مواد خازنی الکتروشیمیایی

خازنهای الکتروشیمیایی که سوپرخازن هم نامیده می شوند , انرژی را با استفاده از جذب یونی (خازنهای دولایه ای الکتروشیمیایی ) یا واکنشهای سریع ردوکس سطح (شبه خازن) ذخیره می نمایند. این خازنها می توانند مکمل یا جایگزین باتری در کاربردهای ذخیره انرژی باشند در جاهایی که به توزیع توان بالای انرژی نیازمندیم. بهبود قابل توجه در کارایی بوسیله پیشرفتهای اخیر در فهم مکانیزم ذخیره بار و توسعه مواد با ساختار نانوی پیشرفته بدست آمده است. کشف این موضوع که تجزیه ( (desolave یون در منافذ کوچکتر از یونهای محلول با استفاده از الکترودهای کربنی و منافذ ریزنانویی منجر به ظرفیت بیشتر برای خازنهای دولایه الکتروشیمیایی می شود دریچه ای جدید بسمت طراحی دستگاه های با حجم انرژی بالا با استفاده از الکترودهای مختلف شده است. ترکیب مواد نانویی شبه خازنی شامل اکسیدها , نیتریدها و پلیمر ها با آخرین نسل الکترودهای لیتیمی نانو باعث شده تا حجم انرژی خازنهای الکتروشیمیایی به باتریها نزدیک شود. کاربرد لوله های نانوی کربنی منجر به ساخت خازنهای میکروالکتروشیمیایی پیشرفته تری نیز شده است که امکان ساخت دستگاه های انعطاف پذیر و سازگار را فراهم ساخته است. مدلسازی ریاضی و شبیه سازی , کلید موفقیت در طراحی ابزار پر توان و پرانرژی آینده می شود.

تغییرات اقلیمی و کاهش سوختهای فسیلی باعث شده تا جوامع بمست منابع قابل تجدید با دوام حرکت کنند. در نتیجه , شاهد افزایش تولید انرژی های قابل تجدید از خورشید و باد و نیز توسعه ابزار الکتریکی یا الکتریکی ترکیبی با CO2 می باشیم. چون انتظار نمی رود خورشید قادر به راندن ماشین ما باشد(نهایتا تا چند ساعت) سیستم های ذخیره سازی انرژی در حال ایفای نقش مهمی در زندگی ما می باشند. در صف جلوی اینها می توان از سیستم های ذخیره سازی انرژی الکتریکی نام برد مانند باتری و خازنهای الکتروشیمیایی (EC) . با اینحال , باید کارایی آنها را بمیزان قابل توجهی بهبود داده تا نیاز سیتسم های آینده را برطرف سازند از دستگاه های الکترونیکی قابل حمل تا ابزار الکتریکی ترکیبی (هیبریدی) و تجهیزات صنعتی که این کار با توسعه مواد جدیدو پیشبرد درکمان از واسطهای الکتروشیمیایی در مقیاس نانوقابل حصول است. شکل 1 تصویری از توان بر حسب چگالی انرژی را نشان می دهد که برای اغلب سیستم های ذخیره انرژی مهم , منحنی ragone هم نامیده می شود.

باتریهای لیتیم-یونی در سال 1990 توسط سونی معرفی شدند . این باتریها در عین گران بودن , از نظر کارایی بعترین نوع بوده و قادر به ذخیره سازی چگالی انرژی 180 وات در ساعت برای هر کیلوگرم هم بوده اند. هرچندتلاشهای بزرگی در توسعه باتریهای li-ion و باتریهای ثانویه پیشرفته با استفاده از مواد نانو یا پیوندهای ردکس آلی انجام شد , EC ها تا همین اواخر توجه زیادی را بخود جلب نکرده بودند. چون که باتریهای li-ion از توزیع پائین توان رنج می برند در بسیاری از کاربردها به سیستم های ذخیره سازی انرژی توان بالا و سریعتری نیازمندیم که این نقش به EC ها داده شده است. Ec ها که به سوپر خازن یا اولتراخازن هم معروفند , ابزار تغذیه بوده که قادر به شارژ یا دشار ژ کامل در چند ثانیه می باشند , در نتیجه چگالی انرژی آنها کمتر از باتری می باشد ولی دارای توزیع یا ایجاد توان بالاتری می باشند که برای زمانهای کوتاهتر قابل استفاده می باشد. اینها نقش مهمی در تکمیل یا جایگزین شدن با باتریها در حوزه ذخیره سازی انرژی دارند مانند منابع تغذیه غیر قابل توقف و سطح گذاری بار. مثال جدیدتری در این زمینه , کاربرد خازنهای دولایه (EDLC) در درهای اضطراری Airbus A380 می باشد , در نتیجه می توان از نظر قابلیت اعتماد , ایمنی و کاراریی گفت که EC ها در حال حاضر آماده استفاده در مقیاسهای بزرگ می باشند. گزارش جدیدی از سوی واحد انرژی امریکا , اهمیت مشابهی را به سوپرخازنها و باتری ها در زمینه سیستم های ذخیره انرژی آینده داده است و مقالات مربوط به سوپرخازنها در مجلات تجاری و عمومی نشان دهنده توجه فزاینده بخش دولتی دراین موضوع می باشد.

چندین نوع از EC ها را می توان بر اساس مکانیزم ذخیره بار و نیز مواد فعال بکار رفته دسته بندی نمود. EDLC ها , معمولترین ابزار فعلی بوده که از مواد فعال بر پایه کربن با مساحت بالا استفاده می کنند(شکل 2) . گروه بعدی EC ها , به شبه خازن یا سوپر خازن ردکس معروف بوده که از واکنشهای نزدیک طحی یا سطح قابل معکوس و سریع برای ذخیره بار استفاده می کنند. اکسید فلز انتقال و نیز پلیمر رسانای الکتریکی مثالهایی از مواد فعال شبه خازنی می باشند. خازنهای هیبرید , مرکب از الکترود شبه خازنی یا خازنی با الکترود باتری , آخرین نوع EC بوده که از هر دو ویژگی خازنی و باتری بهره می گیرند.

خازنهای الکتروشیمیایی , شکاف بین باتری و خازنهای الکرولیتی و حالت جامد را پر می کنند(شکل 1) . اینها مقدار صد و هزاران برابر بار بیشتر راذخیره می کنند که ناشی از مساحت بزرگتر موجود برای شارژ بار در EDLC می باشد. با اینحال , دارای چگالی انرژی کمتر نسبت به باتری می باشندو این امر منجر به محدود کردن زمان تخلیه بهینه برای کمتر از یک دقیقه می شود , درحال که بسیاری از کاربردها به زمان مسلم بیشتری نیازمندند. از اولین رروزهای توسعه EC در دهه 1950 , استرتژی خوبی برای افزایش چگالی انرژی وجود نداشته است , فقط افزایش کارایی از دهه های 1960 تا 1990 بدست آمده است. افزایش موثر کارایی که در چندین سال گذشته بدست آمده است , ناشی از کشف مواد الکترود جدید و بهبود فهم رفتار یونی در منافذ کوچک و طراحی سیستم های هیبرید جدید شامل الکترودهای خازنی و فارادی می باشد . در این بخش خلاصه ای از یافته های اخیر و نیز تحلیلی از آینده EC ها ارائه می دهیم.

شکل 1: توان ویژه بر حسب انرژی ویژه که برای ابزار الکتریکی ذخیره سازی انرژی مختلف نمودار ragone هم نامیده می شود. اگر سوپرخازن در یک وسیله نقلیه الکتریکی استفاده شود , توان ویژه نشان دهنده سرعت رفتن و انرژی ویژه نشان دهنده میزان عبور بر یک شارژ تکی می باشد. زمانهای نشان داده ثابت زمانی وسایل بوده که با تقسیم چگالیانرژی بر توان بدست آمده اند.

خازنهای دولایه الکتروشیمیایی

اولین فهم از خازن الکتروشیمیایی در سال 1957 توسط بکر توصیف شد که از کربن با مساحت خاص بالا و پوشش کلکتور جریان فلزی در محلول اسید سولفوریک استفاده کرده بود. در سال 1971 NED خازنهای الکترولیتی-آبی را تحت امتیاز شرکت انرژی SOHIO برای واحد های ذخیره تغذیه در ابزار الکترونیکی ارائه داد و این کاربرد را می توان بعنوان نقطه آغاز خازنهای الکتروشیمیایی در دستگاه های تجاری دانست. کاربردهای جدید در الکترونیک موبایل , حمل و نقل , تولید انرژی های قابل تجدید , و سیستم های هوا فضا منجر به تقویت تحقیقات در این زمینه شد.

مکانیزم خازنهای دولایه

EDLC ها خازنهایی الکتروشیمیایی بوده که با استفاده از جذب معکوس یونهای الکترولیت در ماده فعال بصورت الکترواستاتیکی شارژ می شود , ماده فعال نیز دارای پایداری الکتروشیمیایی و دستیابی بالای SSA می باشد. جدایی شارژ در قطبی سازی در واسط الکترولیت-الکترودی رخ می دهد و منجر به رویدادی شده که Helmholtz آنرا در سال 1853 بعنوان ضرفیت دولایه C توصیف کرده است :



که  ثابت دی الکتریکی الکترود ,  ثابت دی الکتریک خلا , d ضخامت موثر دو لایه و A مساحت الکترود می باشد.

این مدل خازنی بعد ا توسط gouy و chapman و stern و geary اصلاح شد که وجود لایه انتشار را در الکترود پیشنهاد کردند و این امر ناشی از انباشتگی یونهای نزدیک به سطح الکترود می باشد. ظرفیت لایه دوبل بین 5 و 20uFCm-2 می باشد که به الکترولیت بکار رفته وابسته است. ظرفیت خاص بدست آمده با آلکالین آبی یا محلول اسیدی عموما بالاتر از الکترولیت آلی می باشد ولی الکترولیتهای آلی بمیزان بیشتری بکار می روند زیرا قادر به تحمل ولتاژ عملیاتی بالاتر می باشد. چونکه انرژی ذخیره شده متناسب با مربع ولتاز می باشد بر اساس



شاهد افزایش سه برابری ولتازV خواهیم بود که حدودا درجه ای از افزایش بزرگی در انرژی E ذخیره شده در همان ظرفیت می باشد.

در نتیجه ذخیره بار الکتروستاتیکی , واکنشی فارادی (ردکس) در الکترودهای EDLC وجود نداشته است. یک الکترود سوپر خازنی از دیدگاه الکتروشیمیایی باید بصورت الکترود مسدود (بلوکه شده) ساخته شود. این تفاوت مهم با باتریها بدان معناست که هیچ محدودیتی توسط انرژی جنبشی الکتروشیمیایی ناشی از مقاومت قطبی سازی ایجاد نمی شود. همچنین , این مکانیزم ذخیره سازی سطح امکان بالارفتن و توزیع خیلی سریع انرژی و کارایی بهتر تغذیه را ایجاد می کند. عدم وجود واکنشهای فارادی نیز منجر به حذف تورم مواد فعالی می شود که باتریها طی سیکلهای شارژ و دشارژ از خود نشان می دهند. EDLC ها قادر به نگهداری میلیونها سیکل می باشند درحالی که این مقدار برای باتری در بهترین حالت به چندین هزار می رسد. در آخر آنکه حلال الکترولیت در مکانیزم ذخیره سازی بار حضور ندارد , برخلاف باتریهای LI-ion که این حضور در فاز میانی جامد-الکترولیت وجود داشته یعنی زمانی که آندهای گرافیتی یا کاتدهای با پتانسیل بالا بکار می روند. این امر باعث محدودیت انتخاب حلال نمی شود و الکترولیتهای با کارایی تغذیه بالا در دمای پائین برای طراحی EDLC ها قابل استفاده می باشند. با اینحال , در نتیجه مکانیزم شارژ سطح الکتروستاتیک , این دستگاه ها از چگالی انرژی محدود رنج می برند. این امر توصیف گر علت تمرکز تحقیقات EDLC امروزی بر افزایش کارایی انرژی و وسیعتر کردن حدود دمایی فراتر از محدوده های عملیاتی باتریها می باشد.

مواد فعال با مساحت سطح بالا

کلید دستیابی به ظرفیت بالا بوسیله شارژ دولایه , استفاده از الکترودهای رسانای الکترونیکی و با انسداد SSa بالا می باشد. کربن گرافیتی همه پیش نیازهای این کاربرد را فراهم می کند شامل رسانایی بالا , پایداری الکترو شیمیایی و پرمنفذی باز. کربنهای فعال , قالب بندی شده و کاربیدی برای کاربردهای EDLC مورد تست قرار گرفته اند و برخی از این کربنها در شکل 2a-d نشان داده شده است. کربنهای فعال شده پرکاربردترین مواد امروزی می باشند بخاطر هزینه متوسط و SSA بالا.

کربنهای فعال شده از پیش ماده های آلی کربنی غنی بوسیله کربنیزه کردن در جو بی اثر با اکسیداسیون انتخابی بعدی در CO2 , بخار آب یا KOH استخراج می شوند تا SSA و حجم منفذ آن افزایش یابد. مواد خنثی مانند پوسته نارگیل , چوب , ذغال یا قیر یا مواد سنتزی مانند پلیمرها را می توان بعنوان پیش ماده استفاده نمود. یک شبکه پرمنفذ در حجم ذرات کربن پس از فعال سازی ایجاد می شود , منافذ میکرویی , مزویی و ماکرویی را می توان در کربن خالص بدست آورد. همچنین ساختار پرمنفذ کربن بوسیله توزیع وسیع اندازه منفذ مشخص می شود. زمان فعالسازی بیشتر یا دمای بالاتر منجر به افزایش اندازه میانه منافذ می شود. ظرفیت دولایه کربن فعال شده به 100-120Fg-1 در الکترولیتهای آلی می رشد البته با ولتاژ سلولی کمتر , علت آنست که پنجره ولتاژ الکترولیتی به تجزیه آب محدود می باشد. ولتاموگرام سیکلیک نمونه از دو سلول آزمایشگاهی EDLC دو الکترودی در شکل 2e نشان داده شده است. شکل مستطیلی آن , مشخصه مکانیزم ظرفیت دولایه خالص برای ذخیره سازی بار می باشد :



که I جریان , (dv/dt) نرخ اسکن پتانسیل و C ظرفیت دولایه می باشد. با فرض مقدار ثابت برای C , در یک نرخ اسکن جریان I از شکل 2e می بینیم که ولتاموگرام سیکلیک دارای شکل مستطیلی می باشد.

شکل 2. ساختار کربن بکار رفته بعنوان ماده فعال برای خازن دولایه . a. تصویر میکروسکوپی الکترونیک انتقال (tem) از کربن پرمنفذ بی نظم (کربن مشتق شده sic , 3 ساعت کارونیدیزاسیون در 1000C) b. تصویر tem کربن اونیونی . با کسب اجازه از مرجع 80 چاپ شده است. 2007 elsevier . c. تصویر میکروسکوپی اسکن الکترون آرایه ای از لوله های نانوی کربن (با برچسب cnt) بر sic تولید شده از بازپخت 6 ساعتی در دمای 1700c . d. تصویر tem از همان لوله نانو. E .حجم سیکلی سلول edlc دو الکترودی آزمایشگاهی در 1.5M tetraethylammonium tetrafl uoroborate NEt4+,BF4– in acetonitrile-based electrolyte حاوی پودر کربن فعال شده کلکتور جریان آلومینیم. حجم سیکلیک در دمای اتاق و با نرخ اسکن پتانسیل 20 mVs-1 ثبت شده است.

همانطور که قبلاهم گفتیم , بسیاری از کربنها برای کاربردهای EDLCD تست شده و مقالات اخیر مروری بر موفقیتهای بدست آمده را نشان می دهند. لوله های نانویی کربن اصلاح نشده یا نانوفیبر دارای ظرفیت کمتری از کربن فعال شده در الکترولیتهای آلی می باشد. و می توان آنرا تا 100Fg-1 افزایش داد یا با گروه های غنی شده از اکسیژن به مقادیر بالاتر هم دست یافت ولی غالبا برای سیکلی بودن آن مضر می باشند. محصولات کربن فعال شده می توانند به سطح مشابهی از ظرفیت کربن پودر فعال شده برسند زیرا دارای SSA مشابهی می باشند ولی قیمت بالا کاربرد آنها را محدود می کند. کربنهای بکار رفته در خازنهای EDL عموما برای حذف رطوبت مورد اصلاح قبلی قرار گرفته و بخش غالب گروه کارکردی سطحی آن در سطح کربن ظاهر شده که به بهبود پایداری طی سیکلها منجر می شود و هر دو باعث ناپدید شدن ظرفیت طی دوره بلوغ می شوند که توسط azias و همکاران با استفاده از طیف نگاری فتوالکترونی اشعه x وNMR نشان داده شده است.[andolfo و همکاران در مقاله مروری خود نتیجه گرفته اند که وجود گروه های اکسیژن دار در ناپایداری خازنی سهیم بوده و منجر به افزایش مقاومت سری و تخریب ظرفیت می شود. شکل 3 نشان دهنده شماتیک EDLC تجاری می باشد که الکترودهای مثبت و منفی و جداکننده ها در طرح خط کشی شده و هموار را نیز نشان می دهد.

شکل 3خازنهای الکتروشیمیایی a. شماتیک خازن دولایه تجاری مارپیچی. B . ابزار مونتاژ شده با وزن 500g و ظرفیت 2600F . (عکس از بت اسکب , گروه بلری فرانسه) . c , یک سلول دکمه ای کوچک که فقط 1.6mm ارتفاع داشته و 5F ذخیره می کندهر دو دستگاه دارای ولتاژ عملیات 2.7v می باشند.

ظرفیت و اندازه منفذ

تحقیقات اولیه در زمینه کربن فعال شده بسمت افزایش حجم منفذ با افزایش SSA و تصفیه فرایند فعالسازی سوق داده شده بود. با اینحال , افزایش ظرفیت فقط به نمونه های با بیشترین منفذ محدود بوده است. با استفاده از مجموعه هایی از کربنهای فعال شده با اندازه منفذ مختلف در الکترولیتهای متفاوت نشان داده شده که هیچ رابطه خطی بین SSA و ظرفیت وجود ندارد. برخی مطالعات پیشنهاد می کنند که منافذ کوچکتر از .5nm به یونهای هیدرات شده دسترسی نداشته اند حال آنکه منافذ کمتر از 1nm نیز ممکن است خیلی کوچک بوده مخصوصا در الکترولیتهای آلی که اندازه یونهای حل شده بیشتر از 1nm می باشد. این نتایج مطابق با کارهای قبلی بوده و نشان می دهد که یون ,پوششی دینامیک را از مولکولهای محلول, و پوسته حلالپوشی را حمل می کند و چندصد کیلوژول بر مول انرژی برای حذف آن در مورد مولکولهای آب لازم است. توزیع اندازه منفذ در محدود 2-5nm که بزرگتر از اندازه دو یون حل شده می باشد , نیز بعنواان روشی برای بهبود چگالی انرژی و قابلیت توان معرفی شد. با وجود همه تلاشها , فقط بهبود متوسطی بدست آمده است. ظریفت جاذبه ای در تغییر 100-120Fg-1 در مواد آلی و 150-200Fg-1 در الکترولیتهای آبی نیز بدست آمده است و به بهبود انتقال جرم توده یون در مزومنفذها نسبت داده شده است. فرض شده است که پرمنفذی مزو یا میکروی متعادل برای به حداکثر رساندن ظرفیت لازم است.

با اینکه کربنهای با منفذ مزو در دستیبابی به ظرفیت بالا با شکست مواجه شده اند , تحقیقاتی از سهم ظرفیتی مهم از میکرومنفذها گزارش داده اند. Salitra و همکاران با توجه به آزمایشاتی که از پوشش کربن فعال شده بود پیشنهاد کردند که تجزیه (از حالت محلول در آوردن) جزئی و احتمالی یونها ممکن است اتفاق افتاده و اجاز دستیابی به منافذ کوچکتر را ممکن سازد. ظرفیت بالا برای کربنهای با منفذ مزو حاوی تعداد زیاد میکرومنفذ دیده شده است که پیشنهاد می کند عدم محلولیت (desolvation) جزئی یونها منجر به بهبود ظرفیت می شود. ظرفیتهای بالا در الکترولیتهای آلی برای کربنهای میکرومنفذ دیده شده است که متناقض با نظریه جذب یون حل شده می باشد. با استفاده از کربنهای پوشیده با ذغال فعال شده میکرمنفذی , raymunso-pinero اثر مشابهی را مشاهده کرده و حداکثر ظرفیت را برای اندازه منفذ .7 و .8nm برای الکترولیتهای آلی و آبی مشاهده کردند. با اینحال , اغلب شواهد قانع کننده افزایش ظرفیت در منافذ کوچکتر از یون حل شده توسط آزمایشاتی با استفاده از کربنهای استخراج شده از کاربید بعنوان ماده فعال شده دیده شده است. این کربنهای پرمنفذی بوده که از استخراج فلزات از کاربید بدست آمده است با حک در هالوژن در دمای افزایش یافته :



در این واکنش Ti از TiC تصفیه شده و اتمهای کربن خود را به ساختارهای آمورفوس یا بی نظم مخصوصا با پیوند Sp2 سازماندهی می کنند با اندازه منفذی که با کنترل دمای کلردار شدن و دیگر پارامترهای پردازشی بخوبی قابل تبدیل است. بر همین اساس , یک توزیع اندازه منفذ باریک تک پارامتری را می توان در محدود .6-1.1nm بدست آورده و اندازه منفذ میانه را می توان با دقت ریزآنگستروم بدست آورد. این مواد برای فهم ذخیره بار در میکرومنفذها با استفاده از محلول 1M , Net4BF4 در الکترولیت استون تریلی بکار می روند. ظرفیت نرمال شده با کاهش اندازه منفذ کم شده تا به مقدار بحرانی نزدیک به 1nm برسد و سپس دارای افزایش تیزی می شود وقتی اندازه منفذ با اندازه یون برابر شود. از آنجایی که نمونه های CDC انحصارا میکرومنفذ می باشند , افزایش ظرفیت برای منافذ ریزنانویی بوضوح نشان دهنده نقش میکرومنفذها می باشد. همچنین ظرفیت حجمی و جاذبه ای بدست آمده بوسیله CDC بترتیب 50% و 80% بیشتر از کربنهای فعال شده مرسوم می باشند. تغییر ظرفیت بر اساس چگالی جریان نیز پایدار بوده و نشان دهنده ظرفیت توان بالای این مواد می باشد. از آنجایی که یونهای حل شده در این الکترولیتها 1.3 و 1.16nm در کاتیون و آنیون بوده اند پیشنهاد شده است که حذف کامل یا جزئی پوسته محلول آنها اجازه داده تا یونها به میکرومنافذ دستیابی پیدا کنند. در نتیجه , تغییر ظرفیت تابعی خطی از 1/b بوده که تایید می کند فاصله بین یون و سطح کربن d در منافذ کوجکتر کوتاهتر بوده است. این وابستگی توسط chmiola و همکاران منتشر شده و و توسط محققین دیگر هم تایید شده و تحلیل نوشتجات در مراجع 43 و 44 ذکر شده است.

مکانیزم ذخیره-شارژ در منافذ ریزنانومتری (subnanometre)

از دیدگاه پایه ای , فهم شارژ دولایه در فضای محدود میکرومنفذها دچار کمبود می باشد , یعنی در جایی که فضای تشکیل لایه هلموتز و لایه انتشار مورد انتظار در رابط جامد-الکترولیت وجود ندارد . برای شناسایی این موضوع , یک پیکربندی سلولی سه الکترودی که جذب آنیون و کاتیون را از هم جدا می کند مورد استفاده قرار گرفته شده است. ظرفیت دولایه در الکترولیت استونیتریل 1.5M Net4BF بوسیله آنیون و کاتیون در الکترودهای مثبت و منفی بوجود می آید و ماکزیمم آن در اندازه های منفذ متفاوت است. اوج ظرفیت انتقال یافته به منافذ کوچکتر یونهای کوچکتر انتقال می یابد. این رفتار را نمی توان بر اساس دلایل الکترولیتی خالص توصیف کرد زیرا همه منافذ این تحقیق دارای اندازه مشابه یا کوچکتر از یون مجزا با یک مولکول حلال مرتبط بوده اند. پس تایید می شود که یونها باید حداقل بطور جزئی عاری از مولکول حلال شوند تا منافذ کربن را اشغال کنند. این نتایج به مکانیزم ذخیره بار اشاره کرده که حذف کامل یا جزئی پوسته محلول و افزایش محدودیت یونها منجر به افزایش ظرفیت می شود.

تحلیل نظری huang و همکاران پیشنهاد کننده جداسازی رفتار خازنی در دو بخش مختلف وابسته به اندازه منفذ می باشد. برای کربنهای با منفذ مزو , مدل سنتی توصیفگر شارژ دولایه بکار رفته می باشد :



که b شعاع منفذ و d فاصله محل عبور یونی تا سطح کربن می باشد. دادهای شکل 4 در محدوده مزو با معادله 5 متناسب شده اند. برای منافذ میکرو فرض شده که یونها وارد منفذ استوانه شده و در آنجا صف بندی می شوند پس مدل سیم الکتریکی در استوانه برای خازن تشکیل می شود. ظرفیت از رابطه زیر محاسبه می شود :



که a0 اندازه موثر یون می باشد. این مدل بطور کامل با شارژ خازنی نرمال شده بر اساس اندازه منفذ مطابقت دارد. محاسبات با استفاده از نظریه کارکردی چگالی , مقادیر پایدارتری را برای انداه a0 ارائه می دهد برای NET4+ و BF4- .

شکل 4 ظرفیت ویژه نرمال شده با ssa بعنوان تابعی از اندازه منفذ برای نمونه کربنهای مختلف . همه نمونه ها در الکترولیت مشابهی تست شده اند. ( net4+,bf4- در استونیتریل , غلظتها در کلید نشان داده شده است) . علایم نشان دهنده داده های تجربی برای CDC ها می باشد , کربنهای با قالب منفذ مزو و کربنهای فعال شده می باشند و خطوط نشان دهنده تناسب مدل هستند. افزایش ظرفیت نرمال شده بزرگی برای کربنهای با منافذ مزو با کوچکترین انداه در ناحیه i دیده شده است که از دیدگاه سنتی مورد انتظار نیست. افت جزئی و کامل پوسته حلال توصیفگر این رفتار بی قاعده می باشد. همانطور که شماتیک نشان می دهد ناحیه i و ii را می توان بعنوان یک خازن سیم-در-سیلندر الکتریکی , شبیه سازی نمود, یک خازن دولایه الکتریکی را باید برای ناحیه iii در نظر گرفت و خازن دولایه الکتریکی سطحی معمولی برای منافذ بزرگتر , یعنی وقتی اثر انحنا /اندازه قابل چشم پوشی باشد (ناحیه iv) . تناسب ریاضی در محدوده منافذ مزو (ناحیه iii) با استفاده مهادله 5 بدست می آید. معادله 6 برای مدلسازی رفتار خازنی در ناحیه i استفاده شده است , جایی که منافذ میکروی محدود شده یونها را مجبور کرده تا بصورت جزئی یا کامل جدا شوند . a.b : کربنهای با منفذ مزوی قالب دار , C : کربنهای با منفذ مزوی فعال شده , D,f : میکرومنافذ CDC, E : کربنهای فعال شده با منافذ میکرو . با کسب اجازه از مرجع 44 چاپ شده است 2008 willey .

شکل 5 ظرفیت نرمال شده بعنوان تابعی از اندازه منفذ کربن مشتق شده از نمونه کاربید تغییر می کند. نمونه ها در دماهای مختلف در مایع یونی ethyl-methylimidazolium/trifl uoro-methane-sulphonylimide (EMI,TFSI) در دمای 60 درجه آماده شده اند. قیمت فرورفته نشان دهنده ساختار واندازه یونهای EMI و TFSI می باشد. ظرفیت ماکزیمم زمانی بدست می آید که اندازه منفذ مشابه به محدوده ماکزیمم ابعاد یون باشد . با اجازه از مرجع 46 جاپ شده است. 2008 ACS .

این کار پیشنهاد می کند که حذف پوسته محلول برای ورود یونها به میکرومنفذها لازم است. همچنین شعاع یونی a0 بوسیله معادله 6 بدست می آید و به اندازه یون بدون روکش نزدیک است , یعنی پیشنهاد می کند که یونها می توانند بطور کامل از حالت محلول جدا شوند. مطالعه که با CDC ها در الکترولیت عاری از محلول  انجام شد و در آن هر دو یون دارای ماکزیمم اندازه .7nm بودند نشان داده که یک یون در هر منفذ تولید ماکزیمم ظرفیت را می نماید(شکل 5) . این امر پیشنهاد می کند که یونها نمی توانند در هر دو سطح منفذ جذب شوند در مقایسه با مدلهای سوپر خازن قدیمی.

مواد طراحی

یافته های اخیر سهم میکرومنفذ در ذخیره سازی خازنی , کمبود یافته های مهمی را در زمینه واسطهای الکتروشیمیایی در مقیاس نانو و رفتار یونی محدود در منافذ نانو را پررنگ می کند. بطورخاص , نتایج ارائه شده در بالا توصیفات پذیرفته شده کلی دولایه با یونهای محلول جذب شده در دو طرف دیواره منفذ را رد می کند و با عدم وجود لایه انتشار در منافذ ریزنانو مطابق است. هر چند مطالعات اخیر راهنمایی های را برای توسعه و بهبود ظرفیت مواد فراهم کرده , حذف چنین منافذ میکرو یا مزو و تطبیق اندازه منفذ با اندازه یون , بهینه سازی بیشتر مواد با روشهای الکتروشیمیایی ترکیبی یا ادیسونی زمان زیادی را نیازمندند. تعیین تاثیر بسیاری از پارامترها مانند پیوند کربن , شکل منفذ , نقص (شکست ) یا Adatoms بطور تجربی مشکل می باشد. بروشنی ابزار محاسباتی و شبیه سازی اتمی برای کمک به فهم مکانیزم ذخیره بار در منافذ ریزنانومتری و به هدف طراحی استراتژیک نسل بعدی مواد با کارایی بالا و سیستم های ماده-الکترولیت لازم می باشند. طرح ریزی مجدد نظریه دولایه در الکتروشیمی برای بررسی اثرات حل و جداسازی نیز می توانند منجر به فهم بهتر ذخیره سازی بار و نیز انتقال یون در EC ها شود و حتی پنچره جدیدی بمست چنین کانالهای یونی بیولوژیکی و نمک زدایی آب باز کنند.

خازنهای الکتروشیمیایی ردوکسی

مکانیزم ذخیره بار شبه خازنی

شکل 6 حجم سیکلی . این شماتیک حجم سیکلی برای الکترود mno2 در الکترولیت آبی (.2MK2SO4) نشان دهنده واکنشهای تکثیری سطحی ردوکس بوده که باعث تغییر مکانیزم ذخیره بار شبه خازنی می شود. بخش قرمز (بالایی) با اکسیداسیون Mn(iii) به (mn(iv) و بخش آبی رنگ (پائینی ) با کاهش از (mn(iv) به mn(iii) مرتبط است.

برخی EC ها از واکنشهای سریع ردکس قابل برگشت پذیر در سطح مواد فعال استفاده می کنند که رفتار شبه خازنی نامیده می شود. اکسیدهای متال مانند Ruo2,FeO4,MnO2 و نیز پلیمرهای رسانای الکترونیکی بمیزان وسیعی در دهه گذشته مورد مطالعه قرار گرفته اند. شبه ظرفیت خاص از ظرفیت مواد کربنی با استفاده از بار دولایه بیشتر است و توجه را به سمت این مواد می کشاند. ولی واکنشهای ردوکس که غالبا در شبه خازنهامانند باتری استفاده می شوند از کمبود پایداری در سیکلینگ رنج می برند.

اکسید رودنیم , RuO2 بمیزان وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته است زیرا رسانا بوده و دارای سه حالت اکسید متفاوت بوده که در ولتاژ 1.2 قابل دستیابی می باشد. رفتار شبه خازنی RiO2 در محلول اسیدی بر تحقیقات 30 ساله گذشته متمرکز است. می توان آنرا بعنوان انتقال الکترون سریع قابل برگشت با جذب-الکتو پروتنها در سطح ذرات RuO2 توصیف کرد بر اساس معادله 7 وضعیتهای اکسیداسیون Ru را می توان از II به IV تغییر داد :



که 0<=x<=2 . تغییرات پیوسته X در قرار گیری پروتون یا برداشت آن در پنجره تقریبی 1.2V رخ می دهد و باعث رفتار خازنی با جذب یون بر اساس ایزوترم نوع فرومکین می شود. ظرفیت خاص بیش از 600 Fg-1 گزارش شده است اما خازنهای الکتروشیمیایی آبی Ru گران بوده و پنجره ولتاژ1V کاربرد آنها را به ابزار الکترونیکی کوچک محدود می کند. الکترولیتهای آلی با جانشین پروتون را می توان برای اکسید آهن ارزانتر 1.v , وانادیوم , نیکل و کوبالت در الکترولیتهای آبی استفاده نمود ولی هیچ یک بمیزان اکسید منگنز مورد بررسی قرار نگرفته اند. مکانیزم ذخیره بار بر اساس جذب سطحی کاتیون الکترولیت و نیز حضور پروتون بر اساس واکنش زیر انجام می شود :



شکل 6 نشان دهنده ولتاموگرام یک الکترود MnO2 در الکترولیت آبی ملایم می باشد. واکنشهای ردوکس سریع , برگشت پذیر , متوالی رفتار ولتاموگرامی تعریف می کند که شکل آن به EDLC نزدیک می باشد.ریزپودرها یا نوارهای با ضخامت میکرومتر MnO2 نشان دهنده ظرفیت ویژه در حدود 150Fg-1 در الکترولیتهای آبی خنثی در پنجر ولتاژ کمتر از 1V می باشند. بهمین خاطر توجه کمی به الکترودهای MnO2 برای ابزار متقارن شده است زیرا حالت اکسیداسیونی در سطح کمتر از 0V وجود ندارد. با اینحال , الکترودهای مثبت شبه خازنی در سیستم های هیبرید مناسب می باشند , که آنها را در ادامه تشریح می دهیم. اکسیدهای فلز انتقال دیگر با درجه اکسیداسیون مختلف مانند اکسید ملیدنوم نیز باید بعنوان ماده فعال برای شبه خازنها شناسایی شوند.

بسیاری از انواع پلیمرهای رسانا در کاربردهای EC بعنوان مواد شبه خازن تست شده و میزان شبه خازنی حجمی و گرانشی بالایی را در الکترولیتهای غیر آبی در ولتاژ های عملیاتی 3v نشان داده اند. در حالت استفاده برای مواد توده , پلیمرهای رسانا از کمبود پایداری در سیکلینگ رنج می برند که منجر به کاهش کارایی اولیه می شود. تلاشهای تحقیقی با پلیمرهای رسانا برای کاربردهای سوپرخازنی امروزه به سمت سیستم های هیبرید سوق داده شده است.

مواد فعال ردوکسی ساختارهای نانو برای افزایش ظرفیت

با توجه به اینکه مواد نانو به بهبود باتری های li-ion کمک کرده اند عجیب نیست که بر EC ها نیز اثرگذار باشند. چونکه شبه خازنها بار را در فاصله چند نانومتر اول از سطح ذخیره می کنند , کاهش اندازه ذره باعث افزایش کاربرد ماده فعال می شود. بخاطر وجود سطح راسانای الکتریکی ضعیف اکسید و اکسینترید , مکانیزم شارژ نیترید وانادیم نانوکریستال دارای ترکیبی از دولایه الکتریکی و واکنش فارادی در سطح ذرات نانو می باشد که منجر به افزایش ظرفیت ویژه تا 1200Fg-1 در نرخ اسکن 2mVs-1 می شود. روش مشابهی را می توان به دیگر نیتریدها یا اکسیدهای فلز انتقال اعمال نمود. در مثالهای دیگر , پایداری دوره ای و ظرفیت خاص ذرات نانو RuO2 با جابجایی پوشش پلیمری رسانای نازک افزایش یافته است که باعث پیشبرد تبادل در سطح می شود. طراحی کارکردهای سطح خاص برای بهبود تبادل واسطی می تواند روشی جامع برای دیگر مواد ردوکسی باشد.

فیلمهای MnO2 و RuO2 در مقیاسهای نانومتری ساخته شده اند. MnO2 نازک , با دهها تا صدها نانومتر بر اساس زیر لایه مختلف مانند کلکتور آهن , لوله نانوی کربن یا کربنهای فعال شده تولید شده است. ظزفییت ویژه تا میزان 1300fg-1 گزارش شده است زیرا انرژی های جنبشی واکنش دییگر به رسانایی الکتریکی MnO2 محدود نبوده اند. بهمین روش , گروه Sugimoto یک برگه نانوی RuO2 هیدرات را با ظرفیتی بالاتر از 1300fg-1 نیز ساخته است.ظرفیت RuO2 , بمیزان زیادی با کاهش ضخامت فیلم نیز افزایش یافته است. ته نشیتی فیلم نازک RuO2 در کربن هم منجر به افزایش ظرفیت و هم منجر به کاهش مصرف RuO2 شده است. سنتز فیلم نازک یا آرایش ماده ظرفیت SSA با ماده فعال شبه ظرفیتی نانو مانند مثالهای شکل 7a,b فرصتی را برای افزایش چگالی انرژی و رقابت با EDLC های کربنی فراهم می کند. باید توجه خاصی به پردازش بیشتر پودرهای نانو در فیلمهای فعال داشت زیرا میل به مترکم شدن در داه های بزگتر را دارند. روش دیگر برای تولید فیلم پر منفذ از پودرها , رشد لوله های نانو می باشد مانند V2O5 یا نانورود. این امر اجازه دستیابی سریع به ماده فعال را فراهم می کند ولی فقط قادر به تولید فیلم نازک می باشد و هزینه تولید احتمالا به کاربرد ساختارهای نانو برای ابزار الکترونیکی کوچک محدود می شود.

سیتسم های هیبرید برای دستیابی به چگالی انرژی بالا

سیستم های هیبرید , گزینه های جذابی برای شبه خازنهای مرسوم یا EDLC ها بشمار می روند با ترکیب الکترودهای شبه باتری و الکترودها یشبه خازنی در یک سلول. ترکیب مناسب الکترود حتی م تواند منجر به افزایش ولتاژ سلولی شود , و سهم بیشتری را در بهبود انرژی و چگالی توان داشته باشد. در حال حاضر دو روش مختلف برای ظهور سیستم هیبرید وجود دارد : i) اکسید فلز شبه خازن با الکترود کربن خازنی و ii ) الکترودهای لیتیم با الکترود کربن خازنی.

شکل 7 استراتژی های ممکن برای بهبود چگالی انرژی برای خازنهای الکتروشیمیایی . a,b آرایش دانه های کربن فعال شده (a) با مواد شبه خازنی (b) c,d دستیابی به رسوب مواد شبه خازنی (d) به لوله های نانوی کربن با مساحت بالا و مرتب شده (c) .

ترکیبات متعددی از الکترودهای منفی و مثبت در گذشته در الکترولیتهای آبی یا غیر آلی تست شده است. در بیشتر موارد , الکترودهای فارادی منجر به افزایش چگالی انرژی با هزینه سیکلی شدن می شوند. این امر قطعا مانع اصلی ابزار هیبرید در مقایسه با EDLC ها می باشد و از تبدیل سوپر خازن خوب به باتری متوسط جلوگیری می کند.

MnO2 یکی از موادی است که به بیشترین میزان مطالعه شده است که هزینه کمتری در مقایسه با RuO2 دارد. ظرفیت خازنی آن ناشی از تغییر وضعیت اکسیداسیون III/IV در سطح ذره MnO2 می باشد. رابطه الکترود نوع EDLC منفی با الکترود MNO2 مثبت منجر به ایجاد سلول 2-v در الکترولیت آبی می شود که به خاطر ولتاژ بیش از حد تجزیه آب در Mno2 و کربن با مساحت سطحی بالا می باشد.سیستم های هیبریدی کربن کم هزینه MnO2 در الکترولیتهای آبی خنثی با ولتاز سلولی بالا باعث شده تا آنرا به گزینه ای سبز برای EDLCD ها تبدیل کند که با استفاده از حلال های استونیتریلی و نمک فلوریناتی به این امر نایل می شویم . همچنین کاربرد پودرهای نانو Mno2 و ساختارهای نانو دارای پتانسیل بهبود ظرفیت نیز می باشند. چالش دیگر این سیستم , استفاده از الکترولیتهای آلی برای دستیابی به ولتاژ سلولی بیشتر و در نتیجه بهبود چگالی انرژی می باشد.

ترکیب الکترود کربن با الکترودهای شبه باتری PbO2 با استفاده از محلول H2SO4می تواند در 2.1V کار کند و دستگاه EC کم هزینه ای را برای کاربردهای حساس به هزینه اراده دهد که در آن وزن دستگاه نگرانی فرعی بحساب آید.

مفهوم هیبریداز باتریهای Li-ion ریشه گرفته است. در سال 1999 گروه amatuch یک آند تیتاتنات لیتیم نانویی Li4ti5o12 را با الکترود مثبت کربن فعال شده ترکیب کرده و سیستم 2.8 ولتی را طراحی کرده که برای اولین بار از مقدار 10whkg-1 تجاوز شده است. الکترود تیتانات ظرفیت انرژی بالا و عدم تشکیل الکترولیت جامد بین فازی و نیز طول عمر بالا را تضمین کرده که ناشی از تغییر حجم پائین در سیکلیک می باشد. با پیروی از این پیشگامان , تحقیقات دیگری در زمینه ترکیب های مختلف الکترود لیتیم با الکترود کربن خازنی انجام شد. خازنهای li-ion که توسط صنایع fuji heavy توسعه داده شد مثالی از این مفهوم می باشد که با استفاده از آند کربن با SSA بالای لیتیم دار و کاتد کربن فعال شده ساخته شد. این دستگاه به چگالی انرژی بیش از 15whkg-1 در 3.8V دست یافته است. حفظ ظرفیت با عدم تعادل ظرفیت الکترود و ایجاد عمق کم شارژ/دشارژ در آند بدست آمده است. سیستم های دارای آند کربن فعال شده و تعامل آنیونی نیز در دست ساخت می باشند. ظهور مواد نانو و پیشرفتهای سریع در حوزه باتریهای li-ion باید منجر به طراحی Ec های با کارایی بالا شود. ترکیب آندهای واکنش تبدیل نرخ بالا یا آندهای با آلیاژ li و الکترود سوپرخازن مثبت می تواند شکاف بین باتری های li=ion و edlc را پر کند. این سیستم ها می توانند در کاربردهایی با توان بالا و چرخه زندگی متوسط مورد توجه قرار گیرند.

کلکتور های جاری

چونکه EC ها ابزار قدرت می باشند , مقاومت داخلی آنها باید پائین نگاه داشته شود. توجه خاصی باید به امپدانس تماس بین فیلم فعال و کلکتور جریان داشت. Ec ها طراحی شده برای الکترولیتهای آلی از آلومینیم اصلاح شده یا کلکتور جریان شبکه استفاده می کنند.مشخص شده اصلاح سطح باعث کاهش افت اهمی در این واسط و پوشش آلومینیم شده که باعث بهبود پایداری الکترومکانیکی در پتانسیلهای بالا می شود و رسانایی واسط نیز دارای اخمیت بالایی می باشد.

طراحی کلکتورهای جریان نانو با افزایش سطح تماس روش دیگری از کنترل واسط بین کلکتور جریان و ماده فعال می باشد. مثلا کربن می تواند به شکلهای مختلفی تولید شود شامل فیلم پرمنفذ , و برسهای نانو که قادر به رشد در کلکتورهای جریان می باشد و می تواند به عنوان زیربستری برای ته نشینی بیشتر همشکلی از ماده فعال هم استفاده شود. این الکترودهای با معماری نانو می توانند کارایی سیستم های جاری را با محدود کردن ماده شبه خازنی به فیلم نازک با ssa بالا افزایش دهند که برای باتریهای li-ion انجام شده است. گروه long , بطور موفقیت آمیزی روشی مشابه را برای سوپرخازنها بکار برده است با پوشش فوم نانوی کربن پرمنفذ و لایه شبه خازنی 20nm Mno2 . در نتیجه , خازن سطح نرمال بمیزان 1.5Fcm-2 رسیده یعنی دوبرابر شده است و ظرفیت خازنی حجمی آن 90Fcm-3 می باشد. ته نشیتی الکتروفروتیک از تعلیق پایدار کلوئیدی RuO2 یا دیگر مواد فعال را می توان برای پر کردن فضای بین لوله بکار برد تا ابزار با چگالی انرژی بالا با ضخامت چندین میکرومتر قابل طراحی باشند. الکترودهای با معماری نانو نیز در سیستم های میکرو کاربردهایی پیدا کرده اند که در آن EC میکرو می تواند مکمل باتریهای میکرو برای تولید یا ذخیره انرژی باشد. در این حوزه خاص , غالبا رشد مستقیم خودپشتیبانی ,الکترودهای نانوی بدون پیوند در ویفرهای نیمه هادی مانند si یا sic مثمر ثمر می باشد.

یکی از مواد جذاب کلکتورهای جاری , کربن به شکل لوله نانوی با رسانایی بالا یا برگه گرفینی می باشد. که در الکترولیتهای آبی دچار خوردگی نشده و انعطاف بالایی هم دارد.انتظار می رود کاربرد ورقه های لوله نانویی برای ساخت سوپرخازنهای انعطاف پذیر منجر به رشد هزینه لوله های نانویی با قطر کوچک مورد نیاز برای کاهش ورقه شود. برگه های با ضخامت مشابه لوله نانو دارای پتانسیل عمل بعنوان ماده فعال و کلکتور جریان بطور همزمان را دارند. فیلمهای نازک , قابل چاپ Ec را می توان در کاربردهای زیادی یافت.

از الکترولیتهای آلی به سمت مایع یونی

محدودیت ولتاژ سلولهای EC عبارت است از تجزیه الکترولیت در پتانسیل بالا. بهمین خاطر پنجره ولتاژ پایدار بالای الکترولیت باعث افزایش ولتاژ سلولی می شود.تبدیل الکترولیتهای آبی به آلی منجر به افزایش ولتاژ از .9 به 2.5-2.7V برای EDLC ها شده است. چونکه چگالی انرژی متناسب با مربع ولتاژ است , تلاشهای تحقیقی زیادی بسمت طراحی با رسانایی بالا , الکترولیتهای پایدار با پنچره ولتاژ وسیعتر سوق داده شده است. امروزه , وضعیت این حوزه شامل استفاده از مواد آلی محلول در استونیتریل یا کاربنات پروپلین می باشد , که مورد دوم معروفیت بیشتری بدست آورده است بخاطر نقطه جریان پائین و سمیت کمتر در مقایسه با استونیتریل.

مایعات یونی الکترولیتهای عاری از حلال مایع با دمای اتاق هستند , پایداری پنجره ولتاژ آنها نیز فقط تحت تاثیر پایداری الکتروشیمیایی یونها قرار دارد. انتخاب دقیق آنیون و کاتیون , امکان طراحی سوپرخازنهای با ولتاژ بالا و ابزار تجاری 3-V,1,000F را فراهم می کند. با اینحال , رسانایی یونی این مایعات در دمای اتاق فقط در حد چند miilisiemns در سانتی متر می باشد و اصولا در دماهای بالا بکار می روند. مثلا ,مشخص شده که CDC با الکترولیت مایع یونی EMI/TFSI دارای ظرفیت 160Fg-1 و ~90Fcm-3 در دمای 60C می باشد. در این حوزه دستگاه های پلیمی رسانا/کربنی فعال هیبریدی نیز نشان دهنده کارایی بهبودیافته ای با ولتاژ سلولی بالاتر 3V می باشند.

برای کاربردهای در محدوده -30 تا +60C که اصولا باتری و سوپرخازن بکار گرفته می شود , مایعات یونی نیز در براورده سازی نیازها ناتوانند که این این امر ناشی از رسانایی یونی پائین می باشد. با اینحال , انتخاب گونه وسیعی از ترکیبات آنیونی و کاتیونی پتانسیلی خوبی برای طراحی الکترولیت مایع یونی با رسانایی یونی 40mS cm-1 و پنجره ولتاژ بیشتر از 4V در دمای اتاق می باشد. بعنوادن مثال یکی از چالشها یافتن گزینه های برای کاتیون imidazoliom می باشد که با وجود رسانایی بالای با پتانسیل کمتر از 1.5V وارد واکنش می شود بجای li/li . جایگزینی آنیون bis imide با امیدهای بالاتر و آماده سازی ترکیب اوتنتیک مایع یونی باعث بهبود ولتاژ سلولی و رسانایی یونی می شود. با اینحال , FSI نشان دهنده سیکیک کم در دماهای بالا می باشد. توسط تلاشهای انجمن li-ion در طراحی سیستم های امن تر با استفاده از نایع یونی تایید شده که تحقیقات مایعات یونی برای Ec ها نقش مهمی در بهبود کارایی خازنی در سالهای آینده خواهد داشت.

کاربردهای خازنهای الکتروشیمیایی

ECها منابع انرژی الکتروشیمیایی با توزیع و بالابردن بالای توان در چرخه عمر استثنایی می باشند. آنها زمانی بکار می روند که تقاضای بالا مورد نیاز باشد مانند بافر قدرت و واحدهای ذخیره سازی انرژی ولی مورد توجه زیادی در بازیابی انرژی نیز می باشند. مقالات اخیر miller و همکاران شامل مروری بر فرصتهای ec ها در کاربردهای مختلف می باشد. ابزار کوچک بمیزان وسیعی برای کاربردهای بافر تغذیه یا پشتیبانی باتری با چند ده فاراد را می توان بطور کامل در کمتر از دو دقیقه شارژ یا دشارژ کرد که بطور خاص برای این کاربردها با چرخه زندگی EDLC متجاوز از عمر ابزار مناسب است. همانطور که قبلا ذکر شد , جمبوجتهای airbus a380 از بانکهای edlc برای بازکردن در اضطراری استفاده می کنند. این واحد مرکب از یک قطعه سری/موازی سلولهای 100-f,2.7V بوده که مستقیما در درها قرار داده شده تا استفاده از مابلهای مسی سنگین به حداقل برسد. این کاربرد مسلما بازار ضعیفی بوده ولی نشان می دهد که تکنولوژی EDLC از نظر کارایی , قابلیت اعتماد و ایمنی بالغ می باشد.

بازار اصلی EDLC سازندگان سالهای بعدی در صنایع حمل و نقل می باشد شامل ابزار الکتریکی هیبریدی و نیز قطارهای مترو و تراموا. هنوز مباحثاتی در زمینه مزایای باتریهای li-ion توان بالا در مقایسه با ec ها وجود دارد . بیشتر این مباحثات توسط سازندگان باتریهای li-ion بوجود آمده اند که دوست دارند محصولشان همه کاربردها را پوشش دهد. با اینحال , EC ها و باتریهای li-ion نباید ابزاما بعنوان رقیب دیده شوند زیرا مکانیزم ذخیره بار آنها و در نتیجه ویژگی هایشان متفاوت است. فراهم بودن بار ذخیره شده , همیشه در سوپرخازنها سریعتر از باتریهای li-ion می باشد که دومی دارای انرژی ذ خیره شده بیشتری می باشد. هر دو دستگاه باید در حوزه های ثابت-زمانی خود بکار روند(شکل 1) . با استفاده از باتری li-ion برای کاربردهای توزیع-ارتقاع تکراری در دوره های موتاه , چرخه زندگی سیستم کاهش می یابد. تنها راه جلوگیری از این امر , بزرگ کردن اندازه باتری ,می باشد یعنی افزایش هزینه و حجم . بهمین نحو , استفاده از ec ها برای توزیع توان طولانی تر از 10s به بزرگ کردن اندازه نیازمند است. با اینحال , برخی کاربردها از ec بعنوان تغذیه اصلی و منبع انرژی استفاده کرده و از قابلیت شارژ/دشارژ سریع این سیستمها و چرخه زندگی مقاومشان بهره می گیرند. چندین سازنده قطار بروشنی نشان داده اند که بازار آنها نیازمند کاربرد ec ها می باشد تا در فواصل زیاد شهرهای بزرگ قادر به جابجایی باشند , یعنی جاهایی که کابلهای الکتریکی بدلایل زیبایی و دیگر دلایل مناسب نیستند .

در کاربردهای نقلیه , سازندگان راه حلهایی را برای هدایت توان الکتریکی پیشنهاد داده اند که ec ها برای load-leveling در ترافیک توقف و عبور بکار رفته است. روند عمومی افزایش درجه هیبرید موتورها در ابزار الکتریکی هیبرید می باشد تا شتاب سریعتر و بازیابی انرژی ترمز بیشتری بدست آید. سیستم انبرد انرژی دارای تقاضای بیشتری بوده و ترکیبی از باتریها و edlc ها باعث افزایش طول عمر باتری می شود که توصیفگر علت رقابت edlcd با باتریهای li-ion برای بازار می باشد. در حال حاضر, قیمت بالا , کاربرد باتریهای li-ion و edlc را در مقیاس بالا محدود کرده است. ولی هزینه های خیلی بالای مواد بکار رفته در edlc بیشتر ناشی از تعداد محدود تامین کنندگان است تا هزینه بالای کربن منفذدار. کاهش قیمت ماده کربن برای ec ها شامل cdc و ac منجر به حذف مانع اصلی در کاربردهای وسیعتر می شود.

خلاصه وچشم انداز

جدیدترین پیشرفتها در مواد سوپرخازنی شامل کربنهای با منافذ نانو و اندازه منفذ متناسب شده با یون الکترولیت با دقت انگستروم , لوله های نانوی کربنی برای ابزار قابل چاپ و انعطاف پذیر با زمان پاسخ کوتاه و اکسید فلز انتقال و ذرات نانوی نیتریدی برای شبه خازن با چگالی انرژی بالا می باشند. افزایش فهم ذخیره سازی بار و جداسازی یون در منافذ ریزنانویی برای غلبه بر موانع پیشرفت این حوزه لازم می باشد. همچنین نشان داده شده که مطابقت مواد فعال با الکترولیتهای خاص تا چه حد مهم بوده ئئ استفاده از کاتد و آند با اندازه منفذ های مختلفی که نطابق اندازه آنیون و کاتیون باشند. معماری های نانوی الکترودی منجر به بهبودهای در توزیع تغذیه شده اند. تعداد زیادی از مواد فعال و الکترودهای موجود که راهنمای نظری بهتری باشند , برای طراحی ec های آینده لازم می باشند.

انتظار می رود نسل آینده ec ها از نظر نگهداری چگالی تغذیه بالا به باتریهای li-ion نزدیکتر شوند . این امر ممکن است با استفاده از مایعات یونی و پنجره ولتاژ بیش از 4v با کشف مواد جدیدی که ظرفیت دولایه و شبه خازنی را ترکیب می کنند و توسعه ابزار هیبریدی جدید حاصل شود ecها دارای نفش کلیدی در ذخیره سازی انرژی و ایجاد آن , کاهش مصرف کلی انرژی و به حداقل رسانی سوخت هیبریدی خواهند شد. ذخیره انرژی خازنی منجر به افت انرژی کمتر نسبت به باتری , هوای فشرده و دیگر ابزار می شود و به اقتصاد بهتر ذخیره سازی کمک می کند. Ec های انعطاف پذیر و قابل چاپ احتمالا بخشی یکپارچه از لباسهای هوشمند , سنسورها , الکترونیک پوششی و سیستم های نوزیع دارو خواهند شد. در برخی موارد جایگزین باتری شده ولی در خیلی از حالات دیگر مکمل باتری می شوند و کارایی و عمر آنرا افزایش می دهند به بعنوان راه حل انرژی با تعداد سیکل بالا , عمر طولانی و تغذیه سریع مورد استفاده قرار می گیرند .

مواد با ساختار نانو برای تبدیل انرژی پیشرفته و ابزار ذخیره سازی

مواد جدید , دارای پیشرفتهای مهم و اساسی در تبدیل انرژی و ذخیره سازی می باشند که هر دو بمنظور مقابله با چالشهای جهانی گرم شدن زمین و محدودیت سوختهای آینده حیاتی می باشند. مواد نانو بطور خاص ویژگی های منحصر بفرد یا ترکیبی از ویژگی ها را بعنوان الکترود و الکترولیت در ابزار انرژی ارائه می دهند. مقاله مروری جاری برخی از پیشرفتهای اخیر در کشف نانوالکترولیتها و نانوالکترودها را برای باتریهای لیتیمنی , سلولهای سوخت و سوپر خازنها توصیف میی کند. مزایا و معایب مقیاس نانو در طراحی مواد برای چنین ابزاری مورد تاکید قرار می گیرد.

یکی از چالشهای بزرگ در قرن بیستم , ذخیره سازی مسلم انرژی می باشد. در پاسخ به نیازهای جامعه مدرن و ظهور نگرانی های اکولوژیکی , لازم است تا سیستم های ذخیره سازی و تبدیل محیط دوست و کم هزینه ساخته شوند. از اینرو , رشد سریع تحقیقات این حوزه را شاهد بوده ایم. کارایی این ابزار به ویژگی های مواد آنها بستگی خواهد داشت. نواوری های شیمی مواد در قلب پیشرفتهای فعلی در تبدیل انرژی و ذخیره سازی آن جای دارد. مانند معرفی باتریهای لیتیمی قابل شارژ. پیشرفتهای بیشتر در مواد , علاوه بر تغییرات افزایشی , نسل جدیدی از ابزار ذخیره سازی و تبدیل انرژی را در خود جای می دهد.

مواد نانویی توجه زیادی را در سالهای اخیر بخود جلب کرده اند که ناشی از ویژگی های غیر معمول مکانیکی , الکتریکی , و نوری و ابعاد جای داده شده در این مواد و نیز ترکیب ویژگی های سطح و توده در رفتار کلی می باشد. برای مشاهده پتانسیلهای این مواد با ابعاد کم کافیست پیشرفتهای بدست آمده در میکرالکترونیک را در نظر بگیریم. اهمیت نانوساختارها برای ذخیره سازی انرژی الکتروشیمیایی در حال افزایش می باشد. در اینجا به شناسایی این موضوع خواهیم پرداخت. حائز اهمیت است که مزایا و معایب مواد نانو برای ذخیره سازی انرژی و تبدیل آن و نیز نحو کنترل ویژگی ها و سنتز آنرا بررسی کنیم. این امر چالشی رو در روی محققین مواد در شاخه ذخیره و تبدیل انرژی می باشد. ارائه خلاصه ای جامع از ابزار تبدیل و ذخیره انرژی فرانر از بحث جاریست پس باید خود را به حوزه باتریهای لیتیمی , سوپر خازنها و سلولهای سوخت محدود کنیم. همچنین از این به بعد , باید به مواد نانو بعنوان موادی مرکب از ذرات دارای ابعاد نانومتری اشاره کرده و نیز ذراتی که دارای ابعاد میکرومتری هستند اما در دررون آنها مناطقی مرکب از ذرات نانو وجود دارد بعنوان مواد نانوی ثانویه می باشند .

باتریهای لیتیمی

باتریهای لیتیم-یونی یکی از موفقیتهای بزرگ الکتروشیمی مواد مدرن بشمار می روند . تکنولوژی و علم آنها بمیزان وسیعی در مقالات و کتب مرور شده است که خوانندگان را برای کسب جزئیات بیشتر به آنها ارجاع می دهیم. یک باتری لیتیم-یونی مرکب از الکترودهای منفی افزایشی و الکترودهای مبت افزایشی لیتیم یونی می باشد , که با الکترولیت رسانای لیتیم یونی از هم جدا شده اند مانند محلول lipf در اتیلن کربنات دی تریلکاربونات. هرچند چنین باتریهایی از نظر تجاری موفقیت آمیز بوده اند , به محدودیتهایی در کارایی آنها برای مواد الکترود و الکترولیتی جاری رسیده ایم. برای نسل جدید باتریهای قابل شارژ لیتیمی , علاوه بر کاربردهای الکترونیک مصرف کننده به ذخیره انرژی تمیز و کاربرد در وسایل نقلیه هیبریدی , پیشرفتهای بیشتری در این مواد لازم است. باید این علم را برای پیشرفت تکنولوژی به جلو ببریم. وقتی چنین موقعیتهایی بوجود آید , باز کردن مسیرهای جدید مهم می باشد. یکی از این مسیرها که در حال حاضر ایجاد شده است , کاربرد مواد نانو در باتریهای لیتیم یونی می باشد.

الکترودها

چندین عیب و مزیت باالقوه در زمینه توسعه الکترودهای نانو برای باتریهای لیتیمی وجود دارد. مزیتها عبارتند از : i) انباشتگی بهتر خصوصیات حذف/قرارگیری لیتیم , بهبود عمر , ii) واکنشهای جدید که با مواد توده ای امکان پذیر نیستند iii) سطح تماس بیشتر الکترود/الکترولیت که منجر به نرخ بالاتر شارژ/دشارژ می شود iv) طول مسیر کوتاه برای اتقال الکترونیک و v) طول مسیر کوتاه برای انتقال LI . عیوب عبارتند از i) افزایش نامطلوب الکترولیت/الکترود برای خوددشارژی , عمر کم ii) بسته بندی نامرغوب ذرات منجر به چگالی حجمی کمتر انرژی می شود مگر اینکه از روشهای خاص فشرده سازی استفاده شود و iii) سنتر احتمالی پیچیده تر.

با داشتن این مزایا و معایب , تلاشهایی به کشف مواد نانوالکترودی منفی و مثبت انجام شده است.

آند

در میان فلزات ذخیره کننده , لیتیم پرتقاضاترین و رقابتی ترین کاندیدا برای آندهای جدید در بارتیهای لیتمی –یونی می باشد. همچنین تعداد از فلزات و نیمه هادیها , مانند آلومینیم , تین و سیلیکن با لیتیم واکنش داده تا آلیاژهایی را بوسیله فرایندهای الکتروشیمیایی تولید کند و تا حدی برگشت پذیر و کم ولتاژ می باشند , اتمهای زیادی را در هر واحد فرمول دارا هستند و بطور خاص ظرفیت ویژه بزرگتری را نسبت به گرافیتهای مرسوم دارا می باشند. مثلا , آلیاژهای سیلیکنی –لیتیمی در ترکیب کاملا لیتیم دار li4.4si دارای ظرفیت تئوری 4200mAhg-1 می باشد در مفایسه با 3600 برای لیتیم آهن و 372 برای گرافیت. متاسفانه , انباشتگی چنین مقداری از لیتیم بوسیله تغییرات حجمی زیاد در ماده میزبان و انتقال فاز انجام می شود. کشش مکانیکی تولید شده در فرایندهای آلیاژ بندی و برعکس منجر به شکست الکترود فلزی و افت شاخص ظرفیت برای ذخیره سازی بار می شود .

شکل 1 منحنی شارژ و دشارژ برای ماده آند با ساختار نانو . a , منحنی شارژ و دشارژ برای سیم های نانوی lixtio2-B (نرخ 10mAg-1 ) . b , مقایسه رفتار سیکلینگ برای سیم های نانو tio2-b , نانوذرات tio2-b و nanoparticulate anatase , همه در 200mAg-1 .

هرچند این تغییرات ساختاری برای واکنشهای آلیاژ معمول هستند , تلاشهایی برای محدود کردن اثرات جانبی آنها بر یکپارچگی الکترودها انجام شده است. در میان اینها , مفهوم ترکیب نانوی فعال/غیرفعال نشان دهنده یکی از مسیرهای جذاب می باشد. چندین محقق به بحث در زمینه این روش پرداخته اند که نهایتا شامل ترکیب دو ماده می باشد یکی با لیتیم واکنش داده و دیگر بعنوان بافر محدود کننده غیر فعال. در این ترکیب , کاربرد خوشه های فلزی با اندازه نانو بعنوان میزبان لیتیم بمیزان قابل توجهی کشش مربوطه را تحت فشار قرار داده و در نتیجه منجر به بهبود قابلیت برگشت واکنشهای آلیاژی شده است . با اعمال این مفهوم در سیتسم های مختلف مانند شیشه های sno یا ترکیباتی مثل sn-fe-c , sn-mn-c یا si-c , نویسندگانی نشان داده اند که این الکترودها دارای بهبود قابل توجهی در پاسخ سیکل خود به سلول لیتیمی می باشند. ترکیبات نانوی si-c توجه قابل ملاحظه ای را بخود جلب کرده اند زیرا ظرفیت بالایی به اندازه 1000mahg-1 برای بیش از 100 چرخه دارا می باشند. برخی از این بهبود ها ممکن است بخاطر جلوگیری از شکست مواد و در نتیجه مسیر رسانایی بهتر باشد یا ناشی از این امر که در افزایش رسانایی موادی مانند کربن سهمیند. بدون شک , کارایی آلیاژ می تواند از ساختارهای نانو استفاده کند. مثلا , نوارهای سیلیکن بی شکل نازک که بر روی ورقهای مسی بوسیله فرایندهای بیرون اندازی قرار داده شده اند , دارای قابلیت برگشت بیش از 3,000maHg-1 می باشند. یک از روشهای حفظ ظرفیت عالی نیز برای الکترودهای سیلیکنی آماده شده با شکل شناسی سطح ستونی ذکر شده است زیرا محدود شدن اندازه منجر به تغییر شکل ذره و کاهش شکستگی آن می شود.

جدول 1 انرژی آزاد gibbs , واکنشهای تبدیل gof Δ را تغییر می دهد. مقادیر با استفاده از داده های ترمودینانیک نوشتجات مربوط به ترکیبات مختلف بهمراه نیروی الکتروموتیو متناظرشان (e.m.f) بدست آمده اند , مقدار E از رابطه معروف  بدست آمده که F ثابت فارادیست.

شاید بزرگترین عیب ذرات نانوی اصلی امکان انجام واکنشهای جانبی شاخص با الکترولیت می باشد که منجر به ایجاد نگرانی های ایمنی و عمرکم خواهد شد. ولی اگر مواد در پنجره پایداری از الکترولیت قرار گیرند یا حداقل تشکیل واسط جامد-الکترولیت را محدود کنند , مزیت اصلی ذرات نانو باسانی قابل شناسایی خواهد شد. مثالی از این نوع  بجای  می باشد. شواهدی در زمینه تشکیل شاخص لایه سطح گزارش نشده است زیرا پتانسیل بمیزان زیادی در مقایسه با لیتیم بالاست و این ماده می تواند بعنوان آند نانو با نرخ ظرفیت بالا و حفظ خوب آن استفاده شود. کنترل شکل ذرات نانو و نیز اندازه آن می تواند یکی از مزایای ان بشمار رود. این امر اخیرا برای tio2-b نشان داده شده است. چنین موادی ممکن است بوسیله مسیرهای آبی ساده با بازده بالا و قطر ی در محدوده 40-60nm و طول چندین میکرومتر سنتز شوند .چندشکلی tio2-b یکی از میزبانهای عالی تعامل برای li می باشد که  در سطح 1.5-1.6V ذخیره می کند. جالب توجه است که ظرفیت بهتر از فاز مشابه آماده شده می باشد زیرا نانوذرات ابعاد مشابه با قطر سیمهای نانو دارند. این الکترودهای tio2b تنها الکترود لوله نانو نیستند. لوله های نانوی کربنی هم بعنوان آند شناخته شده اند. مقرون بصرفه بودن هزینه آنهاسوالی است که هنوز پاسخ داده نشده است.

بخاطر مشکات کنترل اندازه و توزیع اندازه در ذره , مواد نانوی مرکب از نانوذرات یا مواد با معماری نانو که تا کنون مورد بحث قر ار گرفت , همیشه به سادگی قابل ساخت نیستند. عیب احتمالی سطح خارجی زیاد , احتمالا واکنشهای جانبی شدید با الکترولیت می باشد که در نتیجه منجر به کاهش ظرفیت یا عمر کوتاه می شود و این عیب برای ذراتی که بطور شاخص بزرگتر ازحوزه های نانو هستند مورد ارزیابی قرار گرفته شده است. با کاهش واکنشهای جانبی با الکترولیت , این امر می تواند دارای مزیت اطمینان از چگالی بیشتر انرژی باشد. البته همانطور که در ادامه بحث می شود , این امر نوشدارو بشمار نمی رود.

گروهی از آندهای نانوی داخلی بر پایه اکسید فلز انتقال اخیر توصیف شده اند. .اکنشهای الکتروشیمیایی کامل اکسیدهای همانند  بجای لیتیم دارای دو یا چند الکترون در هر فلز 3d می باشد و باعث شده که ماده ترکیبی از خوشه های فلزی با مقیاس نانو منتشر شده در ماتریس li2o تشکیل شود.بخاطر داشتن ماهیت ترکیب نانو در این الکترودها , این واکنشها را که واکنش تبدیلی نامیده اند بمقدار زیادی برگشت پذیر بوده و ظرفیت زیادی را برای چندصد سیکل فراهم کرده اند. دیدگاه شایع آنست که واکنش لیتیم برگشت پذیر فقط در حضور ساختارهای کریستالی با کانالهای قادر به انتقال Li+ انجام می شود. نتایج جدید در مقایسه ها , مشخص کرده که این امر به اکسیدها منحصر نبوده و می توان به سولفیدها , نیترید ها یا فلوریدها نیز توسعه یابد. این یافته ها به توصیف واکنشهای عیر معمول قبلی در اکسیدهای پیچیده مانند rvo4 یا axmoo3 با لیتیم کمک می کنند.

چنین واکنشهای تبدیلی , فرصتهای زیادی را برای تبدیل ولتاز و ظر فیت سلول ایجاد می کنند ناشی از این حقیقت که پتانسیل سلولی مستقیما با استحم پیوند M-X ارتباط دارد. ظفیت مستقیما با وضعیت اکسیداسیون فلز در ارتباط است یعنی بیشتر ظرفیتبر اثر بیشترین اکسیداسیون بدست می آید. در نتیجه , باانتخاب ماهیت M و وضعیت اکسیداسیون آن و ماهیت آنیون , می توان واکنشهای با پتانسیل خاص در محدوده 3.5V را بوسیله عناصر ارزان مانند mn یا fe بدست آورد . عموما فلوریدها دارای پتانسیل بیشتری در مقایسه با اکسیدها , سولفیدها و نیتریدها می باشند.

با اینحال , چنین تحریکی باید ایجاد شوند زیرا اطمینان از واکنشهای سریع و قابل برگشت مواد نانو کار آسانی نیست. آینده چنین تبدیلاتی در کاربردهای زندگی واقعی به میزان تبحر در انرژی جنبشی انها بستگی دارد.

شکل 2 رفتار الکتروشیمیایی توده و نانوساختارها  با ولتاژ – منحنی ترکیب . نگهداری ظرفیت و اسکن میکروگرافهای الکترون از دو نمونه نشان داده شده است.

 پیشرفتهای بزرگی برای اکسیدها بدست آمده بخصوص Ruo2 فلزی که مشخص شده دارای 100% فرایند تبدیل قابل برگشت شامل 4e- بوده است ولی نتایج جالبی هم برای فلوریدها بدست آمده است که بازهم کار زیادی برای انجام دادن وجود دارد. یکی از راهنماهای دیگر که با مقیاس نانو کار می کند احتمالا تغییر دهنده رادیکال مسیرهای واکنش الکتروشیمیایی- شیمایی در مواد آلی بوده که از تحقیقات اخیر انجام شده در واکنشهای ماکروسکوپی بجای ذرات هماتیت نانوی li دیده شده است. با ذرات هماتیت نانو , درج برگشت پذیر li .6 برای هر fe2o3 بوسیله فرایند تکفاز امکان پذیر است در حالی که ذرات هماتیت بزرگ بمحض انجام واکنش با 0.05 li در هر fe2o3 وارد فاز غیر قابل برگشت می شوند. بر این اساس , بسیاری از مواد که قبلا بخاطر براورده نکردن معیار میزابان تعاملی کلاسیک لیتیم رد شده بودند مجددا مورد بررسی قرار می گیرند.

کاتدها

این حوزه نسبت به آندهای نانو دارای پیشرفت کمتر ی بوده است. کاربرد اشکال خاص نانو از کاتدهای کلاسیک مانند licoo2,linio2 یا محلولهای جامد آنها می تواند منجر به واکنشهای بیشتری با الکترولیت ونهایتا مشکلات ایمنی شوند مخصوصا در دمای بالا . در مورد کاتدهای li-mn-i مانند limn2o4 , کاربرد ذرات کوچک باعث افزایش محلولهای نامطلوب mn می شود. پوشش ذرات با لایه پایدار سازی سطح می تواند به سبک کردن چنین مشکلاتی کمک کند اما نرخ تعامل را کهش داده و مزیت ذرات کوچک را کم می کند.

روش مرتبط دیگری برای تشکیل ستونهای نانو برای مواد کاتدی بکار رفته است. با استفاده از قالب مثلا آلومینا یا پلیمر منفذدار v2o2 یا limn2o4 در زیربستر فلزی رشد کرده اند. این الکترودهای میکرویی دارای مزیت مثال si می باشند که تغییرات حجمی و نرخ بالای پشتیانی را دارد ولی در مورد اکسید منگنز , محلول شتاب داده شده مورد انتظار می باشد. لوله های نانوی VOx نیز آماده سازی شده و بعنوان کاتد بررسی شده اند.

تبدیل ریخت شناسی ماده الکترود یا بافت برای بدست آوردن منفذ و الکترودهای با مساحت سطحی بالا مسیر دیگری را برای پیشبرد قابلیتهای الکترود بدست می دهد. برای ایروژلهای V2O2 اخیرا قابلتیهای الکترواکتیوی بیشتر از پودر v2o5 بدون منفذ پلی کریستالین گزارش شده است. چنین ایروژلهایی مساحت سطحی بزرگی را برای الکترولیت فراهم کرده و این امر ناشی از تغییرات ساختاری یا گروه های سطحی با واکنش بالا مشکلی محسوب شود.

توسعه های جالبی در کاتدهای ذرات ثانویه برای باتریهای لیتیمی موازی با کارهای انجام شده روی آندهای ذره ثانویه روی داده است. با حفظ مجدد ذرات بزرگ , حلالیت کمتری نسبت به نانوذرات اولیه وجود دارد و چگالی حجمی بالا حفظ می شود. عموما گفته شده که برای تحمل واکنشهای الکترود سریع و قابل برگشت در باتریهای لیتیمی قابل شارژ , ترکیبات افزایشی باید بعنوان الکترود بکار رفته و فرایندهای افزایشی باید تک فاز بوده یعنی محلول جامد پیوسته . با اینحال , مثالهایی زیادی وجود دارد که افزایشی لیتیم با وجود انتقال فاز , روان می باشد شامل licoo2 و li4ti5o12 مخصوصا اگر مشابهت ساختاری قوی بین فاز پایانی وجود داشته باشد. چنین واکنشهای افزایشی دو فازی بطور سراسری قابل برگشت نمی باشند . مثالی کلاسیک در این زمینه کاتد افزایشی lixmn2o4 می باشد که 0<x<2 . سیکلینگ مهمولا محدود به 0<x<1 می باشد تا از تبدیل limn2o4 مکعبی و li2mn2o4 تتراگونال جلوگیری شود که منجر به افت شاخص ظرفیت می شود که ناشی از 13% از انیسوتروپی در پارامترهای لاتیس تشکیل فاز تتراگونال می باشد. مسلما دلیل آن فشار john-teller ناشی از تخریب تتراگونال-مکعب نیست و بلکه سیستم , کششهای مرتبط با انتقال را بوسیله توسعه نانو در ذرات میکرومتری انباشته می کند(شکل 3) . حوزه های نانوی اسپینل بین ساختارهای مکعب و چارگوش با کشش انباشته شده در ناحیه دیواره تغییر می کند. دامنه های نانو در زمان تبدیلات اسپینلی شکل می گیرند. در نتیجه مشخص شده که چنین ساختار نانویی را می توان از اسپینل نرمال با شبکه بندی و پیشرفت مشابه در فابلیت سیکلینگ بدست آورد. جالب توجه است که تبدیل لایه به اسپینل خیلی ساده بوده و به انتقال اثرات بد تبدل کمک کند.

شکل 3 میکروگرافهای الکترون انتقال از اسپینل نانوساختاری و میکروگراف. A , اسپینل  منظم, B . ایپینل  بدست آمده لایه های سیکلینگ (03)  . تصویر فیلتر شده فوریه (b) ساختارهای نانوی با ابعاد متوسط 50-70A را پرنگ می کند. C , A نمایش شماتیک ساختار حوزه نانو  مشتق شده از  لایه دار که حوزه های نانوی چارگوش و مکعبی را نشان می دهد.

مثال کمی متفاوت تر از مزایای نانوالکترودها در حوزه باتری , بهینه سازی محیطی بی خطر و کم هزینه فسفو-الوین lifepo4 می باشد که ظرفیت تئوری 170ma h g-1 را در مقایسه با 140 برای الکترود licoo4 نشان می دهد. ولی ویژگی عایق سازی الیوین بدان معناست که در ذرات نمی توان ظرفیت کامل ماده را بدست آورد زیرا با پیش رفتن واکنش الکترو شیمیایی , حوزه های ایزوله شده الکترونیکی در الکترود توده غیر فعال باقی می مانند. در نتیجه , این ماده تا زمانی که بوسیله فرایندهای مختلف فیزیکی و شیمیایی به فرم نانوی با پوشش کربن آماده نشد , مورد چشم پوشی قرار گرفت(شکل 4) . این امر بطور همزمان منجر به کاهش فاصله انتقال li+ و افزایش تماس الکترونیکی بین ذرات می شود. پروسه های از این دست منجر به بهبود پاسخ های الکتروشیمیایی شده اند و ظرفیت کامل ماده قابل دستیابی می باشد. این مثال برای نمایش برخی مزایای مواد نانوالکترودی که در آغاز بخش گفتیم ارائه شد و نشان دهنده آنست که جستجوهای انجام شده برای مواد الکترواکتیو جدید گسترده تر از قبل بوده زیرا چنین موادی به رسانایی الکترونیکی بالا و ضریب انتشار بالای لیتیم نیاز ندارند چیزی که در 20 سال گذشته مورد باور همگان بوده است.

الکترولیتها

پیشرفت باتریهای لیتیمی بیشتر بر بهبود الکترولیت وابسته می باشند زیرا کار خود را بر روی الکترود انجام می دهد. الکترولیتهای پلیمر جامد بر اساس ویژگی های مطلوب باتری , نهایت امر می باشند زیرا می توانند ساختارهای همه وضعیتهای جامدرا ارائه دهند , بسادگی قابل ساخت می باشند , دارای تنوع وسیعی از اشکال مختلف می باشند , وچگالی انرژی بالاتری را دارند. هیچ مایع انفجاری یا خورنده ای قابل تراوش نبوده و اتصال کوتاه داخلی با احتمال کمتری رخ می دهد در نتیجه شاهد ایمنی بیشتری می باشیم. مطلوب ترین الکترولیت پلیمر آنهایی می باشند که بوسیله غشاهای غاری از محلول تشکیل شده اند مانند نمک لیتیم و پلی peo , lix . رسانایی یونی ضعیف این مواد در دمای اتاق از فهم امیدهای بالا در این زمینه جلوگیری کرده است. فیلترهای با مقیاس نانو در الکترولیتهای پلی اتری عاری از حلال باعث افزایش چند برابر رسانایی می شود. بهبود ویژگی انتقال الکترولیت ممکن است بر اساس مدل همگن تغلیظ maier قابل توصیف باشد. بر این اساس , ترکیبات نانو را می توان بعنوان توزیع فاز دوم با ذرات نانومتری در ماتریسی تعریف کرد که قادر به بی ریختی یا کریستالی بودن شود. پس افزایش رسانایی ممکن است با تعامل اسیدی lewis بین وضعیتهای سطحی نانوذرات سرامیک و زنجیره پلیمر و آنیون نمک لیتیم درارتباط باشد. همانند الکترودها , عیوب و مزایایی در این روش خاص وجود دارد. همچنین مسیرهای دیگری برای دستیابی به الکترولیت پلیمر رسانا کشف شده است. بر اساس اساس می توان از نانوساختارهای پلیمر در نمک و نقش مایعات یونی نام برد.

بمدت 30 سال , پذیرفته شده بود که رسانایی یونی در الکترولیتهای پلیمری انحصارا در فاز بی ریخت رخ می دهد , و در بالاتر از دمای گذار شیشه tg . الکترولیتهای پلیمری کریستالی بعنوان عایق در نظر گرفته شده بودند. ولی تحقیقات اخیر , نشان داده که این موضوع درست نیست : کامپلکس 6:1  Sb نشان دهنده رسانایی یونی می باشد. یونهای li+ در تونلهای تشکیل شده بوسیله زنجیره پلیمری می نشینند (شکل 5) . افزایش شاخصی در رسانایی یونی در کریستال کامپلکس 6:1 با کاهش طول زنجیره از 3000 به 1000 دیده شده است یعنی در محدوده نانومتری. مسلم است که در الکترولیتها همانند الکترود که در بالا گفتییم , کنترل ابعاد در مقیاس نانو دارای تاثیر عمیقی بر کارایی می باشد.الکترولیت پلیمر کریستالی نشان دهنده نوع متفاوت رادیکالی از رسانایی یونی در پلیمر ها می باشد و اهمیت جستجوی مسیرهای عملی جدید را نشان می دهد. مواد جاری که از رسانایی یونی پشتیبامی نکرده ولی روشهای تازه ای را برای پیشرفتهای بیشتر نشان میدهند . اخیرا نشان داده شده که رسانایی الکترولیت پلیمر کریستالی ممکن است بوسیله میزان درجه دو با جایگزینی جزئی یونهای XF6 با دیگر یونهای مونو یا دوارزشی بدست آید. سازگاری شیمیایی با الکترود انتخاب شده هنوز در دست ارزیابی است.

شکل 4ظرفیت بر حسب تعداد سیکل برای لیتیم . آزمایش از مد لامینت پلاستیک 1-cm2 disc bellcore 4480mg از lifepo4 خالص پوشیده شده با 5% C . ترکیب پلاستیک کامل دارای 69% lifepo4 , 11%C کل و 20% kynar است. سلول در c/5(.150mAcm-1) ] d/2 (-.400 mAcm-2) بین 2 و 4.5 در دمای اتاق سیکل خورده است. در اینجا d نرخ تخلیه شارژ بوده و c نرخ شارژ . بخش سمت چپ : میکروگراف الکترون انتقال بزرگنمایی شده ذرات lifepo4 , پوشیده با کربن. پوشش از گیرنده homemade می باشد. این تصویر بوسیله اسکن tem tecnal f20 بدست آمده است. کیفیت پوشش – یعنی واسط بین lifepo4 کریستالی شده و کربن بی شکل—بخوبی در رزولیشن بالا در سمت راست قابل مشاهده می باشد.



سوپر خازنها

سوپرخازنها دارای اهمیت ویژه ای در پشتیبانی از ولتاژ سیستم در زمان افزایش بار در همه تجهیزات از نوع قابل حمل تا وسایل نقلیه می باشند. این ابزار در نمودار ragone سطحی بین باتری و خازن دی الکتریک را اشغال می کنند. سوپرخازنها از نظر طراحی و ساخت مشابه با باتری می باشند ولی برای طول عمر و توانهای بالا طراحی می شوند البته با هزینه از دست دادن چگالی انرژی.

دو دسته عمومی از سوپرخازنهای الکتروشیمیایی وجود دارد : خازنهای دولایه الکتریکی (EDLC) و سوپرخازنهای ردوکس. در مقایسه با باتری , وقتی چرخه زندگی ناشی از انقباض و انبساط مکرر الکترود در زمان سیکلینگ محدود می شود , عمر edlc ها نامحدود بوده زیرا مطلقا در سطح تراکم بار الکترواستاتیک فعالیت می کند. در سوپر خازنهای ردوکس , برخی انتقال بارهای فارادی مشابه با باتری رخ می دهد. این امر باعث ایجاد شبه خازن بالا می شود.

پیشرفتهای تکنولوژی سوپرخازن می تواند با انتقال از الکترودهای مرسوم به نانوبهره گیرد. درمورد سوپر خازنها , , پیش نیاز الکترود نسبت به باتری کمتر است حداقل بر اساس فشردگی الکترود زیرا توان بر چگالی انرژی تسلط دارد. در نتیجه مزایای پودرنانو با مساحت سطحی بالا بطور باالقوه امر مهمی می باشد .

روندهای اخیر در سوپرخازنها شامل توسعه الکترود کربن فعال با مساحت سطحی بالا برای بهنیه سازی کارایی بر اساس ظرفیت و رسانایی کلی می باشد. توجه بر نانوکربنهایی مانند ایروژلها , لوله های نانو و قالبهای نانو متمرکز شده است. مزیت ایروژلهای کربنی اصولا در مقاومت شارژ الکترونیکی و یونی پائین آنها و کاربرد احتمالی بعنوان الکترودهای بی پیوند قرار دارد. تعویض کربنهای استاندارد با الکترودهای ایروزلی باعث بهبود ظرفیت و قابلیت سیکلینگ می شود. بخاطر معماری منحصر بفرد, لوله های نانوی کربن در مواد الکترود جدید بطور گسترده در حال بررسی می باشند. . یکی از جنبه های مهم در تکنولوژی نانو برای سوپر خازنها دستیابی به مسامحه بین مساحت سطح خاص و توزیع اندازه حفره می باشد.

شکل 5ساختار  . a , دید ساختاری با نمایش ستونهای یونی li+ عمود بر صفحه. B , دید ساختار با نمایش موقعیت نسبی زنجیره ها و ترکیب آنها (هیدروژن نشان داده نشده است ) . خطوط نازک نشان دهنده هماهنگی دور کاتوینهای li+ می باشد. کره های آبی , لیتیم , کره های سفید , آرسنیک , منگنز , فلورین , کربن سبز , قرمز , اکسیژن.

مواد نانو منجر به توسعه تکنولوژی های سوپر خازن جدید شده اند.محققین telcordia با سرمایه گذاری بر مزایای الکترودهای نانو , بوسیله سوپرخازنهای هیبریدی (HSC) روش جدیدی برای ذخیره سازی انرژی پیشنهاد کرده اند. HCS ها از یک الکترود کربن مشابه با کربن EDLC استفاده می کنند ولی الکترود منفی مکمل مرکب از ترکیب تیتانات لیتیم نانویی می باشد که تخت واکنشهای افزایشی فارادی قرار می گیرد. نوآوری اصلی در کاربرد ساختارهای نانوی li4ti5o12 بعنوان الکترود منفی می باشد که باعث عدم کاهش کارایی ناشی از کشش القا شده از شارژ/دشارژ می باشد. این یک ماده نانویی برای استفاده در باتری و خازن می باشد که ناشی از قابلیت سیکلینگ عالی ,ظرفیت نرخ و ایمنی آن می باشد. کاربرد آن در سوپرخازنهای هیبرید باعث شده تا دستگاه دارای سازگاری عمر سیکل معدل با سوپر خازن باشد و طراح با مانع محدودیت دوره زندگی معمول در باتریها روبرو نمی شود. شکل 6 نشان دهنده برخی از ویژگی های این نوع جدید خازنها می باشد. علاوه بر li4ti5o12 دیگر مواد اکسید نانو را هم می توان طوری مهندسی کرد که دستگاه های هیبرید با عملیات در طیف وسیع ولتاژی را ساخت. لوله های نانوی غیر آلی یا سیم های نانو ممکن است گزینه ای دیگر در مقابل li4ti5o12 باشند مانند lixtio2-b که در بخش باتریهای لیتیمی توصیف شد. پس می توان سوپرخازنی مرکب از لوله نانوی کربن بعنوان الکترود مثبت و لوله نانوی غیر آلی قادر به افزایش لیتیم بعنوان الکترود منفی را هم تصور نمود.

ساخت الکترودهای ستون نانویی با رسد مواد بر زیربستر نیز در بافت باتریهای لیتیمی توصیف شده است. با اینحال روشی دیگر که در آن موا با حضور الکترولیت الکترو-سنتز می شوند نیز وجود دارد که دارای قالب کریستال مایع بوده و برای تشکیل الکترودهای نانو استفاده می شود مانند ni یا niooh برای استفاده های ممکن در سوپرخازنها .

سلولهای سوخت

تکنولوژی های سلول سوخت در حال تجاری سازی می باشند مخصوصا در حوزه منبع تغذیه قابل حمل. مواد فعلی نانوبر روشهای پردازش در توسعه سلولهای سوخت دمای پائین , توسعه و انتشار کاتالیستهای non-precious , انتشار کاتالیستهای فلزی و نیز ساخت مجموعه های پوسته –الکترود(MEA) اثرگذارند. سلولهای سوخت پسته الکترولیتی پلیمری (PEMFC) اخیر فرصتی برای استفاده در حمل و نقل و منابع تغذیه قابل حمل کوچک یافته اند , در حالی که سلولهای سوخت اسید فسفریکی (PAFCD) , سلول سوخت اکسید جامد (SOFC) و کربنات ذوب شده هنوز هم برای کاربردهای ایستگاهی و مخصوصا تولید مشترک دارای مزایایی می باشند. کاتالیستهای پلاتونیومی فعالترین مواد برای سلولهای سوخت دمای پائین تغذیه شده از هیدروژن , رفرمات یا متانول می باشند . برای کاهش هزینه ها , بارگذاری پلاتونیوم باید کاهش یابد و فرایندهای پیوسته برای ساخت MEA در حجم بالا نیز باید توسعه داده شوند. مسیرهای جدید بطور فعال در حال بررسی بوده تا فعالیت الکتروکاتالیستی کاتالیستهای pt بهبود یابند. که مرکب از آلیاژ های pt با فلزات انتقال می باشند.

واکنش کاهش اکسیژن (ORR) کارایی سلولهای سوخت دمای پائین را محدود می کند. یکی از روشهای جاری بمنظور افزایش انتشار کاتالیست , رسوب ذرات نانوی Pt بر زیربرد مشکی کربن می باشد. Kinoshita و همکاران مشاهده کرده اند که فعالیت جرمی و فعالیت ویژه برای کاهش-الکترو اکسیژن در الکترولیت اسید با اندازه ذره pt بر اساس شکست نسبی اتمهای سطح pt بر سطوح 111و 100 تغییر می کند (شکل 7) . توزیع میانگین جرم اتمهای سطحی بر صفحات 111 و 100 بمیزان ماکزیمم عبور می کنند در حالی که شکستگی کل اتمهای سطح در لبه و گوشه سریعا با افزایش اندازه ذره دچار کاهش می شوند. از سوی دیگر توزیع سطحی میانگین برای صفحات 111 و 100 نشان دهنده افزایش سریع بر اساس افزایش اندازه ذره می باشد که ناشی از افزایش تجربی فعالیت خاص تعیین شده با اندازه ذره می باشد (شکل 7) . یک واکنش دو مکانی بعنوان مرحله تعیین نرخ مفروض است :



این مکانیزم مسئول نقش مکانهای دوگانه چرخش مناسب می باشد.

آلیاژ بندی Ot با فلزات انتقال نیز , الکترولیز کاهش O2 را پیش می برد. در سلولهای سوخت دمای پائین مشخص شده الکترولیز آلیاژ  دارای فعالیت ویژه بالایی برای کاهش اکسیژن رد مقایسه با پلاتینوم می باشد. این پیشبرد فعالیت الکتروکاتالیستی به چندین عامل مانند فاصله بندی افزایشی , چرخش ترجیح داده شده یا تعامل اتمی نسبت داده شده است.آخرین وضعیت  دارای اندازه ذره 6nm می باشد.

Co2 و co در جریانهای هیدروژن بدست آمده از تصفیه وجود دارند.می دانیم این مولکولها تحت پتانسیل کاهشی به سطح pt جذب می شوند. گونه های شبه CO جذب شده نیز یز زوس کاتالیست آند pt در مسیر سلول سوخت متانولی تشکیل می شود (DMFC) . چنین قرارگیری سطح pt باعث کاهش کارایی الکتریکی و چگالی نوان سلول سوخت می شود. فعالیتهای الکتروکاتالیستی pt بعنوان مثال در مقابل co/co2 سمی بوسیله حضور فلز ثانویه مانند ru,sn یا mo پیش برده می شود. مکانیزمی که توسط آن چنین پیشبردی از h2/co و واکنشهای اکسیداسیون دیده می شود تحت آزمایش های زیادی قرار گرفته و هنوز هم مورد بحث است. با اینحال , مشخص شده که بهترین کارایی از الکترولیز pt-ru با اندازه ذره 2-3nm بدست می آید . همانند کاهش اکسیژن , اندازه ذره برای واکنشهای حساس به ساختار مانند ch3oh و اکسیداسیون اللکترو co حایز اهمیت است. فعالیت کاتالیکی سطح pt-ru برای صفحه 111 به حداکثر می رسد . بر اساس نظریه دو کارکردی , نقش ru در این فرایندها پیشبرد تخلیه آب و حذف گونه های CO جذب شده در پتانسیلهای پائین بوسیله واکنشهای زیر می باشد :



تغییر استحکام CO که به سطح بوسیلهru القا شده , نیز در تحقیقاتی گزارش شده است.

سنتز کاتالیست-الکترو های pt , چه مورد پشتیبانی کربنهای با مساحت سطحی بالا قرار بگیرد یا نه , عموما بوسیله مسیرهای آماده سازی مختلف انجام می شود. روشی اخیرا بوسیله bonemann و همکاران برای اصلاح اندازه ذره در سیستم دو فلزی pt-ru ارائه شده است.

توسعه های اخیر در کاتالیستهای CO شامل سنتز ساختارهای نانوی جدید بوسیله رسوب لحظه ای تک لایه فرعی pt بر ذرات نانوی ru کربن دار می باشد. بنظر می رسد این امر یکی از روشهای موثر برای کاهش بار pt باشد. پیشرفتهای دیگر در زمینه فهم بهتر شیمی سطح در ذرات نانوی الکتروکاتالیست و تاثیر تعامل فلزی قوی می باشد که بر انتشار و ماهیت الکترونیکی اثرگذار است.

یک روش دیگر که از کاربرد دوده های کربن جلوگیری می کند , تولید کاتالیست منفذ دار سیلیکن با قطر منفذ 5um و ضخامت 500um می باشد. این ساختارها دارای مساحت سطحی بالا می باشند و مورد توجه سلولهای سوخت PEM مینیاتوری هستند. یکی از توزیع های متحد اشکل ذرات کاتالیست مقیاس نانو , رسوب بر دیواره های منافذ سیلیکنی می باشد که در تماس با یونیمر می باشند , واکنشی سه فازی که قادر به تولید توان بالا در DMFC می باشد.

بعنوان گزینه دیگر برای پلاتونیوم , کمپلکسهای فلزی انتقال نیز برای واکنش اکسیژن مورد بررسی قرار گرفته شده اند مخصوصا در رابطه با انتخاب بالا بسمت ORR و تلورانس نسبت به متانول در DMFC ها. ماکرسیکل آلی-فلز مورد پشتیبانی کربن با مساحت سطحی بالا قرار گرفته و در دمای بالا اصلاح می شود تا ترکیب نانویی تشکیل شده که دارای آرایش هندسی خاصی از اتمها باشد. این مواد , الکترولیز مناسبی نشان می دهند حتی اگر کوچکتر از pt بوده و فاقد هر گونه کاهش کارایی میباشند.

شکل 6 کارایی سیکلینگ هیبرید غیر متقارن سوپر خازن c/nano -li4ti5o12 . نمایش مقایسه , نتایج سوپرخازن c/c کلاسیک و باتری یون-لیتیمی می باشد. مفهوم پایه این نوه جدید سوپرخازن در یک بخش نشان داده شده است.

همانند باتریها , الکترولیت عنصر اصلی مجموعه سلول سوختی , پوسته های الکترولیت پلیمر پرفلروسولفوریک در حال حاضر در سلولهای سوخت h2/هوا یا متانول/هوا بکار می روند ناشی از رسانایی عالی آنها و پایداری الکتروشیمیایی شان. متاسفانه این مواد داراای چندین مانع می باشند مانند دی هیدراسیون پوسته و متانول. مورد اول بمیزان شدیدی از عملیات سلول سوخت در دمای بالاتر از 100C جلوگیری می کند که پیش نیاز اکسیداسیون مناسب مولکولهای آلی کوچک می باشد. پوسته های دیگر بر اساس پلی , سولفونات پلی یا مواد یون-کانال کوپلیمری و نیز پلیکریلامید اسیدی و پلی بنزومیدازول نیز پیشنهاد شده است. روابط مختلف بین ساختارهای نانوی پیشنهادی و ویژگی انتقال شامل انتشار رسانایی , کشش اسمزی-الکترو و تراوش نیز آزمایش شده اند. جالب توجه است که وجود کانالهای هیدروفیلیک ئ تفکیک بیشتر گروه های سولفوریک در پلی سولفونات نسبت به نافیون منجر به کاهش تراوش آب و کشش اسمز-الکترو می شود و در عین حال رسانایی پروتونی بالا نیز حفظ می شود. همچنین بهبود پایداری مکانیکی و گرمایی در پلیمر های اسیدی جدا شده از نانو با ترکیب پلیمر n پایه ای و اسید سولفونات پلیمری نشان داده شده است. تلاشهای زیادی در دهه گذشته برای توسعه پوسته های ترکیبی انجام شده است. که شامل پوسته یونیمری اصلاح شده توسط انتشار در اسید غیرمحلول ماتریس پلیمری , اکسیدها , فسفات زیرکونیوم و غیره می باشد. مثالهای دیگر یونیمر یا اسید های جامد غیر آلی با رسانایی پروتون بالا می باشند که در پلیمرهای غیرپروتونی منفذدار تعبیه شده اند. اخیرا , آلبرتی و کاسیولا , دی الکترولیت نانویی را بوسیله تشکیل درجای فسفونات zr لایه دار در پوسته یونیمری آماده سازی کرده اند. چنین ترکیباتی مانند  رسانایی بیشتری را در مقایسه با فسفات و قابل مقایسه با نافیرون دارند. در تلاشی برای کاهش موانع پوسته پرفلوروسولونیکی , پرکننده های ناسرامیکی در شبکه الکترولیت پلیمری قرار داده شدند.

شکل 7جرم میانگین محاسبه شده (a) و توزیع سطح میانگین (b) بعنوان تابعی از اندازه ذره در ذرات pt با اندازه هندسی cubo-octahedral . مقادیر N(t) و N(s) نشان دهنده تعداد کل اتمها و تعداد اتمهای سطح می باشد. تنوع اندازه ذره فعالیت جرمی (a) و فعالیت ویژه (b) برای کاهش اکسیژن در الکترولیت اسید در بخشهای مربوطه نمایش داده شده است.

Stonehart,watanabe و همکاران بطور موفقیت آمیزی موانع رطوبتی در pemfc را با استفاده از مقادیر کوچک sio2 و pt/tio2 کاهش دادند. همچنین مشخص شد پوسته های اصلاح شده حاوی پرکننده های اکسید سرامیک کریستالهای نانو تا دمای 150C کار می کنند. با اینکه فرض شده پرکننده غیرآلی , تغییرات ساختاری را در ماتریس پلیمری القا می کند , بنظر می رسد مکانیزم حفظ آب با احتمال بیشتری باعث حضور گروه های اسیدی شود . در حال حاضر هیچ علایمی وجود ندارد که ویژگی های انتقال بطور شاخص تحت تاثیر پرکننده قرار گیرند. با اینحال , قابلیت حفظ بیشتر آب از پوسته ترکیبی در دمای بالا و رطوبت کم باید باعث پیشبرد مکانیزم حرکت رسانایی پروتون شود زیرا در دمای پائینتری رخ می دهد. بررسی رفتار طول عمر پوسته ترکیبی تحت رطوبت کم باید در سالهای بعدی انجام شده تا بتوان به این مواد الکترولیتی دستیابی پیدا کرد.

در PEMFC ها , کاتالیست pt/c سریعا با یونیمر الکترولیتی ترکیب شده تا لایه کاتالیست ترکیبی به منطقه واکنش سه فازی توسعه یابد. این امر مشابه با روش کاتد در باتریهای لیتیمی می باشد که الکترود مرکب از دو شبکه با نفوذ متفابل برای رسانایی یون و الکترون می باشد, مزیت این روش , پیشبرد منطقه میانی بین ذرات کاتالیست و یونیمر می باشد. کاهش میزان pt به کمتر از .5mg cm-2 بدون کاهش کارایی سلول و عمر هم دیده شده است. بر اساس این مفهوم عمومی , MEA های چندسطحی قابل دوام با استفاده از تکنولوژی های پوشش زنی سرعت بالا ودقیق و فرایند ساخت خودکار ساخته شده اند. بخشی از mea کاتالیست فیلم نازک نانو بر پایه موهای نانوی با پوشش پلاتونیوم می باشند. این روش از موهای کریستالی تکی با نربت تصویر بالا از ماده رنگدانه آلی استفاده می کند. بطور نمونه موها(whisker)  می باشند. این امر کاربرد فعالیت خاص مناسب کالیستهای اعمال شده و کمک به پردازش و ساخت را ممکن می سازد. با اینحال ,فعالیتهای الکترولیتی بدست آمده با جوهر یونیمر کاتالیست قابل مقایسه می باشند. موهای نانوی با پوشش پلاتونیوم و قطع عرضی med در شکل 8 نشان داده شده اند.

مسیر بسمت مواد نانو به سلولهای سوخت دمای پائین محدود نیست. مواد سرامییکی الکترو نانو نیز بطور فزاینده ای در سلولهای سوخت اکسید جامد دمای میانی بکار می روند. هر چند , ساخت مواد sofc , ممکن است با ذرات نانو شروع شود ولی غالبا در دمای مورد نیاز برای ساخت سلول اصلاح می شوند پس تشکیل عناصر میکروساختاری با ویژگی های رسانای یونی و الکترو-کاتالیست متفاوتی از مواد چندکریستالی نمونه را می دهند. YSZ نانو و پودر ceria باعث کاهش دمای آتش زنی در مرحله تشکیل پوسته در پروسه تولید سلول می شوند زیرا ویژگی های سخت کنندگی آنها با پودر پلی کریستال متفاوت است. همچنین , ceria کریستال نانو که دارای ویژگی رسانایی الکترونیکی-یونی ترکیبی می باشد باعث پیشبرد واکنشهای انتقال شارژ در واسط الکترود-الکترولیتی می شود.

حامل بار یونی در مواد الکترو-سرامیکی از نقص نقطه ای ناشی می شود. در سیستم های با ساختار نانو , ناحیه بزرگتر واسط و محدوده های ایجاد شده منجر به افزایش چگالی اثر متحرک در منطقه فضا-بار می شود. این امر نیز باعث متفاوت شدن کامل رفتار الکتروشیمیایی از مواد پلی کریستالی توده ای می شود. بر اساس نظر maier این اثرات اندازه trival که فقط ناشی از افزایش نسبت واسط می باشند باید متمایز از اثرات اندازه واقعی بوده که زمانی رخ می دهد که اندازه ذره چهاربرابر کوچکتر از طول debye می باشد و ویژگی های محلی بر اساس انتقال حامل-بار الکترونیکی و یونی دچار تغییر می شود. بطور قابل توجهی , مدل فضا-بار مشابه بوسیله maier برای توصیف افزایش مشاهده در رسانایی یونی سیستم های پلیمری خشک یا هیبرید li مشاهده شده است که با پرکننده های نانو-غیرآلی بارگذاری شده اند.

شکل 8 تکیه گاه موی نانوی پوشیده با پلاتونیوم (.25 mg cm-2) . a , دید مسطح b , 45 درجه (بزرگنمایی بیشتر) . فیلم نانوی MEA (c ) نشان دهنده موهای نانوی فشرده با پوشش pt بین pem و لایه انتشار گاز می باشد.



با وجود اهیمت مواد نانو , کارایی سلولهای سوخت عملی توسط مقیاس پذیری , طراحی خانه پشته , و مهروموم کردن گاز دچار محدودیت می شود. با اینکه پیشرفت ذر اکسیداسیون الکتروشیمیایی مستقیم الکل و هیدروکربن بدست آمده است , سلولهای سوخت غالبا هنوز از هیدروژن استفاده می کنند. تحقیقات بیشتری در حال حاضر بر روی هیدریدهای نانو شامل لوله نانوی کربن , هیبرید نانومنیزیم , ترکیب نانویکربن/هیبرید فلز و آلانات برای ذخیره سازی هیدروژن انجام شده است. گزارشات اولیه قابلیت جذب هیدروژن را بمیزان 14-20 wt% برای لوله های نانو کربنی li و k اعلام کرده اند ولی قابلیتهای ذخیره هیدروژن قابل اعتماد امروزی در لوله های نانوی کربنی تک دیواره با هیبریدهای فلزی قابل مقایسه یا حتی کمتر می باشد و احتمالا برای ذخیره سازی مقدار مورد نیاز هیدروژن برای کاربردهای وسایل نقلیه کافی نیست که توسط واحد انرژی امریکا 6.5% اعلام شده است. توسعه های اخیر در این حوزه شامل اصلاح هیدریدmg با فلز انتقال و برررسی ساختارهای نانو نیترید برن می باشد. هیدرید منیزیم mgh2 غالبا بوسیله ball-milling انرژی بالا عناصر آلیاژی مانند  اصلاح شده تا پس از 20 ساعت ذرات نانو در محدوده 20-30 nm ظرفیت ذخیره هیدروزن را بمیزان 6-11wt% فراهم کنند.بنظر می رسد علاوه بر بهبود انرژی جنبشی جذب هیدروژن mgh2 , جایگزینی های جزئی al برای mg در سیستم ذخیره سازی هیدروژن mg2ni چزخه زندگی را در نتیجه وجود al2o3 در سطح آلیاژ افزایش دهد. پیشرفتهای دیگر ناشی از بررسی ترکیبات نانو mgh2-v و افزودن مقادیر خیلی کوچک اکسید فلز ذرات نانو به هیدریدهای mg می باشند.وجود وانادیم و ساختارهای نانو به نفوذ هیدروژن در مواد کمک می کند. همچنین در مورد پشبرنده های اکسید فلز انتقال بنظر می رسد , اثر کاتالیستی ترکیباتی مانند cr2o3 , سایش مکانیکی واکنشی و ذرات نرمال شده موجب بهبودشاخصی در ویژگی های جذب و دفع منیزیم شود.

نتیجه گیری

جای تاسف است که کشفیات مهم علمی بصورت مبالغه آمیز بیان شده ولی سرعت ایجاد ارتباطات امروزی نیز باعث تشدید این وضعیت شده است. علم نانو از این بیماری رنج می برد. با اینحال , پیشرفتهای علمی زیادی وجود داشته که که در سایه چطر علم نانو قرار دارند . مرور خلاصه جاری نشان داد که چگونه حرکت از مواد توده ای بسمت نانو دارای تغییرات شاخصی بر ویژگی های الکترولیت , الکترود و در نتیجه کارایی آنها در ابزار ذخیر ه سازی و تبدیل انرژی بوده است. در برخی موارد اثرات ممکن است ساده باشند ولی نتایج کاهش اندازه قابل اهمیت می باشند. برخی تاثیرات دیگر ممکن است دقیق و نافذ بوده مانند ساختارهای نانو و مواد نانو با شکلهای خاص از قبیل لوله های نانو. اثرات فضا-بار در واسط بین ذرات کوچک می تواند منجر به بهبودهای شاخصی در ویژگی ها شود. اثر عمیقی از محدودیت فضایی در بسیاری از ویژگی های مواد دیده شده است , این امر محققین را به توسعه نظریه یا سازگاری هایی سوق می دهد که برای مواد توده ای کاربرد داشته اند. همچنین پیش بینی می کنیم که این موضوع با شاخه های شیمی مواد و علم سطح تعامل پیدا کند زیرا هر دو برای فهم ساختار نانو لازم می باشند.

یونهای نانو : انتقال یون و ذخیره سازی الکترومکانیکی در سیستم های محدود

دو دهه گذشته نشان داده است که اکتشاف ویژگی های مقیاس نانو منجر به ایجاد بینشهای مهمی در موضوعت پایه و نیز چشم اندازهایی برای تکنولوژی های نو شده است. بطور همزمان , کد شدن فعالیتهای تزئینی با پیشوند نانو نیز بخاطر کاربرد زیاد بی ارزش شده اند. بدون توجه به مد و پیش قضاوتی , مقاله جاری نشان می دهد که حوزه کریستالی یونهای نانو پتانسیل فنی و مفهومی ایجاد کرده که مقایسه با دیگر حوزه های دانشی الکترونیک را ممکن می سازد. نمایش این پتانسیل بیانگر تاکید بر ضرورت دستگاه های الکترونیکی بر پایه انتقال یونی و تکمیل جهان الکترونیک و حل مسایل پیچیده واسطها و تاثیرات اندازه بر انتقال جرمی ,و ذخیره سازی می باشد. انتظار می رود مزایای تکنولوژی لزوما در حوزه دستگاه های عملیاتی در دمای اتاق باشد و بطور خاص در ساختارهای مستقل مصنوعی که یونها و الکترونیک نانو می توانند بصورت تشریک مساعی با هم همکاری داشته باشند.

پیروزی الکترونیک در علم و زندگی روزمره از یک سو بر قابل دسترس بودن مواد جامد متکی بوده که حرکت اتمها در آن قابل چشم پوشی است و بوسیله آن حاملهای الکترونیکی قادر به تحریک و انتقال هستند واز سوی دیگر بر لزوم تبادل سریع اطلاعات. با اینحال ابزار الکترونیکی نمی توانند همه نیازهای فنی جامعه ما را براورده ساخته مگر آنکه تبدیل انرژی شیمیایی به الکتریکی یا ذخیره شیمیایی انرژی الکتریکی مورد توجه قرار گیرد که در سنسورهای شیمیایی , و ابزار الکتروشیمیایی امری اجتناب ناپذیر می باشد. ابزار الکتروشیمیایی جامد از این واقعیت بهر می گیرند که یکی عنصر یونی غیر قابل حرکت است و عنصر یونی دیگر دارای حرکت زیاد و ازاینرو دوام مکانیکی و کارکرد الکتروشیمیایی باهم ترکیب می شوند. چنین جامداتی ممکن است الکترولیتهای جامد باشند ولی می توانند از نوع جامدهای رسانا با رسانایی یونی و الکترونیکی بالا نیز باشند مانند نمونه بکار رفته در الکترودهای قدرتمند. رساناهای ترکیبی را نیز می توان بعنوان مواد اصلی در ابزار مربوطه مانند سنسورها,فیلترها و راکتورهای شیمیایی , و پنجره های الکتروشیمیایی بکار برد. شکل مروری شماتیک با استفاده ازمثال رسامایی یون اکسید را ارائه می دهد. فراتر از آن , روشهای پدیده ای برای جامدات الکتریکی وجود دارد که در آن یون خالص و رسانای الکترنیکی خالص موارد خاصی بنظر می رسند.

در حوزه نانومتری , واسط ها چنان بهم نزدیکند که تاثیر آنها بر ویژگی های کلی شاخص می باشد. یعنی آنکه با افزایش فاصله هم نتوان تاثیر ارزش توده را خنثی نمود زیرا واسطهای بعدی ممکن است واسط قبلی را حس کنند. در مواد کنترل شده سطحی , تاثیر کلی مناطق با کاهش اندازه دچار افزایش می شود. تا زمانی که تاثیر محلی آنها مشابه یا قابل مقایسه با واسطهای ایزوله شده باشد , می توانیم از اصطلاح اثر اندازه ناچیز نام ببریم و اثر اندازه واقعی بیانگر آنست که واسطها همدیگر را حس می کنند. تا زمانی که بتوان از اثر پیچش چشم پوشی کرد , این تمایز ممکن می باشد.