |  |
| ظرفیت سنجش شارژ/دشارژ, نرمال سازی ناشناخته |  |
| جرم الکترود , ظرفیت CV , 10mVs-1  |  |
| جرم یک الکترود, ظرفیت اندازه گیری شارژ و دشارژ |  |
| جرم وزن فعال یک الکترود ظرفیت از اندازه گیری شارژ/دشارژ 1mAcm-2  |  |
| ظرفیت CV , 10mvs-1 نرمال سازی ناشناخته  |  |
| جرم کربن و ppy یک الکترود , ظرفیت از شارژ/دشارژ در محدوده 1-2.4 و  |  |
| جزم ppy الکترود , ظرفیت شارژ/دشارژ در 2-3.8V li/li+  |  |
| ظرفیت شارژ/دشارژ 1ag-1 نرمال سازی ناشتاخته  | کربن با منافذ دوطرفه /ppy  |
| نرمال سازی ناشناخته  | کربن شیشه ای مشبک / ppy |
|  | گرافن / سیم نانوی ppy فیبری |
|  |  |
| جرم الکترود , ظرفیت از cv 100mVs-1  |  |

a)پلیمرازیسیون الکتروشیمیایی , b) پلیمرازیسیون شیمیایی c) سنجش 3 الکترودی d) سنجش دوالکترودی

* 1. مواد الکترود pani

برای بیش از 30 سال توجه زیادی بسمت ماده الگترود pani برای باتری و سوپر خازن جلب شده بود . دلایل این امر اصولا ناشی از ظرفیت ویژه pani , قابلیت پردازش آن و پایداری شیمیایی در هوا و رسانایی بالا و ویزگی های سیکلینگ الکتروشیمیایی مطلوب می باشد. الکتروشیمیایی pani از سوی دیگر پیچیده تر می باشد (مثلا نسبت به ppy) زیرا حداقل دو واکنش ردکسی و چندین وضعیت اکسایش pani برای آماده سازی آن لازم است. همچنین حداقل دو اکسایش اول در سکون پروتوندار کردن و حالت برعکس حضور داشته که منجر به پیچیدگی بیشتر موضوع می شود. در حالی که تشمیل نمک امرلدین پروتوندار رساناست , همه دیگر اشکال oanu غیر رسانامی باشند یعنی بر خلاف ppy و ptp رسانایی و در نتیجه فعالیت الکتریکی فیلمهای pani به ph بستگی دارد. همچنین اشاره شده که فیلمهای pani می توانند در ph بالا ی 9 نیز سیکل داشته باشند یعنی فیلمها فقط بین وضعیتهای امردلین و لئوکومردالین تغییر وضع داده و غالبا افت فعالیت الکتریکی برای ph بالاتر از 3 یا 4 گزارش شده است که شاید ناشی از پرتون زدایی نمک امرالدین می باشد. افت فعالیت الکتریکی با احتمال بیشتری ناشی از فرسایش سریع پلیمر در مقادیر ph بالا می باشد.

چندین گروه تحقیقی به بررسی احتمالات بهبود ویژگیهای الکتروشیمیایی pani با کنترل ریخت شناسی فیلمهای ته نشین شده پرداخته اند. ماده pani منفذدار با مساحت سطحی ویژه 211m2g-1 با استفاده از دودیسیلسولفات بعنوان قالب نرم آماده سازی شد. با استفاده از تنظیمات سه الکترودی , ظرفیت ویژه 1570Fg-1 را می توان با استفاده از چگالی جریان 10mAg-1 بدست آورد. افت 20% خازن طی 3000 سیکل در چگالی جریان 100mAg-1 بدست آمد ولی ظرفیت باز هم 606Fg-1 بوده است (پس از 1000 سیکل) . پس روشن است که مساخت سطحی بزرگ فیلمهای pani را بندرت با شرایط رسوب الکتریکی بتوان کنترل نمود.

برای فیبرنانوهای PANI که بوسیله فرایند کشت مستقیم بدست آمده اند , ظرفیت 122Fg-1 برای نانوفیبرHCL امرلدین گزارش شده است. فیبر PANO بعدی دارای قطر میانگین 20 تا 60nm بوده و پیشنهاد شده که بوسیله پلیمرازیسیون PANI بر سطح قالب بذر فیبر نانو ساخته می شود. تاثیر دوم خیلی جالب توجه است زیرا می تواند توصیف گر تاثیر شناخته شده شرایط پلیمرازاسیون بر ویژگی رسانایی پلیمر باشد.

در یک بررسی نظری و تجربی ظرفیت فیبر نانوی PANI در H2SO4 , بترتیب 2000 و608Fg-1 بدست آمده و پیشنهاد شد ه که این ظرفیت آزمایشی خیلی پائین بوده و به نرخ انتقال جرم آنیون و رسانایی خیلی پائین pani محدود است. از آنجایی که مقدار نظری بر مبنای اکسیداسیون 100% فیبر نانوی pani بوده است , نشاندهنده وجود یک وضعیت اکسید شده حاوی یون شمارنده برای هر اتک نیتروژن بوده و مقدار نظری غیر واقعی است. پس نتایج آزمایش باید با مقادیر نظری قابل مقایسه نباشند مانند 750Fg-1 . با اینحال , از آنجایی که ظرفیت ویژه با افزایش نرخ ساکن دچار کاهش شاخصی می شود , نتایج نشان می دهند که مشکل با محدودیت انتقال جرم برای افزایش نرخ اسکن بیشتر می شود. از اینرو مورد آخر نشان می دهد که این مشکل ممکن است با فیبر نانوی PANI نیز دیده شود که احتمالا به ضخامت , رسانایی و منفذهای فیبر نانوی خاص بستگی دارد.

لایه های PANI , شکلهای مختلف از نمونه های باز تا فشرده تر بر اساس ماده کاتد با آند Zn در الکترولیت  مقایسه شده اند. نتیجه گرفته شد که شارژ/دشارژ لایه های PANI به لایه نسبتا نازک در واسط پلیمر/محلول وابسته است. ظرفیت شارژ ویژه تا 170mAhg-1 را می توان برای ساختارهای پرمنفذ بدست آورد که ظرفیتهای خاص تا حدود 885Fg-1 بر اساس منحنی شارژ/دشارژ بدست آمده اند. در حالات باتری , افت ظرفیت 20% طی 20 سیکل اول بدست آمده است که به انتشار زنجیره پلیمر با وزن مولکولی کم که در ماتریس پلیمر به دام افتاده نسبت داده شده است . نیاز به تماس خوب و قابل اعتماد بین لایه PANI و زیرلایه نیز تحت فشار قرار داشته که بر اساس اندازه گیری امپدانس ac قبل و بعد سیکل مواد مشخص شده است. این یافته ها و فرضیه های مربوط به انتشار بخشهای مولکولی کم جالب توجه می باشند زیرا این موضوعات بر پایداری الکتروشیمیایی مواد اثرگذارند. انتشار پلیمر های کوچک می تواند برخی از مشکلات خود دشارژی مشاهده شده برای پلیمرهای رسانا را توصیف کند.

Pani های مرتب شده شبه مو که بر کربنهای با منفذ مزو رشد داده شده اند با ظرفیت ویژه تا 940 Fg-1 برای ترکیب و 1221 برای pani نیز توصیف شده اند. با افزایش چگالی جریان از .5 تا 5ag-1 , ظرفیت ترکیب به 940 تا 770 fg-1 کاهش پیدا کرده و افت ظرفیت پس از 3000 سیکل حدودا 5% است . ظرفیت بالا, ظرفیت نرخ , و پایداری سیکل بر اهمیت استفاده از پلیمر های دارای منافذ کافی تاکید دارند که در آن الکترولیت در تماس خوبی با پلیمر می باشد.

ظرفیتهای ویژه بالاتر تا 2200fg-1 در چگالی جریان .67aG-1 بدست آمده و برای لایه های نازک pani پر منفذ ته نشین شده بر مونولیت کربن گزارش شده است. همانطور که در شکل 1 دیده می شود , منحنی های شارژ و دشارژ توسط ولتاموگرام سیکلیک و ظرفیت ویژه بعنوان تابعی از جریان ویژه ترسیم شده اند که منجر به ایجاد کارایی بهتر شاخص نسبت به ترکیب مربوطه بر اساس مونولیت کربن شده است. مونولیت کربن دارای مساحت سطحی 277m2g-1 و حجم منفذ .47cm3g-1 می باشد و قطر منافذ مزو و ماکروی آن حدود 7, 1-4um می باشند. ظرفیت ویژه 1270 Fg-1 حتی در چگالی جریان 66.7ag-1 و در توان ویژه 47kWkg-1 بدست آمده است , انرژی ویژه هم بمیزان 173Whkg-1 می باشد . نتایج بر اساس ساختار یکتای مونولیت توصیف شده است که تسهیل کننده نفوذ سریع الکترولیت به لایه pani می باشد. پایداری سیگلینگ خوب یعنی 10% افت در ظرفیت ویژه پس از 1200 سیکل نیز بهمین نحو نشان داده شده است. ظرفیتهای ویژه تا 35fg-1 کمتر وجود داشته , با اینجال زمان که نرمال سازی بر اساس وزن ترکیب انجام شده تا اینکه بر اساس وزن لایه pani باشد , دیده شده است. این حقیقت که ساختار پر شده الکترولیت منفذدار بکار گرفته شده است بدان معناست که ظرفیت ویژه در وزن کل دستگاه نسبتا کم است. با اینحال این مفهوم بخوبی نشان می دهد که ساختارهای منفذ دار , امکان حرکت سریع یونها را در زمان شارژ و دشارژ تسهیل می کند.



شکل 1مقایسه منفذ  و منفذ نانو  ترکیب مونولیت کربن pani بر اساس ولتاموگرام سیکلیک ثبت شده در نرخ اسکن 5-mVs-1 A ) منحنی های شارژ و دشارژ بدست آمده با جریان 1mA , b ) ظرفیت ویژه pani بعنوان تابعی از جریان ویژه , c) و ظرفیت ویژه ترکیب بنعوان تابعی از جریان ویژه . d) چاپ با مجوز مرجع [16] .

در مقاله منتشر شده جدیدی , لایه نازک pani بر سطح کربن با منافذ ماکروی مرتب شده سه بعدی بعنوان ماده الکترود برای سوپر خازن مورد مطالعه قرار گرفته شده است. ظرفیت ویژه 1490Fg-1 برای ترکیب آماده شده گزارش شد با اینحال بیشتر منافذ زیربستر کربن پس از رسوب لایه های pani بسته شدند. مورد آخر نیز منجر به افت حفظ ظرفیت در زمان افزایش نرخ شده است. حجم توان با 3.0kWkg-1 و انرژی ویژه با 182Whkg-1 بر اساس وزن pani یکی از الکترودها شروع شد. ظرفیت ترکیب 352fg-1 بوده که از چگالی جریان .5Ag-1 استفاده کرده و با چگالی انرژی ویژه 49Whkg-1 متناظر است. مشخص شد که 85% ظرفیت پس از 1000 سیکل باقی مانده است. پس واضح است که ظرفیت ویژه نسبتا بالا و پایداری امید بخش را می توان با مواد pani پرمنفذ بدست آورد اگر چه کار بیشتری برای بهینه سازی توزیع منفذاین مواد لازم می باشد.

مطالعات ترکیبات pani با cnt های تک دیواره نشان داده اند که ظرفیتهای ویژه و مقدار توان ویژه 485fg-1 و 2.25kWkg-1 بترتیب بدست آمده اند. نتیجه دوم برای ترکیبی شامل 73wt% pani برای افت 5% ظرفیت ویژه در 500 سیکل اول می باشد. این نتایج هم قیاس با نتایج بدست آمده برای ترکیب ppy با cnt می باشند که در آن پایداری کلی برای ترکیب cnt دیده شد.

همچنین ترکیبات شامل گرافن و pani با استفاده از روش میکروویو-محلول گرمایی آماده شده اند. برای گرافن 50:50 wt% ترکیب pani , ظرفیت ویژه 4.8 Fg-1 را می توان در مقایسه با 100Fg-1 گرافن پریستین بدست آورد. ترکیات با غلظت پائینتر pani نیز در باتری های li-ion تست شده اند برای بهبود پایداری سیکل آند گرافن. ترکیب نانوی گرافن و فیبر نانوی pani بوسیله اکسیداسیون شیمیایی آنیلین در حضور اکسید گرافن دارای بازده ظرفیت ویژه 480 Fg-1 در چگالی جریان .1Ag-1 می باشد. همانطور که کار بر ترکیبات دارای گرافن و پلیمر های رسانا در فاز توسعه قرار دارد , بهبودهای شاخصی از ویژگی های الکتروشیمیایی را نیز می توان انتظار داشت. همچنین باید دید که گرافن ماده ای مناسب و عملی برای دستگاه های واقعی می باشد یا نه .

مواد الکترود pani خیلی مورد توجه بوده و تحقیقات اخیر نشان می دهد که پایداری و ظرفیت نرخ این مواد را می توان بوسیله فیبرهای نانو یا ترکیبات کربنی مختلف بهبود د اد. موانع آن هم قیاس با موانع ppy و ptp بوده و اصولا شامل مشکلات پایداری و وابستگی به ph کمپلکس در وضعیتهای مختلف ردکس می باشد. جدول 2 خلاصه ای از داده های نوشتجات اخیر در زمینه الکترودهای pani را برای باتری و سوپر خازن نمایش می دهد.

جدول 2: داده های نوشتجات در زمینه الکترودهای pani برای سوپر خازن و باتری

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| مرجع | توضیحات | چگالی توان | چگالی انرژی | ظرفیت | ظرفیت الکتریکی | ماده |
|  |  |  |  |  |  |  |
| آماده شده با روش پالس گالوانوستاتیک, ظرفیت و چگالی انرژی ویژه w.r.t جرم pani  |  | Pani فیبری نانو |
| جرم pani | ناتوفیبرpani |
| جرم pani | Pani مویی بر کربن با منفذ مزو |
| جرم pani | Pani با cnt تک دیواره |
| جرم pani | Pani منفذدار نازک با مونولیت کربن |
| در الکترولیت  , ظرفیت بر اساس منحنی شارژ/دشارژ. روش نرمال سازی ناشناخته | لایه های pani بجای آند zn  |
| دراسید سولفوریک , جرم pani | نانوفیبر pani  |
| جرم pani | Pani بر فلز ضدزنگ |
| آماده شده با روش سولوترمال میکروویو . جرم ترکیب  | Pani و ترکیبات گروفن |
| جرم pani | لایه pani بر کربن با منفذ ماکروی مرتب شده سه بعدی  |
| آماده شده با اکسید شیمیایی آنیلاین با حضور اکسید گرافن, جرم pani | نانوفیبر pani/گرافن |
| جرم pani | Pani منفذدار |
| غیر آبی جرم pani و 1نافتول | آند pani بر pt , کاتد پلی نفتول 1 |
| ترکیب با گرافیت یا کربن سیاه , نرمال شده با w.r.t جرم pani | نانوفیبر pani و لوله نانو |
| ساخته شده از تبخیر محلول pani اندازه گیری شده بجای الکترود li طی شارژ . جرم pani | Pani تغلیظ شده با سولفور دیمتیل |
| در باتری یون- li و سوپرخازن متقارن , 5000 سیکل | سیم نانوی pani منفذدار |
| رشد الکتروشیمیایی در قالب آلومینیا , سوپر خازن متقارن , جرم pani | Pani تغلیظ شده paa  |
| سوپر خازن متقارن | فیبر نانوpani پنهان شده نافیون |
| سوپرخازن متقارن قابل انعطاف و از شارژ/دشارژ در 1mAcm-2 | Pani بر کربنهای منفذدار فعال شده |
| نرمال شده با استفاده از جرم pani یک الکترود | ترکیب pani با buckypaper  |
| از منحنی شارژ/دشارژ در  در راه انداز متقارن , نرمال سازی ناشناخته | ترکیب کاغذی pani-cnt  |
| جرم pani |  |
| از cv در 1m h2so4 جرم الکترود کاغذی | Pani بر کاغذ گرافن  |

A)پلیمرازیسیون الکتروشیمیایی b)پلیمرازسیون شیمیایی c) سنجش 3 الکترودی d) سنجش 2 الکترودی

* 1. مواد الکترود بر پایه ptp

Ptp و مشتفات آن در اواسط دهه 1980 کشف شده و گروهی از پلیمرهای رسانای ناجورحلقه حاوی سولفور را تشکیل داده که بهمراه ppy و pani جزء معمولترین مواد غیر فلزی بررسی شده برای ذخیره سازی انرژی بشمار می رود. جدا از رسانایی بالا , بزرگترین مزیت آن امکان استفاده از تغلیظ و عدم تغلیظ n علاوه برp برای ذخیره سازی بار می باشد که با ppy و pany عملی نیست. شکل 2 نشان دهنده یک ولتاموگرام سیکلیک نمونه از ویژگی های ptp با تغلیظ p وn می باشد. در حالی که تغلیظ p با افزایش برگشت پذیر یونها بوسیله اکسیداسیون ecp در پتانسیل آندی مرتبط است , تغلیظ n به افزایش برگشت پذیر یونها بوسیله کاهش ecp در قطبی سازی کاتدی مرتبط می باشد. پس هم وضعیت p و هم n رسانا بوده و در عین حال وضعیت تغلیظ نشده غیر رساناست. وجود وضعیت تغلیظ n عموما بخ پتانسیل کاتدی نسبتا بالا نیاز داشته و فقط برای چندین نوع از ecp ها قابل دستیابی است مانند پلی استیلین , پلی پی فنلین , و ptp . با اینحال , فقط ptp ها پایداری کافی برای استفاده در کاربردهای صنعتی را از خود نشان می دهند.

انتخاب الکترولیت برای بدست آوردن کارایی بالا در دستگاه های ذخیره انرژی ptp لازم است و معمولترین حلال های غیر آبی بکار رفته شامل استونیتریل , کربنات پروپیلن یا کربنات اتیلن و کلرید متیلن می باشد. با اینحال بنظر می رسد که استونیتریل حلال غیر آبی ترجیح داده شده می باشد که ناشی از پنجره ولتاژ پایدار گسترد ه و رسانایی محلول بالا در مقایسه با کربنات پروپیلن می باشد. بنظر می رسد نوع کاتیون بکار رفته در دستیابی به تغلیظ n دارای تاثیر شاخصی بر کارایی کلی سیستم های ptp باشد. مثلا , سیستم های بر پایه نمکهای تتراآلکامونیوم در حلال مناسب عموما به دیگر نمکها ترجیح داده می شوند مخصوصا آنهایی که فلز آلکالی باشند مانند li+ زیرا یون آخر دارای پوسته حلال بزرگتری بوده که از تغلیظ n جلوگیری می کند. ادعا شده که حتی Bf4- و pf6-هم در میان دیگر آنیونها مانند trifluoromethanesulfonate cf3so3- دارای مزیت تغلیظ n می باشد. با اینحال شایان ذکر است که با وجود همه پیشرفتها , وضعیت تغلیظn هنوز هم بشدت حساس به کاهش بیش از حد و تخریب سریع ساختار برگشت پذیری می باشد ولی تغلیظ p پایداری بیشتری دارد. بعلاوه پایداری وضعیتهای n به اندازه یون شمارنده و ویژگی های حلال وابستگی بیشتری دارد.

در قیاس با بیشتر پلیمرهای رسانا , ptp می تواند از نظر شیمیایی و الکتروشیمیایی سنتز شود. ادعا شده است که مونمرهای بایتیوفن ECP رسانایی بهتری از از تیوفن و ترتیوفن دارند. برای غلبه بر پایداری کم سیکلینگ ptp و نیز بهبود برخی ویژگی های دیگر مانند حلالیت در حلالهای عمومی , گذرناپذیری و فشردگی پذیری , ptp های مختلفی مورد توجه قرار گرفته شده اند. Pedot بعنوان یکی از پایدار ترین نوع ptp تلقی شده و در طراحی های مختلف دستگاه های ذخیره سازی انرژی بکار گرفته شده است. شایان ذکر است که پردازش پذیری پس از سنتز ptp را می توان با استفاده از ptp آلکیل جایگزین شده مانند poly 3-octyl بهبود داد که قابل و حل و گذرپذیر بوده و در نتیجه دتر سطج مواد زیربستر مختلف قابل استفاده می باشد. کاربرد دیگر ptp های قابل حل نیز توصیف شده است. پیشنهاد شده است که گروه های دهنده الکترون مانند الکیل هم قابلیت حل و هم قابلیت گذر را بهبود می دهند و در عین حال گروه های الکترون دهنده قوی مانند الکوسی بمیزان زیادی پتانسیل اکسیداسیون و انرژی شکاف باند را کم می کنند . همچنین مشخص شده که با معرفی گروه های cyanovinlene و تغییر واحدهای دهنده/گیرنده در ptp می توان پیوند π پیشرفته ای را بدست آورد. بی تیوفن  با ظرفیت ویژه نظری 209mAhg-1 ,نیز بعنوان ماده الکترود برای باتریها و سوپرخازنها پیشنهاد شده است.

گفته شده که فیلم منفذدار  بر روی زیربسترهای منفذدار آلومینا یا طلا هم دارای ظرفیت خیلی بالایی می باشد که با ruo2 برای پوشش 20nm ptp شجری قابل مقایسه است. چگالی توان و انرژی بترتیب 6kWkg-1 و 25whkg-1 بدست آمده است. این امر به حضور سه ناحیه پلیمرازیوسیون در مونمر شجری نسبت داده شده است که اچازه تشکیل ساختارهای ثانویه با درجه بالاتر در پلیمرهای خطی را ممکن می سازد.

اخیرا , رسوب پوشش خیلی نازک ppy و pedot بر فیبرنانوی الکتروسپوم با استفاده از تکنیک پلیمرازیسیون فاز تبخیر نشان داده شده است. ضخامت پوشش بین 5 تا 12nm و ظرفیت ذخیره بار 32mAhg-1 با برگشت پذیری 97% گزارش شده است. این کار مشابه با کار بر روی لایه های نازک ppy و pani می باشد که قبلا مورد بحث قرار دادیم.



شکل 2 ولتاموگرام سیکلیک نمونه برای ptp با ویژگی های تغلیظ p و n . برگرفته و با مجوز [103] کپی رایت 1993 .

یکی از محدودیتهای مهم استفاده از سیستم تغلیظ p/n در هازنهای الکتروشیمیایی علاوه بر پایداری ضعیف وضعیت n , ظرفیت خیلی کمتر وضعیت دوم در مقایسه با وضعیت p می باشد. ظرفیت وضعیت n گاهی به 1/10 ظرفیت p می رسد. معرفی گروه های پس گیرنده الکترون مانند  به ptp می توان این اثر را کاهش داد. همچنین با معرفی گروه های دارای پیوستگی الکترون بالا مانند فلورنن و اکسیدازول اخیرا گزارش شده است که سطوح تغلیظ n حتی گاهی بیش از p بوده اند. پیشنهاد شده است که وجود گروه های بازگیرنده الکترون باعث می شود شروع تغلیظ n و p به پتانسیلهای بالاتری تغییر کرده و ولتاژ های مدار بازی مانند 4.2V را ممکن سازد.

برای بهبود کارایی الکتروشیمیایی, بسیاری از گروه ها سعی در آماده سازی ptp با مساحت سطحی خیلی بزرگ کرده اند که موازی با ppy و pani می باشد. یکی از روشهای امیدبخش شامل استفاده از ژل پلیمر pedot-pss با پیوند عرضی با یونهای mg2+ بوده که باعث افزایش 25 برابری ظرفیت در ماتریس متورم در مقایسه با سیستم های غیر متورم می شود. با اینحال , همانطور که می توان انتظار داشت , این مفهوم دارای موانعی است که سیستم های ورم کرده مقادیر زیادی آب را انباشته کرده که الکترودها را سنگین تر کرده و در نتیجه منجر به کاهش چگالی انرژی ویژه می شود. گروه های دیگری لوله ها و میله های نانو ptp نانو را برای توسعه ظرفیت ذخیره بار و چگالی تغذیه توسعه داده اند. قالبهای مبتنی بر روشهای ساخت pmettp در سال 1994 و نیز انتشارات منتشر شده توصیف شده است. رشد قالب لوله ها و میله های نانو ناشی از تعاملات الکترواستاتیک و سولوفوبیک نیز توصیف شده است. بدین روش , رشد پلیمر رسانا بمیزان زیادی تحت کنترل بوده و ترجیحا در امتداد منافذ دیواره های قالب ادامه می یابد و با تغییر غلظت و پتانسیل الکتروپلیمرایزسیون , هم لوله و هم میله های نانو را می توان ساخت. شکل 3 نشان دهنده یک SEM و تصویر میکروسکوپی الکترون انتقال لوله و میله نانو pedot با روش رشد مبتنی بر قالب در پتانسیلهای مختلف اکسیداسیون می باشد. لوله های نانو بطور نمونه در پتانسیلهای بالا ئ غلظت پائین بدست می آیند و میله های نانو در پتانسیل پائین و غلظت مونمر edot بالا ساخته می شوند. برای فیلمهای pedot مرسوممعمولا 1-2 ثانیه لازم است تا رنگ از آبی به شفاف تغییر یابد در حالی که درلوله های نانو فقط طی 10ms مسیر های انتشار برای یون شمارنده کوتاه می شود. می تواتن نتیجه گرفت که ptp ها بخاطر امکان غلظت n/p و انعطاف بالا بر اساس شیمی خود و فرایندبهینه سازی , گزینه های الکترود امیدبخشی برای ppy و pani و کربن فعال شده با مساحت سطحی بالا بشمار می روند ولی با احتمال کمتری بتوانند با اکسید فلز رقابت کنند. کارهای بیشتری برای پایدار سازی ptp های تغلیظ n لازم است. مروری بر ویژگی های مواد الکترود ptp مختلف در جدول 3 ارائه شده است.

* 1. پوشش های پلیمر رسانا بر سلولز

در توسعه دستگاه های ذخیره سازی کاغذی , ترکیبات پلیمر رسانا با سلولز مورد نوجه خاصی می باشند مخصوصا پروسه های تولید این ترکیبات نسبتا ساده و در نتیجه ارزان می باشند. پس از بحث در مورد معمولترین مواد پلیمر رسانای بکار رفته , می خواهیم بر دلایل کاربرد سلولز بعنوان زیربستر پلیمرهای رسانا و تولید ترکیب پلیمر مناسب برای کاربر در باتریهای انعطاف پذیر و سوپر خازن تمرکز کنیم.

* + 1. سلولز بعنوان زیربستر پلیمر رسانا

بخاطر وفور فیبر سلولز در طبیعت و تنوع بالای محصولات سلولزی , این ماده دارای اهمیت صنعتی بالایی می باشد. چندین نوع سلولز خالص یا استر سلولز وجود دارد. در این بخش فقط سلولز های بومی یعنی سلولز I را بحث می کنیم زیرا بمیزان بیشتری در محصولات کاغذی استفاده دارد. در حالی که فیبرهای سلولز ذاتا غیر رسانا بوده و خاصیت انعطاف و استحکام آنها بیشتر مد نظر است که آنها را به گزینه مناسبی برای تقویت پلیمرهای رسانا مانند ppy,pani,ptp و مشابه آنها تبدیل می کند. لحاظ کردن مقادیر کوچک موهای سلولزی برای ppy مفید بوده است زیرا تقویت رسانایی ناشی از این امر موجب افزایش شاخص پیمانه یانگ ,کاهش امتداد و افزایش استحکام کششی آن می شود. ترکیبات سلولزی ecp را می توان در اشکال مختلف برای بدست آوردن برگه های رسانا مدلسازی کرد که می توان بصورت کارمستقیم بر الکترود یا کار بر ماده زیربستر رسانای آن به این هدف دست یافت.

Ecp ها عموما دارای قابلیت پردازش پس از سنتز ضعیفی می باشند که ناشی از ویژگی های , شکنندگی و حلالیت پائین , و گداز ناپذیری آنها می باشد. در حالی که روش رسوب pani از تولئن بر ایروژلهای سلولزی اخیرا توصیف شده است , پلیمرایزیسیون شیمیایی درجا باز هم بهنرین مسیر پوشش دهی فیبر سلولزی بحساب می آید. وقتی پلیمرایزیسیون درجای مستقیم مد نظر باشد , سه استراتژی را می تواند بکار گرفت : i) ترکیب سلولز با محلول مونمر پس از افزودن اکسیدانت ii) تابش متعادل سلولز ذر اکسیدانت پس از افزودن محلول مونمر و iii) تابش سلولز در اکسیدانت پس از رسوب مونمر از تبخیر. با اینحال بنظر می رسد که روش اول موثر ترین و سریعترین روش برای بدست آوردن ترکیب سلولز با بیشترین رسانایی باشد.

مهم است بفهمیم که پلیمرایزسیون شیمیایی مستقیم پیرول بر فیبرهای سلولز از معمولترین اکسیدانتهای بکار رفته مانند یون کلرید iii , پرسولفات آمونیم و غیره در ph پائین استفاده می کند که یکی از محدودیتهای شدید بعنوان مثال در تکنولوژی چاپ جوهر می باشد(ناشی از ماهیت اکسیدانتی) . بعلاوه , محیط اسیدی تهاجمی بطو باالقوه برای فیبرهای سلولز مضر بوده و پیشنهاد شده که منجر به فرسایش سلولز و در نتیجه تخریب استحکام کششی ترکیب با ecp می شود. پس از پوشش کامل فیبرهای سلولز مجزا با ecp , ویژگی های مکانیکی برگه های کاغذی معمولا دارای مطلوبیت کمتری می شوند. همچنین انتظار می رود طول فییر سلولز و ضخامت فیبر و درجه کریستالی بودن آن همه بر کشش برگه کاغذ نهایی موثر باشند. بمنظور بهبود استحکام کششی سلولز ppy , پیشنهاد شده است که مقداری فیبر سلولز برهنه را با سلولزهای دارای پوشش ppy ترکیب شود طوری که ویژگی های رسانایی ترکیب نیز حفظ شوند.

جدول 3 : داده های نوشتجات مربوطه به الکترودهای بر پایه ptp برای کاربردهای باتری و سوپر خازن

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| مرجع | توضیحات | چگالی توان | چگالی انرژی | ظرفیت | ظرفیت الکتریکی | ماده |
|  |  |  |  |  |  |  |
| از CV |  | Ptp |
| از CV , گرافیت اضافی  | Pftp |
| جرم ماده فعال | Ptp |
| جرم ماده فعال | Ptp |
| از CV | Pmettp تغلیظ p  |
| از CV | Pmettp تغلیظ n  |
| از CV | Pftp تغلیظ p |
| از CV | Pftp تغلیثظ n  |
| از منحنی شارژ/دشارژ ابزار | Pmettp/pmettp  |
| از ثابت rc , جرم ماده فعال | Pftp |
| از cv , جرم ماده فعال | pdtt |
| جرم pedot ماده الکترود | لوله نانو pedot |
| جرم pedot | لوله نانوی pedot  |
| از cv , یا منحنی شارژ/دشارژ , جرم ماده فعال | Pedot/ppy  |
|  جرم pedot | نانوفیبر pedot |
| جرم ماده فعال | Pedot روی فیلم پلاستیک  |
| جرم ماده فعال | Pftpt/pfpt روی فیبر کربن |
| از cv , جرم یکی از ترکیبات الکترود |  |
| جرم ماده فعال |  |
| جرم ماده فعال |  |
| جرم ماده فعال |  |
| جرم ماده فعال |  |
|  |  |
|  |  |

A)پلیمرازیسیون الکتروشیمیایی b)پلیمرازسیون شیمیایی c) سنجش 3 الکترودی d) سنجش 2 الکترودی

* + 1. رسوب لایه های نازک پلیمر رسانا بر فیبرهای سلولز

چندین روش برای دستیابی بخ پوششهای لایه به لایه فیبر سلولز ی با ECP پیشنهاد شده است که عبارتند از : i) رسوب از محلول توده تهی , ii) پلیمرازیسیون تبخیر و iii) رسوب محلول پلیمر در حلال های آلی . رسوب از محلول توده تهی از جذب پلیمری الیگمرهای قابل حل کوتاه ppy از محلبول سوپرناتانت شفاف پس از پلیمرازیسیون مونمر پیرل در محلول کلرید مس ii در ایزوپروپونال و حذف پلیمرهای توده ته نشین شده بدست آید. سپس محلول الیگمر قابل حل با زیربستر سلولزی تماس داده شده که پلیمرازیسیون بیشتری در آن انجام شده و پوشش خیلی نازک و همگن ppy بر فیبرهای سلولز بوجود می آید.

از گفته های بالا استنتاج می شود که وقتی از فرایند پلیمرازیسیون شیمیایی مستقیم استفاده می کنیم , مهم است که پلیمرازیسیون در فیبرهای سلولز مجزا رخ دهد تا اینکه در کل محلول. مانند مکانیزم های پوشش دهی زیربسترهای مختلف با ppy , پیشنهاد شده است که الیگمر ppy به زیربستر جذب شود , زمانی که طول آن از محلولیتش جلوگیری کند و الیگمرهای بعدی ترجیحا به نقاط هسته زایی ppy جذب شوند. مکانیزم آخر پایه و اساس پوشش دهی فیبرهای سلولز از محلول توده تهی شده می باشد. در نتیجه بنظر می رسد پیوستگی مونمرها و/یا الیگمر ها برای سطح سلولز لازم می باشد. غالبا تصور شده که تعامل شیمیایی قوی بین گروه های NH در پیرول و گروه های OH موجود در سطح فیبر سلولزی وجود دارد. مطالعات طیف سنجی اشعه x که بر فیبرهای سلولزی دارای پوشش pani انجام شد از این فرضیه پشتیبانی می کند , که توسط تغییر در پیکهای 01 مربوط به پیوندهای c-oh از 533,3 به 530.6eV برای سلولز و pani مشخص شده است و پیشنهاد می کند که پیوندهای شیمیایی بین گروه های OH موجود در سلولز و گروه های NH در pani وجود دارد.

تاثیر ویژگی های زیربستر سلولز بر رسانایی ترکیب فیبر ppy بررسی شده است. مشخص شد که نوع خمیر سلولز و درجه حلقه دارای تاثیری جزئی بر رسانایی ترکیب می شوند و میزان طول فیبرها دارای تاثیری قابل ملاحظه می باشد. این تاثیر مهم به منفذپذیری های متفاوت حفظ مونمر در فیبرهای سلولزی طی پلیمرازیسیون نسبت داده شده است. پیشنهاد شده است که کوتاه بودن طول فیبر و افزایش fraction of fines برای کاهش مقاومت ترکیب امری مطلوب است. با اینحال , مشخص شد که وقتی فیبرهای خیلی کوتاه بکار گرفته شوند , توانایی آنها در تشکیل شبکه پیوسته با مانع برخورد کرده است.

با پلیمرازیسیون ppy در حضور فیبرهای نانوی سلولزی ,با منافذ زیاد می توان رسانایی قوی مکانیکی برای ماده کاغذ و نیز ظرفیت بالای بار را بدست آورد. سلولز i بعنوان زیربستر از خزه سبز cladophora بدست آمده است. این سلولز یک ماده نانوسلولز طبیعی با مساحت سطحی بالا و درجه بالای کریستالی بودن می باشد. مساحت سطحی خاص ترکیب سلولز بدست آمده تا 80m2g-1 و رسانایی ~1Scm-1 بوده است. شکل 4تصاویر sem و tem بدست آمده از فیبر سلولز ppy را نشان می دهد. همانطور که در ادامه بحث خواهیم کرد , این ترکیب ویژگی های الکتروشیمیایی خوبی مانند سیکلینگ و ظرفیت نرخ را نشان می دهد. درجه بالای کریستالی بودن آنرا برای پردازش قوی ساخته و امکان ایجاد برگه های سیاه با انعطاف بالا را ممکن می سازد. اخیرا , ترکیبات با مساحت سطحی بالای ecp بر ایروژلهای سلولزی میکروفیبر(MFC) نیز گزارش شده اند i) با رسوب از محلول تولئن و ii) با پلیمرازیسیون مستقیم مونمر پیرول بر ژلهای mfc با رسانایی و ظرفیت بار خوب. ترکیبات mfc دارای ویژگی های الکتروشیمیایی خوبی مشابه با ترکیب cladophora نشان داده اند اما ترکیب mfc پایداری مکانیکی کمتری از خود نشان داده است. ترکیب pani از فیبرهای نانوی سلولزی بدست آمده از هیدرولیز اسیدی با اسید معدنی قوی نیز توصیف شده است.

بطور کلی پیوستگی بالای بین مونمرهای ecp و فیبرهای سلولزی باعث شده تا مورد دوم به ماده زیربستر ایده آلی تبدیل شده و برای تولید طبقه منحصر بفردی از مواد الکترود نانو استفاده شود.

1. باتری ها و سوپر خازنها

در بخش جاری بر جدیدترین کارهای مربوط به توسعه نمونه های اولیه باتری و سوپر خازن بر اساس پلیمرهای رسانا , پلیمرهای رسانای با پوشش مواد کربنی و ترکیبات سلولزی حاوی cnt یا پلیمر رسانا تمرکز داریم. توجه خاصی به دو روش آخر و کاربردهای احتمالی آنها برای تولید دستگاه های ذخیره سازی کاغذی خواهیم داشت.

* 1. باتریها و سوپرخازنهای مبتنی بر پلیمر رسانا

مفهوم باتریهای کلا پلیمری ئ سوپرخازن که در از دهه پیش معرفی شدند , اخیرا توجه دوباره ای را ناشی از امکانات جدید ساخت ابزار محیط دوست و انعطاف پذیر بخود جلب کرده اند. برای ساخت ابزار الکتروشیمیا یی موثر با استفاده از پلیمر رسانا , سه نوع سیستم معمولا مورد بررسی قرار می گیرند : i) سیستم های متقارن تغلیظ/عدم تغلیظ p که در آن دو الکترود از مواد مشابهی ساخته شده اند , ii) سیستم های غیر متقارن تغلیظ/عدم تغلیظ p که در آن کاتد و آند از دو جنس متفاوت ساخته شده اند و iii) سیستم های تغلیظ/عدم تغلیظ n . سیستم های p بطور نمونه دارای ولتاژ سلولی 1v و الکترولیت آبی می باشند. برای طراحی غیر متقارن , ولتاژ سلولی به 1.5V می رسد. ناشی از پتانسیل منفی مورد نیاز برای بدست آوردن وضعیت n , این حالت را می توان عموما در الکترولیتهای غیر آبی بدست آورد . با اینحال , مزیت استفاده از p/n غالبا کمبودهای مرتبط با افزایش مقاومت در محیط غیر آبی را برطرف می کند زیرا احتلاف پتانسیل بین وضعیتهای n و p از pto در حدود 3V قابل دستیابی است. مورد دوم , امکان افزایش مهم در چگالی انرژی سوپر خازن را فراهم می کند , زیرا انرژی ذخیره شده متناسب با مربع ولتاژ سلولی می باشد.با اینحال , پایداری محدود شده وضعیت n و ظرفیت شارژ کمتر این وضعیت در مقایسه با وضعیت p محدودیتهای مهم بحساب می آیند.

3.1.1. توسعه نمونه های اولیه

اولین نمونه های اولیه باتریهای پلیمری , باتری الکترود ساچمه ای pani با ظرفیت 13mAhg-1 می باشد که در سال 1968 بر پایه الکترودهای پلی استیلنی تغلیظ شده و اکسید پلی اتیلن بر پایه الکترولیت توصیف شده است. با اینکه ولتاژ مدار باز 2.8-3.5V و چگالی تعذیه ماکزیمم .25kWkg-1 و چگالی انرژی تقریبی 20whkg-1 بدست آمد , رسانایی ضعیف الکترولیت جامد منجر به ایجاد مقاومت خیلی بالای داخلی سلول شده است. اولین باتری با ptp بعنوان ماده فعال , در سال 1983 توصیف شد و دارای ولتاژ سلولی 3.1v , چگالی انرژی محاسبه شده 75whkg-1 و چگالی ماکزیمم تغذیه بیش از 300 kwkg-1 می باشد . البته پشتیبانی تجربی برای این مقادیر امیدبخش ضعیف می باشد. باتریهای مرکب از آندها و کاتدهای ppy و الکترولیتهای استونیتریلی در سال 1986 توصیف و نتیجه گیری شد که باتریهای ثانویه با ضرایب کلمبیک 75-90% و در عوض حفظ شارژ ضعیف را می توان تولید کرد. حفظ شارژ بهتر با استفاده از سلولهای خشک مرکب از الکترود ترکیبی کاغذیppy یا pani بدست می آید. باتریهای فیلم نازک با فشرده سازی لایه نافیون بین لایه های نازک pani و پوشش پوسته نافیون , فیلمهای نازک pppy و pani یا دو لایه نازک pani نیز نمایش داده شده اند. نرخ دشارژ بالا غالبا ناشی از واکنشهای پلیمری با الکترولیت نیز دارای مشکلات شاخصی برای نوع دوم باتریها بوده است.

سوپرخازنهای متقارن و غیر متقارن (یعنی نوع i و ii و iii ) بر پایه تیوفن مقایسه شده و مشخص شده که چگالی انرژی تا میزان 39whkg-1 برا ی نوع iii قابل حصول است در حالی که مقدار متناظر برای نوع i وii 11 و27 می باشد. سوپرخازنهای متقارن pedot که پس از پلیمرازیسیون شیمیایی مونمر بر زیربستر پلاستیکی بدست آمده اند نیز دارای چگالی انرژی تا میزان 4whkg-1 و چگالی تغذیه تا 2.5kwkg-1 می باشند. از آنجایی ولتاژ سلولی بدست آمده .8V خیلی کم است پیشنهاد شده است که ابزار متقارن باید برای افزایش چگالی انرژی بکار گرفته شوند.

مطالعات اولیه بر باتریهای پلیمری و سوپرخازنها نشان دهنده چگالیهای امیدبخش برای انرژی می باشد ولی تخلیه شارژ سیستم , مشکل اصلی بشمار می رود. همچنین نشان داده شده که سوپرخازنها می توانند چگالی تغذیه قابل ملاحظه ای را داشته باشند اما فهم خازنهای پایدار نوع iii ناشی از ناپایداری ظرفیت ویژه پلیمر های تغلیظ شده n مشکل می باشد.

3.1.2 نمونه اولیه های پلیمر رسانای جدید

کارهای جدید در زمینه توسعه ابزار ذخیره سازی انرژی پلیمر رسانا شامل توسعه باتریها و سوپر خازنهای متقارن و نامتقارن بوده است. اگر چه سیستم های انعطاف پذیری ارائه شده اند ولی تعداد کمی در دسته سیستم های تمام پلیمری انعطاف پذیر قرار می گیرند زیرا از رسوب الکتریکی پلیمر در الکترودفلزی یا الکترود جریان فلزی استفاده شده است. در حالی که برخی از نمونه اولیه ها با جزئیات بیشتر در ادامه بحث خواهندشد , باز هم خواننده را به جداول 1 تا 3 برای مشاهده خلاصه جزئیات بیشتر از مشخصه های ذخیره سازی انرژی ارجاع می دهیم.

در توسعه فیبر پلیمر انعطاف پذیر , و باتریهای غیرآبی نشان داده شده که دو فیلم ppy پلیمرایز شده بر سیم های پلاتونیومی و جدا شده با پوسته پلیمری قادر به ایجاد ظرفیت 10mAhg-1 طی 30 سیکل می باشد. در حالت دوم , دو فیلم ppy بعنوان ماده فعال الکتریکی حاوی آنیونهای مختلف برای افزایش ولتاژ سلولی بکار رفته است. این روش جالب توجه بوده اگر چه ولتاژ سلولی قابل حصول با این روش در مقایسه با سیستم های پلیمری غیر متقارن ضعیف می باشد. روش پیشنهادی دیگر برای آماده سازی سوپرخازنهای انعطاف پذیر شامل پنهان سازی فیبر نانوی pani در نافیون می باشد. کاربرد اسید پلی اکریلیک قابل پردازش با ترکیبات pani تغلیظ شده بعنوان ماده الکترود برای سوپر خازن و تغلیظ نوکلئوفیلیک pani با سولفات دی متیل نیز بعنوان ابزاری برای تسهیل ساخت سیستم های انعطاف پذیر پیشنهاد شده است. از آنجایی که قابلیت پردازش پلیمرهای رسانا عموما ضعیف است , تلاشهای بیشتری در روش دوم برای غلبه بر مشکل انجام شد. در این زمینه , شایان ذکر است که کارهای جدید نشان داده فیلمهای کاغذی (و فیلمهای ppy با ذرات lifepo4) و دارای انعطاف ppy را می توان بوسیله پلیمرازسیون الکتروشیمیایی بر زیرلایه های فلزی ضدزنگ آماده کرد. در حالی که نویسندگان در خیال خود این روش را بعنوان کاتدهای ترکیب شده با آند cnt در باتریهای نرم انعطاف پذیر تصور کرده اند , مسلم است که تحقیقات بیشتری برای درک کامل مشخصات این مواد بر اساس پایداری و انعطاف لازم می باشد.

تلاشهایی برای توسعه ابزار تمام پلیمری با استفاده از پلی پیرل الکتروپلیمرایز (ppy) شده حاوی دو آنیون فعال ردوکسی مختلف , ایندیگوکارمین و 3اتیل زوتیازولین 6 سولفونات بعنوان الکترود لایه نازک بر روی زیربسترهای pet پوشیده با طلا/تیتانیم انجام شده است. چگالی انرژی 8Whkg-1 و چگالی توان 10kwkg-1 گزارش شده است. افت 50% ظرفیت به اکسیداسیون بیش از حد ppy نسبت داده شته ولی پس از 60 سیکل مشخص شده که پایداری سیستم به بهبود شاخصی نیاز مند است.با استفاده از پلی ارتیوفنها , و  مشکلات مشابهی در پایداری ذکر شده است .این پلیمرها بر زیربسترهای مش انعطاف پذیر و رسانا لکتروپلیمرایز شده اند (فلز ضدزنگ و پلی استر ni/cu ) و افت ظرفیت در زمان سیکلینگ به فرسایش مکانیکی پلیمرها نسبت داده شده است. این امر می تواند ناشی از بزرگ و کوچک شدن پلیمر در زمان سیکلینگ باشد که برای توصیف افت ظرفیت باتریهای دارای آند pani و کاتد پلی 1 نافتول نیز پیشنهاد شده است. افت سلول آخر 5% ظرفیت در هفته می باشند که ناشی از تخلیه شارژ بوده و می توان آنرا نرخ کمی برای این نوع دانست . سیستم پایدارتر بوسیله باتریهای تمام پلیمری حاوی آند ptp کارکردی , الکترود کاتد ppy و جفت کربن فیبر یا کلکتورهای جریان پلی استری بدون روکش ساخته می شود. ظرفیت تخلیه گزارش شده 35.4 mAhg-1 بوده و پس از 50 شارژ و دشارژ با جریان .05mAcm-1 , افت ظرفیتی دیده نشده است. این نتایج نشان دهنده پیشرفت شاخصی بسمت ابزار پلیمری انعطاف پذیر می باشند.

همانطور که توسط گروه های تحقیقی مختلف نشان داده شده است , لوله ها و فیبرهای نانوی پلیمر رسانا را می توان با استفاده از رسوب در پوسته آلومین تولید کرد. از آنجایی که با این روش می توان مواد پلیمری نازک را با مساحت سطحی بزرگ تولید نمود, این پلیمرها دارای اهمیت شاخصی در توسعه ابزار ذخیره سازی انرژی با چگالی توان بالا می باشند. لوله ها و فیبرهای نانو یpani , سوپرخازنهای ppy نانو , و نیز لوله های نانو pedot با ظرفیتهای ویژه 700Fg-1 تهیه شده اند. گزارش شده که ظرفیت به شکل شناسی سیم های نانو بستگی داشته و این امر می تواند استفاده ازپتانسیلهای مختلف الکتروپلیمرازیسیون را تغییر دهد. ناشی از ضخامت محدود پوسته های آلومین , تعریف طول سیم های نانو , توان کل و ظرفیت انرژی خازن خیلی محدود می باشد. لوله نانوی pedot در سوپرخازن متقان با چگالی توان 25kwkg-1 و چگالی انرژی 5.6 whkg-1 نیز بدست آمده است. چگالی انرژی آخر را می توان با شارژ و تخلیه سریع لوله نانوهای pedot نسبت داد و منجر به انتقال سریع یونهای شمارنده در ساختار منفذ دار می شود.

می توان نتیجه گرفت که مواد پلیمر رسانا برای باترهای انعطاف پذیر و سوپرخازنها عموما باید مرکب از پلیمرهای نسبتا نازک پوشیده شده بر زیربستر رسانای الکتریکی انعطاف پذیر با مساحت سطحی بزرگ باشند. از آنجایی که برخی مواد کربنی نیز در این توصیف می گنجند , در حال حاضر , توجه زیادی بمست پلیمرهای رسانای پوشیده شده در مواد کربنی سوق داده شده است. از همین رو , این نوع مواد را در بخش بعدی بررسی می کنیم.

* 1. نمونه های اولیه بر اساس پلیمر رسانای با پوشش مواد کربنی

دستگاه های ذخیره انرژی مرکب که از الکترود از پلیمرهای رسانا و مواد کربنی مختلف استفاده می کنند مانند cnt , گرافیت , فیبر کربن و گرافن , اخیرا مورد مطالعه زیادی قرار گرفته اند. در زیر (و در جداول 1 و 3) نتایج مهم بدست آمده را بررسی می کنیم.

رسوب بر cnt تک دیواره یا چند دیواره احتمالا عموم ترین روش برای استفاده از مواد کربنی بعنوان پشتیبان پلیمر رسانا می باشند. یکی از دلایل این امر آنست که زیربسترهای دارای مساحت سطحی بالا عموما برای بدست آوردن ظرفیت زیاد مورد نیاز می باشند. تاثیر مساحت سطحی با منفذ ماکرو ی زیر بستر بر ظرفیت بطور متوالی مورد بحث قرار گرفته شده است. در مطالعه ای جدید , ظرفیت الکترود cnt تک دیواره ای اصلاح شده ppy با مساحت سطحی bet مواد الکترودی مرتبط شده است ولی با اینکه منافذ میکرو مساحت سطحی بالاتری داشته اند , همیشه ظرفیت بالاتر بدست نیامده است. ظرفیت از سوی دیگر با مساحت سطحی منافذ ماکرو متناسب شده است که بروشنی نشان می دهد پرمنفذی زیربستر بایستی بهینه شده و مقدار bet بزرگ بخودی خود متضمن ظرفیت بالا نیست.البته این نتیجه گیری مهم برای انواع زیربسترها صحیح می باشد.

دیگر موضوعات لازم و مرتبط به تاثیر طراحی سلول بر تعیین ظرفیت ویژه الکترود می پردازند. بخوبی نشان داده شده است که فقط سلولهای دو الکترودی تخمین خوبی از ظرفیت سوپر خازنی داشته اند , زیرا نتایج ترکیب ppy با cnt چنددیواره در پیکربندی سه و دو الکترودی 495 و 200fg-1 بوده است . این تاثیر , احتمالا توصیف گر بخش زیادی از تفاوتهای نتایج گزارش شده در نوشتجات می باشد زیرا شرایط آزمایش همیشه بروشنی بیان نمی شوند.

کارهای مهم در زمینه پایداری سوپرخازنهای پلیمر رسانا انجام شده است شامل تاثیر منطقه سیکل ولتاژ بر پایداری خازنهای متقارن ecp و cnt . نتیجه گرفته شده که پایداری سیکلی ppy در منطقه .4V خوب و در مناطق .6 و .8V ضعیف بوده است. نتایج مشابه نیز برای خازنهای pani و pedot بدست آمده است. این پدیده به تغییر پتانسیل یکی از الکترودها به متطقه ناپایداری الکتروشیمیایی نسبت داده شده است. این اثر عموما در آزمایشات سه الکترودی گزارش نشده است که در آن الکترودها در محدوده پتانسیل کنترل شده کار می کنند. در خازنهای متقارن , افت ظرفیت ویژه به عدم تغلیظ الکترود ppy منفی نسبت داده شده است تا فرایند فرسایش ecp . این یافته های مهم و جالب نشان می دهد که پتانسیل هر الکترود باید طی بررسی های پایداری سیکلی ارزیابی شود.

همچنین , تحقیقاتی در زمینه توسعه مواد کاغذی مرکب از ecp و cnt انجام شده است. فیلمهای کاغذی مرکب از pani و cnt نیز بوسیله پلیمرازسیون شیمیایی pani بر سطح کاغذ بدست آمده اند. سوپرخازنهای pani-cnt کاغذی انعطاف پذیر حاوی الکترولین زل الکل پلی وینیل h2so4 نیز مورد بررسی قرار گرفته شده اند. در مورد آخر , ظرفیت خاص 350fg-1 برای ماده الکترود گزارش شده است در حالی که مقدار متناظر برای کل دستگاه 31.4fg-1 بوده است. مورد آخر نشان دهنده افت شاخص در ظرفیت کامل دستگاه در مقایسه با مواد الکرود می باشد مخصوصا وقتی حالت آخر بر اساس جرم ecp گزارش شود. دستگاه های نازک 113um که دارای چگالی انرژی 7.1 whlg-1 و چگالی توان تقریبی 1kwkg-1 نشان دهنده زوال 81% در ظرفیت ویژه طی 1000 سیکل می باشد. افت جریان نشتی از 1mA تا 52.1uA طی 15 دقیقه وجود داشته است و افت سریع در ولتاژ مدار باز از .8V تا .6V طی چند دقیقه دیده شده و پس از 4 ساعت ولتاژ پایدار تقریبی .5V بدست آمده است که متناظر با 58% پتانسیل اولیه می باشد. این تاثیرات به تخلیه شارژ ناشی از ناخالصی های مواد الکترود نسبت داده شده است. ولتاژ مدار باز می تواند برای یک روز حفظ شده و زوال ظرفیت ویژه طی دو ماه , 11.4% گزارش شده است که به تبخیر آب الکترولیت نسبت داده شده است. این یافته ها خیلی جالب بوده زیرا گزارشات دیگری در زمینه تحلیه شارژ وجود داشته که بروشنی نشان می دهد تخلیه شارژ مشکلی جدی بوده و تحقیقات بیشتری برای دستیابی به فهم واکنشهای ایجاد کننده این اثرات لازم است.

جدا از توسعه سیتسم های مبتنی بر cnt , تحقیقاتی بر ترکیب ecp با فیبرهای کربن , کربنهای فعال شده , کاغذهای کربنی و گرافنهای جدید تمرکز داشته اند. در این فرایند , یک سیستم باتری تمام پلیمری مرکب از الکترود از زیربسترهای فیبر گرافینی ppy و الکترولیت ژل پلیمر رسانای یونی ساخته شده است. هر چند فیبرهای کربنی عموما دارای ظرفیت ذاتی کمتر می باشند , کاربرد فیبرهای کربنی ممکن است از دیدگاه رسانایی مفیدتر باشد زیرا مقاومت فیبرهای کربنی باید برای cnt پائینتر باشند که ناشی از قطر بزرگتر فیبرهای کربنی می باشد . این جنبه ها بطور جزئی در تحقیقاتی شناسایی شده اند که در آن مشتقات ptp و ptp با دیگر رساناها مورد استفاده قرار گرفته اند(شامل کربن فعال شده یا گرافیت ) . همچنین پیشنهاد شده است که برگه های نانو گرافن کنجر به تسهیل انتقال الکترونیکی در ppy و مواد ترکیبی چندلایه گرافنی می شوند در حالی که شبکه ppy فیبری دستیابی یونی خوبی را در الکترودها تضمین می کند. این امر بر نیاز قبلی در زمینه مواد الکترود رسانای الکتریکی منفذ دار تاکید دارد.

اهمیت تعادل مناسب بین جرمهای الکترود مثبت و منفی نیز بحث شده است. چونکه نسبت دومی , پتانسیل مطلق بدست آمده توسط هر الکترود را تعیین می کند , باید بتوان این نسبت را طوری تنظیم کرد که از اکسیداسیون زیاد از حد الکترود جلوگیری شود. مطالعات شامل پوششهای پلیمری با ضخامت های مختلف بر فیبرهای کربن نیز نشان داده اند که برخی اجزاء لایه ppy در ضخامتهای بیش از 10nm و نرخ اسکن ولتامتری سیکلی تا 200mv s-1 قابل دستیابی نمی باشد ولیظرفیت به مقدار تئوری برای نازک ترین فیلم بررسی شده نزدیک بوده است(یعنی 620 Fg-1 ) . ازآنجایی که ساختار فیلم پلیمری وابستگی شاخصی به شرایط رسوب دارد , این نتیجه گیری به احتمال زیاد برای دیگر فیلمها یا دیگر شرایط رسوب معتبر نیست. نویسندگان دیگری بطور نمونه گزارش کرده اند که فیلمهای ppy نازک ریز میکرومتری برای بدست آوردن زمان تغییر کوتاه مورد نیاز می باشند.

مشخص شد ه که نرخ تخلیه شارژ سلول حاوی ptp در زیربستر فیبر گرافیتی به پیشینه سیکلینگ سیستم بستگی دارد. اگر چه هیچ توصیفی برای این اثر داده نشده است ,این پدیده قطعا مورد توجه است و پیشنهاد می کند که فرایندهای تخلیه شارژ به پیشینه سلول بستگی دارد.

* 1. نمونه اولیه های بر پایه ترکیب با پوشش سلولز

در حال حاضر , توجه شاخصی بسمت توسعه ابزار ذخیره سازی کاغذی انعطاف پذیر جلب شده است. در این توسعه , ترکیبات حاوی سلولز و cnt و ترکیبات شامل سلولز و پلیمرهای رسانا بعنوان دو ماده الکترود امیدبخش ظاهر شده اند. از آنجایی که ترکیبات بر پایه cnt اصولا بر ظرفیت دولایه ای ماده کربنی تکیه دارند , ظرفیت نظری پلیمر رسانای ترکیب پوشش عموما بالاتر است که ناشی از حضور دو واکنش فارادی و شارژ دولایه ای می باشد.با اینحال , این مزیت باید بر اساس پایداری سیکل بالاتر ترکیب cnt وزن دهی شود و در بخش بعدی به بحث در زمینه پیشرفتهای اخیر در هر دو روش خواهیم پرداخت .

* + 1. نمونه اولیه مبتنی بر ترکیبات cnt و سلولز

یم ورقه سلولزی با منفذ نانو قابل پیوند با cnt های چتددیواره ای تنظیم شده بعنوان ماده الکترود در سوپر خازن و باتری پیشنهاد شده است که در آن سلولز بعنوان جداکننده الکترولیت حامل ماده نیز عمل می کند. در سوپرخازنها , الکترولیتهای آبی و غیر آبی استفاده شده و ظرفیت ویژه تا 36fg-1 ( و چگالی انرژی و توان بترتیب 13whkg-1 و 1.5kwkg-1 ) بدست آمده است. این نتایج بروشنی نشان می دهد که عناصر اصلی سوپرخازنها را می توان از ترکیبات cnt و سلولز ساخت و این ترکیبات می توانند در ابزار انعطاف پذیر مکانیکی قرار گیرند. این ترکیب در باتری li-ion نیز بکار گرفته شده است که ظرفیت 1110mahg-1 طی 10 سیکل با جریان 10mAg-1 و 1mlipf6 در ec/dmc بعنوان الکترولیت بدست آمده است. در باتری , لایه تبخیر شده نازک لیتیمی بر روی کاغذ بعنوان آند عمل کرده و کاغذ ترکیب نانو بعنوان کاتد مورد استفاده قرار گرفته شده است. یک دستگاه هیبرید سوپرخازن-باتری نیز توصیف شده که در آن باتری برای شارژ سوپرخازنهای بهم پیوسته مورد استفاده قرار گرفته شده است. این نتایج برای توسعه ابزاری که دارای چگالی انرژی و توان بالا باشند نیز امید بخش می باشد.

در تحقیق دیگری , کاغذ پرینتر منظم براحتی با cnt پوشش داده شده و بعنوان ماده سوپرخازن و کلکتور جریان وزن سبک در باتری لیتیم مورد استفاده قرار گرفته شده است. ظرفیتهای ویژه مهم 200fg-1 , چگالی انرژی ویژه 34-47whkg-1 و توان ویژه 200kwkg-1 در ولتاژ عملیاتی 3V در حلال آلی گزارش شده است , شکل 5 حاوی نمونه ایست که فقط از cnt تشکیل شده . انرژه ویژه 7.5 whkg-1 نیز از سوی دیگر با استفاده از وزن دستگاه کامل بدست آمده که بر اهمیت کاهش وزن همه عناصر غیر از ماده فعال در دستگاه ها تاکید می کند. افت ظرفیت 3% در الکترولیت اسید سولفوریک پس از 40000 سیکل شارژ و دشارژ بدست آمده و افت متناظر در الکترولیت آلی فقط .6% بوده که نشان د هنده پایداری خیلی خوب می باشد. روش پوشش دهی cnt مشابهی نیز برای ساخت سوپرخازنهای فیلم نازک قابل چاپ بر زیربستر پلاستیک (یعنی pet) بکار گرفته شده است. چگالی انرژی و توان 6whlg-1 و 70kwkg-1 بترتیب با بکارگیری الکترولیتهای ارگانیک گزارش شده اند. کتانهای قابل کشش , رسانا و منفذدار و فیبرهای پلی استر نیز بر اساس فرایندهای نفوذ و خشک کردن و جوهر cnt تک دیواره تولید شده است. فرایند آخر منجر به ایجاد رسانایی بالا (در حدود 125S cm-1 ) شده که می توان برای ساخت سوپرخازن بعنوان ماده فعال و کلکتورجریان استفاده نمود. ظرفیت ویژه تا 140 Fg-1 بدست آمده است که 2 تا 3 برابر بهتر از زیربسترهای pet می باشد. این ابزار که با الکترولیتهای آلی کار می کنند , ولتاژ سلولی در حدود 3v از خود نشان داده و فقط با 2% شارژ خازن قابل سیکل بندی می باشد (در 200mA cm-2) . چگالی انرژی ویژه و توان خاص گزارش شده تقریبا 20whkg-1 و 10kWkg-1 می باشد. همچنین اشاره شده که سهم cnt تک دیواره در وزن کل ابزار سوپرخازنی حدود 4 تا 10% می باشد ولی درصد وزنی در کتان حدود 30% است. این امر بخوبی نشان می دهد که کاربرد ترکیبات سلولزی می تواند بهبود شاخصی در سطح دستگاه ایجادکند.

توسعه سریع ترکیبات امیدبخش حاوی cnt و سلولز برای ساخت ابزار ذخیره سازی انعطاف پذیر جدید نیز قابل توجه می باشد . برای افزایش بیشتر چگالی انرژی خاص سوپرخازنها , پیشهاد شده از موادی مانند اکسید فلز یا پلیمر رسانا استفاده شود. این امر باعث ذخیره شارژ بوسیله واکنشهای سطحی فارادی شده که شبه خازن جدیدی را معرفی می کند و باعث افزایش ظرفیت انرژی کل ابزار می شود. در نتیجه همپوشانی احتمالی بین این تحقیق و تحقیقات مربوط به ترکیب انعطاف پذیر سلولز و ecp بحث شده در بخش بعدی ایجاد خواهد شد.

* + 1. نمونه اولیه های مبتنی بر ترکیب پلیمر رسانا و سلولز

یک روش دیگر برای توسعه مواد الکترود سلولزی انعطاف پذیر شامل استفاده از سلولز نانو و ppy آماده شده با اکسایش شیمیایی پیرول در حضور سلولز استخراج شده از cladophora می باشد . نشان داده شده که مساحت سطحی bet بالای سلولز در حدود 100m2g-1 در ترکیب همیشه وجود داشته که در شکل 4 هم دیده شده و مرکب از فیبرهای سلولز پوشیده شده با لایه نازکppy می باشد (یعنی 30-50nm) . ایده صالی این کار استفاده از سلولز بزرگ بعنوان قالب تولید لایه نازک ppy می باشد که بعنوان ماده فعال الکتریکی در دستگاه ذخیره سازی بار بکار گرفته می شود. ساختار منفذدار ترکیب (که حدودا حاوی 67% ppy می باشد ) و فیلم نازک ppy تضمین کننده انتقال سریع جرم یونهای مورد نیاز در زمان اکسایش و کاهش ppy می باشد و انعطاف کل خوب ماده با زیربستر سلولز ایجاد می شود.

باتری حاوی دو ترکیب سلولز ppy-cladophora بعنوان دو الکترود آن , و جداکننده سلولزی مرکب از 1M NaCl بعنوان الکترولیت (شکل 6) دارای ظرفیت بار 48mAhg-1 در وزن کل ppy بوده است ( یا ظرفیت دستگاه 96Fg-1) که بین سیکل -1 و 1 ولت اندازه گیری شده است. ولتاژ سلولی تقریبا 1v و 94% ظرفیت پس از 100 سیکل با چگالی جریان 600mAcm-2 بوده است. این حقیقت که باتری بر پایه سلولز , ppy و آب نمک بوده بروشنی نشان می دهد که دستگاه های بر پایه این مواد را می توان عاری از فلز ساخت و جریان کلکتور مناسب و ماده پوشاننده مناسب نیز بدست می آید. همانطور که در شکل 6 می بینیم مسئله تماس را می توان با کلکتور جریان مرکب از کربن بجای قطعات pt بکار رفته در نمونه اصلی ساخت. محدودیت احتمالی دیگر برای این مفهوم دستیابی به سلولز خزه ای می باشد.با اینحال اخیرا نشان داده شده که ماتریسهای سلولزی خزه ای را می توان با سلولزهای نانوی چوبی جایگزین کرد و مساحت سطحی بالایی و ویژگیهای الکتروشیمیایی خوبی را نیز داشت. مورد آخر انگیزه استفاده از گیاهای سلولزی فراوان در سطح زمین را تهییج می کند.

از آنجایی که چگالی انرژی این نوع سیستم های ذخیره سازی بار سلولزی بطور شاخصی کمتر از بسیاری از سیستم های فلزی می باشد , این ابزار کاغذی احتمالا برای کاربردهای نیازمند انعطاف , راحتی و محیط دوستانگی جالب توجه تر خواهند بود . با توجه به مسئله شناخته شده پایداری و تخلیه شارژ باتریهای ecp و سوپرخازنها بازهم به ساخت ابزار واقعی بهتر نیاز داریم.

1. نتیجه گیری و چشم انداز

تحقیقات مربوط به ابزار ذخیره سازی بار پلیمر رسانا در حال توسعه می باشند و ترکیبات پلیمر رسانای جدیدی دارای سیکل و کارایی بهتری در مقایسه با ابزار مبتنی بر پلیمر رسانای تنها می باشند. این امرپیشنهاد می کند که مسئله پایداری سیکلینگ که یکی از محدودیتهای مهم ابزار پلیمر رسانا می باشد را باید با طراحی های مناسب کاهش داد. پیشرفت شاخصی در طراحی ابزار قادر به توزیع توان بالا بدست آمده است که اصولا بوسیله توسعه روشهای بهتر کنترل ضخامت و شکل شناسی لایه های پلیمر رسانا انجام شده اند. بطور عجیبی توجه کم به مسایل تخلیه شارژ مرتبط با باتریها و سوپرخازنهای پلیمری شده است . مسلم است که کارهای اساسی تری برای فهم کامل ئلایل این موضوع مهم و پیچیده لازم است. کارهای بیشتری نیز برای دستیابی به فهم کامل فرایندهای اکسایش بیش از حد در باتریها یا سوپرخازنهای پلیمری در پتانسیل مثبت لازم می باشد. در حال حاضر , اثر دوم و نرخ تخلیه شارژ نسبتا بالا عوامل محدود کنننده اصلی برای کاربردهای پلیمر رسانا در باتری و سوپر خازن را تشکیل می دهد.

همانطور که در این مقاله نشان دادیم , ظرفیتهای ویژه , چگالی توان و انرژی تا حدود 600 Fg-1 و 150mAh-1 و 20kwkg-1 برای نمونه های اولیه این ابزار نشان می دهد که سیستم های پلیمر رسانا می توانند با بسیاری از ابزار ذخیره سازی دیگر رقابت کنند بطور خاص در کاربردهای با توان بالا. در حال حاضر توجه خاصی به توسعه و طراحی ابزار ذخیره سازی سلولزی انعطاف پذیر شده است چه بوسیله لوله های نانوی کربنی یا پلیمرهای رسانا و مورد دوم امید زیادی را برای کاربردهای جدید دارند که با باتریهای مرسوم فعلی و تکنولوژی های سوپر خازن سازگار نیستند.