

جمهوری اسلامی ایران
سازمان برنامه و بودجه کشور

راهنمای ذخیره‌سازهای انرژی

بخش اول: اصول طراحی، ساخت و بکارگیری ذخیره‌سازهای
الکتریکی

ضابطه شماره ۱-۸۴۰

آخرین ویرایش: ۳۱-۰۴-۱۴۰۰

پژوهشگاه نیرو

گروه برنامه‌ریزی و بهره‌برداری سیستم‌های قدرت

<https://nri.ac.ir>

معاونت فنی، امور زیربنایی و تولیدی

امور نظام فنی و اجرایی، مشاورین و پیمانکاران

nezamfanni.ir

همکار و سرور گرامی

در نظر است تا پس از مدتی چند ماهه، این نشریه که حاصل سال‌ها مطالعه و تجربه در سطح کشور و مراجع معتبر بین‌المللی است، به عنوان ضابطه لازم‌الاجرا ابلاغ شود. لذا خواهشمند است ضمن مطالعه دقیق و استفاده از آن، نظرات ارزشمند خود را به نشانی زیر ارسال فرمایید تا قبل از ابلاغ، اصلاحات مورد نیاز انجام پذیرد:

nezamfanni@mporg.ir

Nezamfanni.ir

اصلاح مدارک فنی

خواننده گرامی

امور نظام فنی و اجرایی، مشاورین و پیمانکاران معاونت فنی، امور زیربنایی و تولیدی سازمان برنامه و بودجه کشور، با استفاده از نظر کارشناسان برجسته مبادرت به تهیه این ضابطه کرده و آن را برای استفاده به جامعه مهندسی کشور عرضه نموده است. با وجود تلاش فراوان، این اثر مصون از ایرادهایی نظیر غلط‌های مفهومی، فنی، ابهام، ابهام و اشکالات موضوعی نیست.

از این‌رو، از شما خواننده گرامی صمیمانه تقاضا دارد در صورت مشاهده هرگونه ایراد و اشکال فنی، مراتب را به صورت زیر گزارش فرمایید:

- ۱- در سامانه مدیریت دانش اسناد فنی و اجرایی (سما) ثبت‌نام فرمایید: sama.nezamfanni.ir
 - ۲- پس از ورود به سامانه سما و برای تماس احتمالی، نشانی خود را در بخش پروفایل کاربردی تکمیل فرمایید.
 - ۳- به بخش نظرخواهی این ضابطه مراجعه فرمایید.
 - ۴- شماره بند و صفحه موضوع مورد نظر را مشخص کنید.
 - ۵- ایراد مورد نظر را به صورت خلاصه بیان دارید.
 - ۶- در صورت امکان متن اصلاح شده را برای جایگزینی ارسال نمایید.
- کارشناسان این امور نظرهای دریافتی را به دقت مطالعه نموده و اقدام مقتضی را معمول خواهند داشت. پیشاپیش از همکاری و دقت نظر جنابعالی قدردانی می‌شود.

نشانی برای مکاتبه : تهران، میدان بهارستان، خیابان صفی‌علی‌شاه، مرکز تلفن ۳۳۲۷۱، سازمان برنامه و بودجه،

امور نظام فنی اجرایی، مشاورین و پیمانکاران

Email: nezamfanni@mporg.ir

web: nezamfanni.ir

بسمه تعالی

پیشگفتار

نظام فنی و اجرایی یکپارچه کشور (مصوبه شماره ۲۵۲۵۴/ت/۵۷۶۹۷ هـ مورخ ۱۴۰۰/۰۳/۰۸ هیأت وزیران) در چهارچوب ماده ۳۴ قانون احکام دائمی برنامه‌های توسعه، به‌کارگیری معیارها، استانداردها و ضوابط فنی در مراحل تهیه و اجرای طرح و نیز توجه لازم به هزینه‌های نگهداری و بهره‌برداری در قیمت تمام شده طرح‌ها را مورد تأکید جدی قرار داده است و این امور به استناد ماده ۲۳ قانون برنامه و بودجه و نظام فنی اجرایی کشور، وظیفه تهیه و تدوین ضوابط و معیارهای فنی طرح‌های توسعه‌ای کشور را به عهده دارد.

در راستای فراهم نمودن مشخصات فنی و اجرایی طراحی، ساخت و بکارگیری ذخیره‌سازهای انرژی، مجموعه ضوابط ۱-۸۴۰ تا ۶-۸۴۰ تهیه و تنظیم شده است. ضابطه اول از این مجموعه، طراحی، ساخت و بکارگیری ذخیره‌سازهای الکتریکی، ضابطه دوم ذخیره‌سازهای مکانیکی، ضابطه سوم ذخیره‌سازهای الکتروشیمیایی، ضابطه چهارم ذخیره‌سازهای حرارتی، ضابطه پنجم ذخیره‌سازهای شیمیایی و ضابطه ششم مستندات و مطالعات ذخیره‌سازهای انرژی را شامل می‌شوند. این ضابطه، ضابطه اول از موارد صدرالذکر است.

در این ضابطه به تدوین مشخصات فنی و اجرایی طراحی، ساخت و بکارگیری انواع ذخیره‌سازهای الکتریکی پرداخته می‌شود. فصل اول به سوپرکازن‌ها (خازن‌های دولایه الکترواستاتیک، شبه‌خازن‌ها و خازن‌های هیبریدی) و فصل دوم به کویل‌های مغناطیسی ابررسانا اختصاص دارد. در پایان نیز منابع و مراجع مورد استفاده معرفی خواهند شد.

تهیه و کنترل « اصول طراحی، ساخت و بکارگیری ذخیره‌سازهای الکتریکی »

[ضابطه شماره ۱-۸۴۰]

مجری: پژوهشگاه نیرو

مدیر پروژه: امید شاه‌حسینی پژوهشگاه نیرو کارشناسی ارشد مهندسی برق - قدرت

اعضای گروه تهیه‌کننده:

نسیم اکبری کفشگری پژوهشگاه نیرو کارشناسی ارشد مهندسی برق - قدرت

امید شاه‌حسینی پژوهشگاه نیرو کارشناسی ارشد مهندسی برق - قدرت

اعضای گروه تأییدکننده:

مرتضی ترابی پژوهشگاه نیرو کارشناسی ارشد مهندسی مواد

نیکی مسلمی پژوهشگاه نیرو کارشناسی ارشد مهندسی برق - قدرت

زهرا مدیحی بیدگلی پژوهشگاه نیرو کارشناسی ارشد مهندسی برق - قدرت

هدایت و راهبری (سازمان برنامه و بودجه)

فرزانه آقارمضانعلی رئیس گروه امور نظام فنی اجرایی، مشاورین و پیمانکاران

علیرضا توتونچی معاون امور نظام فنی و اجرایی، مشاورین و پیمانکاران

محمدرضا طلاکوب کارشناس امور نظام فنی و اجرایی، مشاورین و پیمانکاران

سید وحیدالدین رضوانی کارشناس امور نظام فنی و اجرایی، مشاورین و پیمانکاران

علیرضا فخرحیومی کارشناس امور نظام فنی و اجرایی، مشاورین و پیمانکاران

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱	مقدمه
۲	فصل ۱
۳	۱-۱- اصول عملکردی
۳	۱-۱-۱- اصول علمی پایه مرتبط با سوپر خازن ها
۶	۱-۱-۲- خازن دو لایه الکترواستاتیک
۶	۱-۱-۲-۱- دو لایه هلمهولتز
۷	۱-۱-۲-۲- مدل گوی- چاپمن
۸	۱-۱-۲-۳- مدل استرن و گراهام
۸	۱-۱-۲-۴- مدل کنونی
۹	۱-۱-۳- شبه خازن ها
۹	۱-۱-۳-۱- واکنش ردوکس
۱۰	۱-۱-۳-۲- جذب یون ها
۱۱	۱-۲- اصول، مفاهیم و معادلات خازن های دو لایه الکترواستاتیک
۱۲	۱-۲-۱- واسط الکترولیت و الکتروود و ظرفیت آنها
۱۲	۱-۲-۱-۱- دو لایه الکترولیتیکی در واسط الکتروود و محلول الکترولیت
۱۷	۱-۲-۱-۲- چگالی بار خالص دو لایه توسط مدل سازی گوی-چاپمن-استرن (GCS)
۱۸	۱-۲-۱-۳- ظرفیت دیفرانسیلی دو لایه الکترولیتیکی
۱۹	۱-۲-۱-۴- ظرفیت دیفرانسیلی کل دو لایه
۲۱	۱-۲-۱-۵- توزیع افت پتانسیل در دو لایه الکترولیتیکی
۲۲	۱-۲-۱-۶- عوامل موثر بر ظرفیت دو لایه
۲۵	۱-۲-۱-۷- جذب خاص یون ها و تاثیر آن بر دو لایه
۲۶	۱-۲-۲- پنجره های پتانسیل دو لایه و پتانسیل الکتروود با استفاده از مواد مختلف الکتروود و الکترولیت
۲۶	۱-۲-۲-۱- پتانسیل الکتروود
۲۹	۱-۲-۲-۲- پنجره ها یا محدوده پتانسیل دو لایه
۳۱	۱-۲-۳- ظرفیت مواد کربن متخلخل

- ۳۱-۱-۳-۲-۱ ذرات کربن و لایه‌های الکتروود آن.....
- ۳۲-۱-۳-۲-۲ ظرفیت مواد کربن متخلخل و لایه‌های الکتروود همراه آنها.....
- ۳۵-۱-۲-۴-۲ ساختار و عملکرد سوپرکازن‌های دو لایه الکترواستاتیک.....
- ۳۵-۱-۲-۴-۱ ساختار و ظرفیت.....
- ۳۶-۱-۲-۴-۲ مقاومت سری معادل.....
- ۳۷-۱-۲-۴-۲-۱ کاهش حرارتی ESR.....
- ۳۸-۱-۲-۴-۳ مقاومت نشتی.....
- ۳۹-۱-۲-۴-۴ شارژ و دشارژ سوپرکازن.....
- ۴۰-۱-۲-۴-۴-۱ شارژ در ولتاژ سلول ثابت.....
- ۴۰-۱-۲-۴-۴-۲ شارژ در جریان سلول ثابت.....
- ۴۱-۱-۲-۴-۴-۳ دشارژ سوپرکازن در مقاومت ثابت.....
- ۴۳-۱-۲-۴-۴-۴ دشارژ سلول سوپرکازن در ولتاژ ثابت.....
- ۴۴-۱-۲-۴-۴-۵ دشارژ سلول سوپرکازن در جریان ثابت.....
- ۴۵-۱-۲-۴-۴-۶ منحنی‌های شارژ و دشارژ در جریان ثابت.....
- ۴۸-۱-۲-۴-۴-۷ مدار معادل امپدانس AC.....
- ۴۸-۱-۲-۵-۲ چگالی‌های انرژی و توان سوپرکازن‌های دولایه الکترواستاتیک.....
- ۴۸-۱-۲-۵-۱ چگالی انرژی.....
- ۵۱-۱-۲-۵-۲ چگالی توان.....
- ۵۴-۱-۲-۵-۳ نمودار راگونی خازنهای دولایه الکترواستاتیک.....
- ۵۶-۱-۲-۶-۲ استک سوپرکازن‌های دولایه الکترواستاتیک.....
- ۵۷-۱-۲-۶-۱ استک سری.....
- ۵۸-۱-۲-۶-۲ استک موازی.....
- ۵۹-۱-۳-۱ شبه‌کازن‌ها.....
- ۶۲-۱-۳-۱ ظرفیت شبه‌کازنی واسط الکتروود و الکتروولیت.....
- ۶۲-۱-۳-۱-۱ اصول الکتروشیمیایی ظرفیت شبه‌کازن.....
- ۶۷-۱-۳-۱-۲ ظرفیت شبه‌کازنی ایجاد شده با UD.....
- ۷۰-۱-۳-۱-۳ ظرفیت شبه‌کازنی ناشی از جاسازی لیتیم.....
- ۷۲-۱-۳-۱-۴ ظرفیت شبه‌کازنی ایجاد شده با زوجهای ردوکس.....

- ۱-۳-۱-۴-۱- ظرفیت شبه‌خازنی ایجاد شده با زوج‌های ردوکس حل شده..... ۷۲
- ۱-۳-۱-۴-۲- ظرفیت شبه‌خازنی ایجاد شده با زوج‌های ردوکس حل نشده..... ۷۳
- ۱-۳-۱-۵- ظرفیت شبه‌خازنی ناشی از پلیمر رسانای الکتریکی (ECP)..... ۷۹
- ۱-۳-۱-۶- کاپلینگ دو لایه دیفرانسیلی و ظرفیت شبه‌خازنی..... ۷۹
- ۱-۳-۲- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و مدارهای معادل..... ۸۲
- ۱-۳-۳- مواد، الکترودها و طراحی‌های سلول..... ۸۴
- ۱-۳-۳-۱- مواد الکترودها..... ۸۴
- ۱-۳-۳-۲- طراحی‌های سلول (مقارن در برابر نامقارن)..... ۸۶
- ۱-۴- اجزاء و مواد مورد استفاده در سوپرکازن‌ها..... ۸۹
- ۱-۴-۱- ساختار و مواد آند و کاتد..... ۹۰
- ۱-۴-۱-۱- الزامات الکترودها در سوپرکازن‌ها..... ۹۰
- ۱-۴-۱-۲- رسانایی الکترودها..... ۹۲
- ۱-۴-۱-۳- سطح موثر الکترودها برای طراحی خازن‌های دولایه الکترواستاتیک..... ۹۲
- ۱-۴-۱-۴- ساختار منافذ برای طراحی خازن‌های دولایه الکترواستاتیک..... ۹۳
- ۱-۴-۱-۵- اثرات عاملیت بر EDLCها..... ۹۵
- ۱-۴-۱-۶- مقاومت سری در طراحی خازن‌های دولایه الکترواستاتیک..... ۹۹
- ۱-۴-۱-۷- مواد مورد استفاده در الکترودهای خازن‌های دولایه الکترواستاتیک..... ۱۰۰
- ۱-۴-۱-۷-۱- کربن‌های فعال..... ۱۰۰
- ۱-۴-۱-۷-۲- کربن‌های فعال نمونه..... ۱۰۲
- ۱-۴-۱-۷-۳- نانوتیوب‌های کربن..... ۱۰۶
- ۱-۴-۱-۷-۴- کربن پیاز مانند (OLC)..... ۱۱۰
- ۱-۴-۱-۷-۵- گرافن..... ۱۱۲
- ۱-۴-۱-۷-۶- نانوفیبرهای کربنی (CNFs)..... ۱۱۵
- ۱-۴-۱-۸- مواد شبه‌خازنی..... ۱۱۷
- ۱-۴-۱-۸-۱- مرور کلی ذخیره‌سازی..... ۱۱۷
- ۱-۴-۱-۸-۲- اکسیدهای فلزات واسطه..... ۱۱۸
- ۱-۴-۱-۸-۳- نیتريد‌های فلزات واسطه..... ۱۲۲
- ۱-۴-۱-۸-۴- پلیمرهای رسانا..... ۱۲۴

- ۱۵۴.....سلول‌های دکمه‌ای.....۱-۴-۲-۵-۱
- ۱۵۵.....سلول‌های استوانه‌ای.....۲-۴-۲-۵-۱
- ۱۵۵.....سلول‌های کیسه‌ای.....۳-۴-۲-۵-۱
- ۱۵۶.....ملاحظات مربوط به سطح کنتاکت و موقعیت یابی.....۵-۲-۵-۱
- ۱۵۹.....ساختار و نحوه ساخت استک سوپرکازن.....۳-۵-۱
- ۱۵۹.....استک نمودن سلول‌ها برای شکل گرفتن ماژول‌ها.....۱-۳-۵-۱
- ۱۶۰.....طرح دوقطبی سوپرکازن‌ها.....۲-۳-۵-۱
- ۱۶۲.....متعادل کننده ولتاژ سلول.....۴-۵-۱
- ۱۶۲.....بالانس غیرفعال.....۱-۴-۵-۱
- ۱۶۲.....بالانس مقاومتی.....۱-۱-۴-۵-۱
- ۱۶۳.....بالانس زنری.....۲-۱-۴-۵-۱
- ۱۶۴.....بالانس فعال.....۲-۴-۵-۱
- ۱۶۴.....پیری سلول و کاهش (افت) ولتاژ.....۵-۵-۱
- ۱۶۷.....دشارژ خودی.....۶-۵-۱
- ۱۶۸.....تعیین مشخصات و روش‌های تشخیصی سوپرکازن‌ها.....۶-۱
- ۱۶۹.....طراحی و ساخت سلول‌های الکتروشیمیایی جهت تست.....۱-۶-۱
- ۱۶۹.....ساخت و طراحی سلول سه الکترودی مرسوم.....۱-۱-۶-۱
- ۱۷۰.....طراحی و مونتاژ سلول تست دو الکترودی.....۲-۱-۶-۱
- ۱۷۲.....تفاوت مشخصه‌شناسی سوپرکازن در سلول‌های دو و سه-الکترودی.....۳-۱-۶-۱
- ۱۷۳.....ولتامتری چرخه‌ای (CV).....۲-۶-۱
- ۱۷۵.....تعیین مشخصات ظرفیت ویژه خازن دولایه با استفاده از سلول سه الکترودی.....۱-۲-۶-۱
- ۱۷۸.....تعیین مشخصات ظرفیت ویژه دو لایه با استفاده از سلول تست دو الکترودی.....۲-۲-۶-۱
- ۱۷۹.....تاثیر نرخ اسکن پتانسیل بر ظرفیت ویژه.....۳-۲-۶-۱
- ۱۸۰.....تعیین مشخصات شبه‌خازن‌ها با استفاده از CV.....۴-۲-۶-۱
- ۱۸۲.....منحنی شارژ-دشارژ (CDC).....۳-۶-۱
- ۱۸۲.....اندازه‌گیری ظرفیت، حداکثر چگالی‌های توان و انرژی و مقاومت سری معادل.....۱-۳-۶-۱
- ۱۸۴.....اندازه‌گیری عمر چرخه با استفاده از منحنی‌های شارژ-دشارژ.....۲-۳-۶-۱
- ۱۸۴.....طیف‌سنجی امیدانس الکتروشیمیایی (EIS).....۴-۶-۱

۱۸۵	اندازه‌گیری و ابزار..... ۱-۴-۶-۱
۱۸۶	مدارهای معادل (EC)..... ۲-۴-۶-۱
۱۹۱	شبيه‌سازی داده‌های سوپر‌خازن به منظور دست‌یابی به مقادیر پارامترها..... ۳-۴-۶-۱
۱۹۴	تعیین مشخصات فیزیکی مواد در سوپر‌خازن‌ها..... ۵-۶-۱
۱۹۴	ریزبینی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)..... ۱-۵-۶-۱
۱۹۵	ریزبینی با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)..... ۲-۵-۶-۱
۱۹۷	تفرق اشعه ایکس (XRD)..... ۳-۵-۶-۱
۱۹۷	طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس (EDX)..... ۴-۵-۶-۱
۱۹۸	طیف‌نمایی فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS)..... ۵-۵-۶-۱
۱۹۹	طیف سنجی رامان (RS)..... ۶-۵-۶-۱
۱۹۹	طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)..... ۷-۵-۶-۱
۲۰۰	آنالیز BET..... ۶-۶-۱
۲۰۱	جمع‌بندی و نتیجه‌گیری..... ۷-۱
۲۰۲	فصل ۲.....
۲۰۳	۱-۱- اصول کارکرد و اجزاء کوپل‌های مغناطیسی ابررسانا.....
۲۰۸	۲-۲- تئوری VIRIAL.....
۲۰۸	۳-۲- انتخاب و طراحی ساختار هندسی کوپل.....
۲۱۲	۱-۳-۲- مدل‌سازی کوپل‌های HTS.....
۲۱۳	۲-۱-۳-۲- محاسبات اندوکتانس در کوپل‌های مغناطیسی ابررسانا.....
۲۱۷	۲-۱-۳-۲- مدل‌سازی کوپل با روش المان محدود.....
۲۱۹	۲-۲-۱-۳-۲- تعیین مقدار خازن SMES در روش المان محدود.....
۲۲۰	۲-۲-۱-۳-۲- تعیین مقدار اندوکتانس خودی و متقابل SMES در روش المان محدود.....
۲۲۱	۳-۲-۱-۳-۲- تاثیر پارامترهای طراحی بر خازن SMES.....
۲۲۳	۳-۱-۳-۲- شناسایی پارامترهای کوپل ابررسانا با استفاده از الگوریتم حداقل مربعات بازگشتی.....
۲۲۹	۴-۲- طراحی انواع کانورترها و کنترلرهای مربوطه برای استفاده در SMES.....
۲۲۹	۱-۴-۲- SMES مبتنی بر تریستور.....
۲۳۱	۲-۴-۲- SMES مبتنی بر کانورتر منبع ولتاژ (VSC).....
۲۳۲	۳-۴-۲- SMES مبتنی بر کانورتر منبع جریان (CSC).....

۲۳۳	۴-۴-۲- مقایسه SMES مبتنی بر تریستور، مبتنی بر VSC و مبتنی بر CSC.....
۲۳۴	۵-۲- تکنیک‌های افزایش انرژی و کاهش میدان مغناطیسی بیرون SMES.....
۲۳۷	۱-۵-۲- تکنیک کاهش قدرت میدان مغناطیسی اطراف مدل SMES.....
۲۴۱	۲-۵-۲- تکنیک افزایش مقدار انرژی ذخیره شده در مدل SMES.....
۲۴۳	۶-۲- سایر نکات در طراحی SMES.....
۲۴۴	۷-۲- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری.....
۲۴۵	مراجع.....

فهرست شکل‌ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۴	شکل ۱-۱: توپولوژی خازن معمولی [۱].....
۴	شکل ۲-۱: مکانیزم ذخیره بار EDLC.....
۵	شکل ۳-۱: شماتیک ساختار یک EDLC.....
۶	شکل ۴-۱: مدل دو لایه هلمهولتز.....
۷	شکل ۵-۱: مدل پخش گوی-چاپمن.....
۸	شکل ۶-۱: مدل استرن-گراهام.....
۹	شکل ۷-۱: شماتیک مدل دو لایه کنونی شامل لایه‌های حلال.....
۱۲	شکل ۸-۱: شماتیک توزیع بارهای الکتریکی در یک سوپر خازن دو لایه الکترواستاتیک نمونه.....
۹	شکل ۹-۱: مدل دو لایه الکتریکی در واسط الکتروود و محلول الکتروولیت (A) لایه پخش مدل گوی-چاپمن. (B) مدل یا لایه هلمهولتز (که D ضخامت دو لایه را نشان می‌دهد). (C) لایه یا مدل استرن-گراهام (OHP و IHP) به ترتیب لایه خارجی و داخلی هلمهولتز هستند.....
۱۲	شکل ۱۰-۱: دیاگرام مداری نشان دهنده افت پتانسیل دو لایه [۲].....
۱۵	شکل ۱۱-۱: دو لایه الکتریکی جداسازی شده و اختلاف پتانسیل‌های مربوطه [۲].....
۱۶	شکل ۱۲-۱: شماتیک خازن‌های هلمهولتز و دیفرانسیلی لایه پخش (CH و $Cdiff$) سری شده.....
۱۳	شکل ۱۳-۱: منحنی‌های پتانسیل- ظرفیت بدون گرم کردن گرافیت پیرولیتیک در 0.5 M H ₂ SO ₄ و 1 M NaOH در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و ۱۰۰۰ هرتز بدون تهویه. (A) 0.5 M H ₂ SO ₄ (—) پتانسیل مثبت می‌شود، (—) پتانسیل از +۰/۸ ولت منفی می‌شود. (B) 1 M NaOH. (—) پتانسیل مثبت می‌شود، (—) پتانسیل از +۰/۴ ولت منفی می‌شود، (.....) پتانسیل از +۰/۸ ولت منفی می‌شود. (.....) پتانسیل از +۰/۲ ولت منفی می‌شود و (.....) پتانسیل از +۰/۴ ولت منفی می‌شود، (—) پتانسیل از +۰/۴ ولت منفی می‌شود، (—) پتانسیل از +۰/۲ ولت منفی می‌شود.....
۱۶	شکل ۱۴-۱: تغییرات ظرفیت دیفرانسیلی بر حسب افت پتانسیل لایه پخش در غلظت‌های مختلف الکتروولیت.....
۲۰	شکل ۱۵-۱: تغییرات ظرفیت دیفرانسیلی بر حسب افت پتانسیل لایه پخش در سه غلظت متفاوت از الکتروولیت.....
۲۱	شکل ۱۶-۱: افت پتانسیل لایه هلمهولتز بر حسب افت پتانسیل لایه پخش در غلظت‌های مختلف الکتروولیت.....
۲۵	شکل ۱۷-۱: شماتیک دو لایه با جذب یون خاص و توزیع پتانسیل مربوطه.....
۱۸	شکل ۱۸-۱: شماتیک سلول الکتروشیمیایی شامل دو واسط الکتروود- الکتروولیت. MI = رسانای فلزی I، MII = الکتروود فلزی II، $MIII$ = الکتروود فلزی III، MI' = رسانای فلزی I' و S= محلول الکتروولیت.....
۲۸	شکل ۱۹-۱: شماتیک الکتروود برای سوپر خازن دو لایه الکترواستاتیک.....
۳۲	شکل ۱۹-۱: شماتیک الکتروود برای سوپر خازن دو لایه الکترواستاتیک.....

- شکل ۱-۲۰: مدار معادل سوپر خازن در حضور مقاومت سری معادل..... ۳۶
- شکل ۱-۲۱: مدار معادل سوپر خازن با در نظر گرفتن دو مقاومت نشتی و ESR..... ۳۸
- شکل ۱-۲۲: مدار معادل شارژ سوپر خازن (A) در ولتاژ ثابت و (B) در جریان ثابت..... ۳۹
- شکل ۱-۲۳: مدار معادل دشارژ سوپر خازن (A) در مقاومت ثابت، (B) ولتاژ ثابت و (C) جریان ثابت..... ۴۳
- شکل ۱-۲۴: منحنی‌های شارژ و دشارژ محاسبه شده..... ۴۶
- شکل ۱-۲۵: ادامه منحنی‌های شارژ و دشارژ محاسبه شده..... ۴۷
- شکل ۱-۲۶: چگالی توان مخصوص محاسبه شده و ولتاژ سلول به صورت تابعی از چگالی جریان در لحظه دشارژ (۱۰ ثانیه)..... ۵۲
- شکل ۱-۲۷: ماکزیمم چگالی توان مخصوص محاسبه شده (A) به صورت تابعی از مقاومت سری معادل (B) به صورت تابعی از مقاومت نشتی (در سه زمان دشارژ)..... ۵۳
- شکل ۱-۲۸: نمودار راگونی برای انواع ذخیره‌سازها..... ۵۵
- شکل ۱-۲۹: سلول سوپر خازن دولایه الکترواستاتیک با بار خارجی RL و ولتاژ خروجی VL ۵۵
- شکل ۱-۳۰: تغییرات انرژی مخصوص بر حسب توان مخصوص برای تغییرات دامنه RL ۵۶
- شکل ۱-۳۱: منحنی‌های $E - Cpc$ محاسبه شده برای سه مقدار متفاوت G ۶۵
- شکل ۱-۳۲: ظرفیت کل محاسبه شده به صورت تابعی از پتانسیل الکتروود..... ۶۷
- شکل ۱-۳۳: تغییرات ولتاژ و جریان UD، (۱) PT(111)، (۲) PT(100) و (۳) PT(110) با هیدروژن در H_2SO_4 ۶۸
- شکل ۱-۳۴: منحنی دشارژ برای جاسازی لیتیم مثبت ($Li +$) به TiS_2 در حین دشارژ الکتروود..... ۷۱
- شکل ۱-۳۵: CV برای ظرفیت شبه‌خازنی ایجاد شده با جاسازی لیتیم در MoO_2 ۷۲
- شکل ۱-۳۶: CV برای ظرفیت شبه‌خازنی زوج فروسیانید-فری‌سیانید در محلول (خط توپر) در مقایسه با فروسیانید متصل به یک کلکتور PVP (خط تیره)..... ۷۳
- شکل ۱-۳۷: CV ظرفیت ردوکس برگشت‌پذیر RuO_2 (بالا) و اکسید W (پایین) در الکتروولیت اسیدی..... ۷۵
- شکل ۱-۳۸: بالا: کاهش ظرفیت MnO_2 در دو سطح PH. پایین: CV برای MnO_2 که نشان دهنده تاثیر PH بر کاهش پتانسیل آنست است..... ۷۸
- شکل ۱-۳۹: CV کامپوزیت‌های مختلف PANI و تاثیر آن بر عملکرد..... ۸۰
- شکل ۱-۴۰: وابستگی رسانایی به پتانسیل مواد کربنی غنی از نیتروژن در الکتروولیت اسیدی و خنثی..... ۸۰
- شکل ۱-۴۱: قدرت جذب ردوکس برای نیتروژن-کربن عامل دار شده که به پیک‌های ظرفیت شبه‌خازنی در الکتروولیت اسیدی کمک می‌کند..... ۸۱

شکل ۱-۴۲: CV مواد کربن غنی شده با عاملیتهای اکسیژن فعال سطحی (۱/۷٪ فنول، ۳/۵٪ QUINONE، ۳/۴٪ کربوکسیلیک) در الکترولیت اسیدی..... ۸۲

شکل ۱-۴۳: چپ: مدار معادل پیشنهادی برای ظرفیت شبه خازن غیر متخلخل. راست: نمودار مربوط به طیف سنجی امیدانس الکتروشیمیایی..... ۸۲

شکل ۱-۴۴: طیف سنجی الکتروشیمیایی الکتروگرافن-*MnO2* برای زمانهای متفاوت ترسیب الکتریکی *MnO2*..... ۸۳

شکل ۱-۴۵: طیف سنجی الکتروشیمیایی الکتروگرافن PEDOT-SS در 1M اگزالیک اسید در 0.5 V (پتانسیل مدار باز) بعد از (A) ۰، (B) ۲۰۰، (C) ۵۰۰ و (D) ۱۰۰۰ چرخه شارژ و دشارژ (همه مقادیر فرکانس در شکل با واحد هر تریز هستند)..... ۸۴

شکل ۱-۴۶: (A) تصویر SEM از پوشش فیلم نازک پلیمر رسانای الکتریکی که با استفاده از پشتیبانی CNT حاصل می شود. (B) افزایش تلفات ظرفیت برای PANI با افزایش محدوده سیکل پتانسیل..... ۸۵

شکل ۱-۴۷: CV که اثرات CNTها را در کامپوزیت پلیمری رسانای الکتریکی در مقایسه با استفاده از افزودنی های کربن سیاه برای بهبود کارایی و قابلیت شارژ شبه خازن نشان می دهد..... ۸۶

شکل ۱-۴۸: عملکرد شارژ و دشارژ سوپر خازن لیتیومی..... ۸۷

شکل ۱-۴۹: CV مواد کربن فعال با رفتار متفاوت که نشان دهنده ناحیه هم پوشانی و پنجره پتانسیل کلی است..... ۸۸

شکل ۱-۵۰: ظرفیت با یون های مختلف در استونیتریل برای سازه های مختلف کربن آزمایش شده است. کربن با منافذ متوسط نمونه (A, B)، کربن فعال شده (C)، کربن حاصل از کاربرد منافذ میکرو (D, F) و کربن فعال شده منافذ میکرو (E). تصاویر پایین از راست به چپ، مدل EDLC مسطح با انحنا ناچیز، EDLC با منافذ و انحنا غیر قابل چشم پوشی و مدل سیم یونی تک در منفذ استوانه ای را نشان می دهند..... ۹۴

شکل ۱-۵۱: نمای کلی نمک دی آزنوم..... ۹۷

شکل ۱-۵۲: مقایسه CV برای AC پارچه ای اصلاح نشده و پیک ظرفیت شبه خازنی ایجاد شده با افزودن گروه عاملی AQ به سطح کربن..... ۹۷

شکل ۱-۵۳: مکانیسم واکنش برای اصلاح شیمیایی کربن به وسیله کاهش خود به خودی کاتیون های دی آزنوم AQ..... ۹۷

شکل ۱-۵۴: بالا: طرح ظرفیت کل، ظرفیت AQ و ظرفیت EDLC پارچه AC اصلاح شده به صورت تابعی از عملکرد بارگذاری AQ. پایین: پایداری ظرفیت کل برای CV در افزایش نرخ اسکن که BP، BP8 و BP9 به ترتیب 0، 11 WT% و 14WT% را نشان می دهند..... ۹۹

شکل ۱-۵۵: نمونه ها برای انواع منافذ [۱۱-۱۰]..... ۱۰۳

شکل ۱-۵۶: تصاویر TEM MCM-41 با اندازه های منافذ بین ۲ نانومتر (A) تا ۱۰ نانومتر (D) [۱۵]..... ۱۰۴

شکل ۱-۵۷: حفظ عملکرد خازنی با افزایش نرخ جاروب و توان برای انواع مواد کربنی [۱۹]..... ۱۰۵

شکل ۱-۵۸: (A) تصویر SEM از هسته های منافذ ماکرو HPGC. (B) تصویر TEM از دیوارهای منافذ متوسط (C) تصویر TEM نشان دهنده منافذ میکرو (D) تصویر TEM از دیوارهای منافذ متوسط گرافیت (E) ساختار سلسله مراتبی سه بعدی [۱۹]..... ۱۰۶

شکل ۱-۵۹: مقایسه (A) آرایه الکتروود CNT منظم و (B) ماتریس CNT مرکب..... ۱۰۷

شکل ۱-۶۰: تصویر TEM از MWNT بدون پوشش استفاده شده برای سوپرکازن های توان بالا. مساحت سطحی کم در اثر فاصله محکم بین دیوارهای کربن گرافیت ایجاد شده است [۲۲]..... ۱۰۸

شکل ۱-۶۱: (A) تصویر TEM از سطح مقطع OLC (قطر ۲ تا ۱۰ نانومتر). (B) مقایسه تجهیز نشان داده شده در (A) با دیگر تجهیزات سوپرکازنی AC و خازن های الکترولیت که بالاترین انرژی را در بین طرح های خازن سنتی نشان می دهد..... ۱۱۱

شکل ۱-۶۲: (A) تصویر STM ساختار شبکه ای اتمی ورق های گرافن که ترتیب کریستال با برد طولانی و ساختار حلقه شش ضلعی را نشان می دهد. (B) مقایسه میزان هدایت مواد گرافیتی کاهش یافته و اکسیده با PARENT گرافیت رسانا..... ۱۱۲

شکل ۱-۶۳: (A) نمایش شفافیت فیلم نازک در گرافن (B) طیف انتقال UV فیلم های گرافن نازک با ضخامت های مختلف [۳۲]..... ۱۱۳

شکل ۱-۶۴: منحنی توزیع اندازه منافذ دیفرانسیلی ایجاد شده توسط فعال سازی KOH گرافن MEGO [۳۳]..... ۱۱۴

شکل ۱-۶۵: (A) عملکرد خازن گرافن شیمیایی کاهش یافته در طیف وسیعی از چگالی های جریان برای روش های مختلف استفاده شده (B) طرح راگونی نشان دهنده عملکرد انرژی بالا و چگالی توان متوسط در الکترولیت مایع یونی [۳۴]..... ۱۱۵

شکل ۱-۶۶: CV الکترودهای کامپوزیت با لایه های مختلف اکسید فلزات واسطه در K_2SO_4 [۳۹]..... ۱۲۰

شکل ۱-۶۷: تصاویر SEM از مواد کریستالی MnO_2 با مورفولوژی های (A) تسمه و (B) URCHIN..... ۱۲۲

شکل ۱-۶۸: CV فیلم $MOxN$ الکتروود ترسیب شده در دماهای مختلف [۴۳]..... ۱۲۲

شکل ۱-۶۹: ظرفیت ویژه نانوکریستال های TIN سنتز شده در دماهای ترسیب مختلف و نرخ های اسکن متفاوت در 1 M KOH..... ۱۲۳

شکل ۱-۷۰: افزودن ناخالصی P (A) و ناخالصی N (B) به پلیمرها در هنگام شارژ و دشارژ آنها [۲]..... ۱۲۵

شکل ۱-۷۱: مراحل ترسیب همزمان الکتروشیمیایی نانوسیم های $MnO_2 - PEDOT$ [۴۷]..... ۱۲۶

شکل ۱-۷۲: (A) تصویر TEM از صفحه کریستالی کامپوزیت PANI-الکتروود کربن با منافذ متوسط. (B) تصویر SEM همان ماده که نانوسیم های PANI ترسیب شده در بستر کربن را نشان می دهد..... ۱۲۶

شکل ۱-۷۳: (A) فیلم کامپوزیت گرافن با ۱۲۰ ثانیه ترسیب PPY (تصویر SEM)، (B) منحنی های CV برای فیلم گرافن خالص. (C) منحنی های CV برای گرافن ترسیب شده با PPY برای ۱۲۰ ثانیه در محلول KCL بین ۰/۴- تا ۰/۶ ولت در نرخ های اسکن مختلف..... ۱۲۷

شکل ۱-۷۴: تولید گاز از الکترولیت های مختلف آبی در طول آزمایش الکتروود پلاتین پایدار..... ۱۳۲

- شکل ۷۵-۱: وابستگی فیلم‌های CNT به ضخامت ظرفیت در هر ناحیه در مقایسه با الکترولیت‌های مایع و ژل..... ۱۳۷
- شکل ۷۶-۱: ظاهر و شکل‌های جداساز پلی الفین..... ۱۳۹
- شکل ۷۷-۱: تغییرات ظرفیت بر حسب عمر چرخه (زمان ۱۰۶ چرخه است)..... ۱۴۶
- شکل ۷۸-۱: ارزیابی پیری سوپرکازن با ولتاژ ۲/۷ ولت در دو دمای ۶۵ و ۷۰ درجه سانتیگراد..... ۱۴۶
- شکل ۷۹-۱: شماتیک ترسیب الکتروشیمیایی با دو الکتروود [۵۸]..... ۱۴۹
- شکل ۸۰-۱: شماتیک ترسیب الکتروشیمیایی با سه الکتروود [۵۸]..... ۱۴۹
- شکل ۸۱-۱: شماتیک ترسیب بخار شیمیایی [۵۸]..... ۱۵۰
- شکل ۸۲-۱: دیاگرام‌های سلول پایه. (A) غلاف چارچوب استیل ضدزنگ ساده. (B) سیستم SWAKELOG..... ۱۵۳
- شکل ۸۳-۱: تصویر یک استک دو دکمه‌ای تولید شده به وسیله بسته بندی انقباضی (B) سلول رولی ساخته شده فلزی (C) سلول دکمه‌ای و (D) طراحی‌های سلول رولی برای سوپرکازن‌ها و باطری‌ها..... ۱۵۴
- شکل ۸۴-۱: طراحی سلول کیسه‌ای برای باتری لیتیم پلیمری با الکترولیت جامد [۲]..... ۱۵۶
- شکل ۸۵-۱: سلول کیسه‌ای (CAP-XX © EC) ساخته شده از کربن فعال و الکترولیت آلی. (A) تک سلول ۲/۵ ولت. (B) دو سلول استک با اتصالات کوتاه برای فراهم نمودن ۵ ولت..... ۱۵۶
- شکل ۸۶-۱: (A) دما و (B) پروفیل‌های استفاده از الکتروود در سطح یک الکتروود باتری برای افزایش تعداد زبانه‌های لحیم شده در داخل رول سلول پیچیده شده..... ۱۵۸
- شکل ۸۷-۱: شماتیک (A) سلول رول شده خازنی (B) طرح زبانه پیوسته اعمال شده در برخی از باتری‌ها و سوپرکازن‌ها..... ۱۵۹
- شکل ۸۸-۱: (A) ساختار استک سری مقیاس بزرگ از تک سلول‌های سوپرکازن. (B) استک متصل از چند سلول دوقطبی با پوشش مربوطه..... ۱۶۰
- شکل ۸۹-۱: شماتیک طراحی یک سلول الکتروود دوقطبی نمونه. **A1, A2 و A3** الکتروودهای مثبت سوپرکازن و **B1, B2 و B3** الکتروودهای منفی سوپرکازن هستند [۲]..... ۱۶۱
- شکل ۹۰-۱: مدار روش متعادل کننده مقاومتی برای استک‌های سوپرکازنی..... ۱۶۳
- شکل ۹۱-۱: مدار بالانس فعال برای استک با استفاده از کانورترهای باک-بوست بهینه شده برای تنظیم ولتاژ در هر سلول..... ۱۶۴
- شکل ۹۲-۱: نمودارهای آرنیوس جریان‌های ناشی اندازه‌گیری شده خازن دولایه الکترواستاتیک در محدوده ولتاژ..... ۱۶۶
- شکل ۹۳-۱: شماتیک سلول سه-الکتروودی متداول..... ۱۷۰
- شکل ۹۴-۱: سلول تست دو-الکتروود برای تست‌های سوپرکازن..... ۱۷۱
- شکل ۹۵-۱ (A) CV الکتروودهای PANI/MWNT با استفاده از سلول سه الکتروود و (B) با استفاده از سلول دو الکتروود..... ۱۷۳

- شکل ۱-۹۶: منحنی‌های زمان-پتانسیل در CV برای دو نرخ اسکن پتانسیل ۰/۰۵ و $1 - 0.2 V.s$ ۱۷۴
- شکل ۱-۹۷: CV ۰/۵٪ وزنی $Fe - Nx/C$ پوشیده شده بر روی سطح الکتروود کربن شیشه ای ثبت شده در محلول $N2 - purged 0.5 M H2SO4$ بارگذاری $Fe - Nx/C = 150 \mu g.cm - 2$ و نرخ اسکن پتانسیل برابر با $50 mV/s$ است) ۱۷۵
- شکل ۱-۹۸: CV سطح الکتروود کربن شیشه‌ای پوشش داده شده با کربن با منافذ متوسط ($0.2 cm2$) در محلول $N2 - purged 0.5 M H2SO4$ در دمای ۲۳ درجه سانتیگراد و فشار محیط ثبت شده است(بارگذاری کربن برابر با $100 \mu g.cm - 2$ و نرخ اسکن برابر با $1 - 50 mV.s$ است)..... ۱۷۶
- شکل ۱-۹۹: CV ثبت شده در نرخ‌های مختلف اسکن ولتاژ برای سوپرکازن مبتنی بر کربن BP2000 با ترکیب الکتروود BP2000 (SUPER C45:PTFE=80:15:5(WT%))، ضخامت الکتروود ۱۰۰ میکرومتر و بارگذاری کربن فعال (۳MG.CM2). (B) ظرفیت ویژه به صورت تابعی از نرخ اسکن ولتاژ..... ۱۸۰
- شکل ۱-۱۰۰: منحنی‌های شارژ و دشارژ ثبت شده با استفاده از سلول سوپرکازن متقارن با مساحت هندسی $4.0 cm2$ برای هر الکتروود در محلول آبی $0.5 M Na2SO4$ در شرایط محیطی..... ۱۸۴
- شکل ۱-۱۰۱: نمودارهای نایکوئیست ثبت شده برای سوپرکازن متقارن دو الکتروود در محلول آبی $0.5 M Na2SO4$ ۱۸۶
- شکل ۱-۱۰۲: ECها برای سوپرکازن‌های شامل دو لایه و ظرفیت شبه‌خازنی (A) مدل کامل، (B) مدل بدون واکنش نشسته موازی، (C) مدل بدون واکنش تولید ظرفیت شبه‌خازنی و (D) مدل بدون هر دو واکنش نشسته موازی و تولید کننده شبه‌خازنی..... ۱۸۷
- شکل ۱-۱۰۳: نمودارهای نایکوئیست محاسبه شده بر اساس رابطه (۱-۱۸۴) به منظور نشان دادن اثرات (A) مقاومت سری معادل ($Resr$) و (B) ظرفیت دو لایه (Cdl)..... ۱۸۹
- شکل ۱-۱۰۴: نمودارهای نایکوئیست محاسبه شده با توجه به رابطه (۱-۱۸۴) به منظور نشان دادن اثرات مقاومت واکنش نشسته موازی (Rp)..... ۱۹۰
- شکل ۱-۱۰۵: مدارهای معادل برای سوپرکازن‌هایی شامل هر دو ظرفیت دو لایه و شبه‌خازنی. (A) جایگزین مدل بخش (A) شکل ۱-۱۰۲، (B) مدل خط انتقال، (C) مدل خط انتقال با ظرفیت خالص جایگزین شده با فاز ثابت..... ۱۹۱
- شکل ۱-۱۰۶: EC برای شبیه‌سازی داده‌های شکل ۱-۱۰۱ برای سوپرکازن‌ها..... ۱۹۲
- شکل ۱-۱۰۷: (A) سیگنال‌های حاصل از تعاملات پرتو الکترونی و نمونه و نواحی که از هر نوع سیگنال قابل تشخیص است، (B) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)..... ۱۹۵
- شکل ۱-۱۰۸: شماتیک یک میکروسکوپ الکترونی عبوری به صورت ساده..... ۱۹۶
- شکل ۱-۱۰۹: یک نمونه دستگاه XRD مدرن..... ۱۹۷
- شکل ۱-۱۱۰: یک نمونه دستگاه FTIR مدرن..... ۲۰۰

- شکل ۱-۱۱۱: یک نمونه دستگاه BET مدرن ۲۰۱
- شکل ۲-۱: مدار شماتیک SMES متصل به شبکه ۲۰۳
- شکل ۲-۲: یک مونتاژ هادی نمونه برای جریان KA ۲۰۰ ۲۰۵
- شکل ۲-۳: دو ساختار متفاوت هادی پیشنهاد شده برای KA ۱۰۰: ۱: پوشش (آلیاژ (+ عایق))، ۲: رشته‌های NB-Ti در ماتریس مس، ۳: پایدارساز ۴: ساختار تقویت کننده ۲۰۶
- شکل ۲-۴: نمای برشی از یک سیستم SMES نوعی ۲۰۷
- شکل ۲-۵: ساختارهای سلونوئید و چنبره‌ای ۲۰۹
- شکل ۲-۶: کوئل چنبره D شکل دابل ۲۱۰
- شکل ۲-۷: کوئل‌های N ضلعی ۲۱۰
- شکل ۲-۸: شکل هندسی و القای مغناطیسی توزیع شده در ساختار سلونوئیدی کوئل ابرسانا ۲۱۱
- شکل ۲-۹: شکل هندسی و القای مغناطیسی توزیع شده در ساختار چنبره‌ای کوئل ابرسانایی ۲۱۲
- شکل ۲-۱۰: ابعاد کوئل شامل شعاع متوسط، A، ارتفاع، B، و حداکثر سطح مقطع، C ۲۱۵
- شکل ۲-۱۱: ابعاد دو مجموعه از کوئل‌های هم مرکز شامل حداقل و حداکثر شعاع کوئل اول، به ترتیب R1 و R2، حداقل و حداکثر شعاع کوئل دوم، به ترتیب R3 و R4، و میانگین فاصله بین کوئل‌ها، G ۲۱۵
- شکل ۲-۱۲: فلوجارت استفاده شده برای محاسبه اندوکتانس کوئل سلونوئیدی ۲۱۶
- شکل ۲-۱۳: فلوجارت استفاده شده برای محاسبه اندوکتانس متقابل یک جفت کوئل سلونوئیدی ۲۱۷
- شکل ۲-۱۴: مدل ساده شده کوئل ابرسانا ۲۱۸
- شکل ۲-۱۵: پارامترهای خازنی در کوئل ۲۱۹
- شکل ۲-۱۶: نمایش کوئل با روش LYLE'S (برای B□C) ۲۲۱
- شکل ۲-۱۷: منحنی تغییرات انرژی کوئل SMES با تغییر تعداد پنکیک دابل ۲۲۲
- شکل ۲-۱۸: منحنی تغییرات انرژی با قطر خارجی کوئل SMES ۲۲۲
- شکل ۲-۱۹: منحنی تغییرات انرژی کوئل بر حسب تعداد دوره‌های یک پنکیک ۲۲۳
- شکل ۲-۲۰: یک نمونه کوئل ابرسانای سیستم ذخیره‌ساز انرژی مغناطیسی [۷۴] ۲۲۳
- شکل ۲-۲۱: بخشی از مدل گسترده کوئل چنبره‌ای گسسته ۲۲۶
- شکل ۲-۲۲: الف- مدل یک پنکیک منفرد معادل، ب- مدل کوئل چنبره‌ای گسسته با N پنکیک منفرد معادل ۲۲۷
- شکل ۲-۲۳: واحد SMES با کانورتر پل ۶ پالس کنترل شده تریستوری AC/DC ۲۳۰
- شکل ۲-۲۴: ساختار پایه سیستم SMES مبتنی بر VSC ۲۳۱
- شکل ۲-۲۵: سیستم کنترل VSC ۲۳۲

- شکل ۲-۲۶: سیستم SMES مبتنی بر CSC..... ۲۳۳
- شکل ۲-۲۷: بلوک دیاگرام الگوریتم کنترل جریان DC..... ۲۳۳
- شکل ۲-۲۸: سطح مقطع کرایوستات با کوئل HTS و توزیع میدان مغناطیسی القایی..... ۲۳۵
- شکل ۲-۲۹: چگالی میدان مغناطیسی H در طول محور OX..... ۲۳۶
- شکل ۲-۳۰: چگالی میدان مغناطیسی توزیع شده برای جریان عملکردی ۲۶۴ آمپر به صورت تابعی از فاصله از مرکز در طول محور کوئل..... ۲۳۶
- شکل ۲-۳۱: نحوه قرارگیری عناصر محافظ - نمای مقطعی الکترومغناطیس در کرایوستات..... ۲۳۷
- شکل ۲-۳۲: مقادیر القای مغناطیسی B برای ساختارهای محافظ انتخاب شده..... ۲۳۹
- شکل ۲-۳۳: توزیع القای مغناطیسی B در سیستم با جریان ۲۶۴ آمپر - A) بدون عناصر محافظ B) با محافظ لوله‌ای به منظور محدود کردن میدان..... ۲۳۹
- شکل ۲-۳۴: چگالی میدان مغناطیسی H برای ساختار محافظ لوله ای برای دو ضخامت مختلف محافظ در جریان ۲۶۴ آمپر..... ۲۴۰
- شکل ۲-۳۵: چگالی میدان مغناطیسی H برای ساختار با دو دیسک فرومغناطیس..... ۲۴۰
- شکل ۲-۳۶: مقدار انرژی برای ساختارهای محافظ انتخاب شده..... ۲۴۱
- شکل ۲-۳۷: ساختار با دیسک‌های فرومغناطیس در جریان ۲۶۴ آمپر..... ۲۴۲
- شکل ۲-۳۸: ساختار با دیسک‌های فرومغناطیسی که برای افزایش انرژی مناسب است - توزیع مغناطیس القایی B در سیستم A) بدون عناصر محافظ B) با محافظ دیسکی..... ۲۴۲
- شکل ۲-۳۹: درصد تغییرات در مقدار انرژی ذخیره شده E برای ساختار با دیسک‌های فرومغناطیسی..... ۲۴۲
- شکل ۲-۴۰: القای مغناطیسی B برای ساختار با دیسک‌های فرومغناطیس برای ضخامت‌های مختلف دیسک به صورت تابعی از فاصله از مرکز سیم‌پیچ L و جریان ۲۶۴ آمپر..... ۲۴۳

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱: ظرفیت‌های مواد الکتروود کربنی و الکترولیت‌ها در دمای اتاق [۲].....	۲۴
جدول ۲-۱: حلال‌های الکترولیت و پنجره‌های پتانسیل آنها برای سوپرکازن‌ها.....	۳۰
جدول ۳-۱: ظرفیت‌های ویژه و دیفرانسیلی برای مواد کربن متخلخل.....	۳۴
جدول ۴-۱: مشخصات سلول MAXWELL K2.....	۳۷
جدول ۵-۱: چگالی توان و انرژی ویژه بدست آمده با استفاده از الکترودها، الکترولیت‌ها و حلال‌ها.....	۵۰
جدول ۶-۱: عملکرد خازنی برخی از نمونه‌های مواد ظرفیت شبه‌خازنی.....	۶۱
جدول ۷-۱: مقایسه نتایج تجربی برای زوج‌های ردوکس NiO.....	۷۶
جدول ۸-۱: مشخصات الکتروشیمیایی شبه‌خازن‌های متقارن و نامتقارن مبتنی بر مواد فعال مختلف [۲].....	۸۸
جدول ۹-۱: پودرهای مختلف کربن فعال تولید شده از طریق روش‌های مختلف و عملکرد آنها در حلال آلی [۲].....	۱۰۲
جدول ۱۰-۱: عملکرد الکترودهای کامپوزیت اکسید فلزات واسطه با استفاده از الکترولیت K2SO4 ارزیابی شده با CV [۳۹].....	۱۲۰
جدول ۱۱-۱: مشخصات الکتروشیمیایی EC‌های متقارن و نامتقارن بر اساس مواد کربنی مختلف [۵۰].....	۱۲۸
جدول ۱۲-۱: منابع یون در دسترس برای الکترولیت‌های آلی و غیر آلی.....	۱۳۰
جدول ۱۳-۱: مشخصات پایه برای حلال‌های آبی و آلی در دسترس برای سوپرکازن‌ها.....	۱۳۰
جدول ۱۴-۱: مقاومت الکترولیت و ولتاژ محلول‌های الکترولیت مختلف در دمای اتاق.....	۱۳۱
جدول ۱۵-۱: ظرفیت و مقاومت با تغییرات در آند و کاتد-کربن A (قطر متوسط ۱,۲ نانومتر) و کربن B (قطر متوسط ۱,۶ نانومتر).....	۱۳۳
جدول ۱۶-۱: لیست مایعات یونی و پارامترهای آنها.....	۱۳۶
جدول ۱۷-۱: مقایسه بین روش‌های ترکیب مواد در الکتروود [۵۸].....	۱۵۱
جدول ۱۸-۱: پارامترهای شبیه‌سازی شده بر اساس داده‌های شکل ۱-۱۰۱ برای تغییر محتوای کربن رسانا (C45) در لایه الکتروود [۲].....	۱۹۳
جدول ۱-۲: مقدار انرژی و القای مغناطیسی کویل سلونوئیدی به عنوان توابع جریان عملکردی I (نتایج محاسبات).....	۲۱۰
جدول ۲-۲: مقادیر انرژی و القای مغناطیسی برای ساختارهای سلونوئید و چنبره‌ای.....	۲۱۲
جدول ۳-۲: مقایسه تکنولوژی‌های SMES.....	۲۳۴
جدول ۴-۲: مقادیر القای مغناطیسی و انرژی به دست آمده از محاسبات عددی برای ۶ ساختار در نظر گرفته با عناصر فرومغناطیسی [۷۱].....	۲۳۸

مقدمه

طراحی، نصب و بهره‌برداری از سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی بخصوص در حالی که انرژی بازیافتی از منبع ذخیره‌سازی به صورت الکتریسیته باشد اهمیت قابل توجهی پیدا نموده است. تامین خدمات جانبی (همچون کنترل فرکانس)، غلبه بر محدودیت‌های حرارتی (ناکافی بودن منابع) و تجمیع منابع انرژی‌های تجدیدپذیر در کنار عملکردهایی همچون افزایش راندمان، ایجاد امنیت و بالا بردن کیفیت توان که همگی از مشخصات شبکه‌های هوشمند برق و انرژی بشمار می‌روند بر اهمیت فوق‌الذکر افزوده است. از این رو می‌توان گفت که یکی از مسائل مهم در حوزه انرژی در حال و آینده، بکارگیری سامانه‌های ذخیره‌سازی انرژی با قابلیت بازیافت انرژی الکتریکی خواهد بود.

سوپرکازن‌ها و کوپل‌های مغناطیسی ابررسانا از جمله سامانه‌های ذخیره‌سازی انرژی با قابلیت بازیافت انرژی الکتریکی هستند که انرژی ذخیره شده در آنها نیز به صورت الکتریکی می‌باشد و از این حیث اهمیت و کاربرد بیشتری در مقایسه با سایر سامانه‌های ذخیره‌سازی انرژی دارند. سوپرکازن‌ها در مواردی که نیاز به سیکل‌های شارژ و دشارژ سریع همچون سیستم ترمز ماشین‌ها، قطارها و آسانسورها (این سیستم‌ها خاصیت بازیابی و تولید مجدد انرژی را دارند) دستگاه‌های پزشکی یا نظامی، لیزر و مایکروویو، منابع تغذیه، سیستم‌های امنیتی و اطلاعاتی، مدارهای راه‌انداز LEDهای توان بالا، توربین‌های بادی، شبکه‌های برق‌رسانی (به منظور پایداری شبکه)، منابع تغذیه وقفه‌ناپذیر کامپیوترهای حساس، درهای برقی و تثبیت‌کننده‌های ولتاژ مورد استفاده قرار می‌گیرند. کوپل‌های مغناطیسی ابررسانا نیز در ادوات FACTS یا همان سیستم‌های انتقال AC انعطاف‌پذیر، لانچرهای الکترومغناطیسی، تراز نمودن بار و تولید در شبکه‌های قدرت، منابع تغذیه بدون وقفه یا همان UPSها، بریکرها در خطوط قدرت و رزرو چرخان در شبکه برق کاربرد دارند.

نظر به آنچه که گفته شد استفاده از ذخیره‌سازهای الکتریکی در جهان رو به افزایش است. پیش‌بینی‌ها نشان می‌دهد که سوپرکازن‌ها و کوپل‌های مغناطیسی ابررسانا در آینده با توسعه و پیشرفت قابل توجهی همراه شده و نقش بسیار مهمی در شبکه‌های هوشمند انرژی خواهند داشت. با فراگیر شدن استفاده از تجهیزات فوق، این تجهیزات در ایران نیز به زودی مورد استفاده قرار خواهند گرفت. در کنار پژوهش‌ها و فعالیت‌های تحقیقاتی همه‌جانبه، بدیهی است یکی از اقدامات مورد نیاز برای آماده‌سازی شرایط لازم جهت استفاده بهینه و گسترده از ذخیره‌سازهای مذکور، تدوین راهنمای فنی طراحی، ساخت و بکارگیری این سیستم‌هاست. با عنایت به این مسئله تهیه و تدوین راهنمای ذخیره‌سازهای الکتریکی مد نظر قرار گرفته و به آن پرداخته شده است. ضابطه پیش‌رو به مباحث مذکور در قالب دو فصل می‌پردازد.

فصل ۱

اصول طراحی، ساخت و بکارگیری

سوپر خازن‌ها

مقدمه

سوپرکازن‌ها یا ابرکازن یا فراکازن‌ها یا خازنهای طلایی یک تکنولوژی جدید برای ذخیره‌سازی انرژی به حساب می‌آیند. سوپرکازن‌ها از لحاظ ساختاری به باتریها شبیه هستند و هر سوپرکازن از دو الکتروود غوطه‌ور در محلول الکترولیت تشکیل شده است. همچنین یک دی‌الکترونیک متخلخل به عنوان جداکننده بین دو الکتروود قرار گرفته است. سوپرکازن‌ها بر اساس مکانیسم ذخیره‌سازی انرژی به دو گروه اصلی خازن‌های دو لایه الکترواستاتیک و شبه‌کازن‌ها تقسیم می‌شوند. دسته سوم با نام خازنهای هیبریدی از ترکیب دو گروه قبلی بدست می‌آیند. در این فصل از ضابطه اصول عملکردی سوپرکازن‌ها، اجزاء و مواد لازم برای آنها، طراحی، ساخت و همچنین بهره‌برداری از آنها و در نهایت تستها و آزمایشات مربوط به این ذخیره‌سازها بررسی می‌شوند.

۱-۱- اصول عملکردی

بر اساس درک فرایندهای فیزیکی که در سوپرکازن‌ها به عنوان تجهیزات ذخیره انرژی اتفاق می‌افتد، توسعه آنها امکان‌پذیر می‌شود. این بخش، اصول علمی مرتبط با ذخیره‌سازهای مذکور را شامل می‌شود.

۱-۱-۱- اصول علمی پایه مرتبط با سوپرکازن‌ها

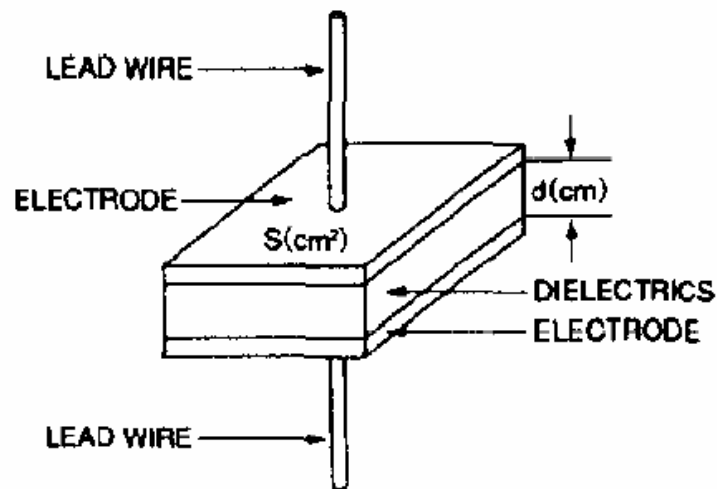
سوپرکازن‌ها بر اساس اصولی شبیه به خازن‌های معمولی کار می‌کنند، بنابراین بررسی اجمالی عملکرد خازن معمولی مفید می‌باشد. توپولوژی خازن معمولی در شکل ۱-۱ فراهم شده است.

یک خازن معمولی انرژی را به صورت بار الکتریکی ذخیره می‌کند و از دو ماده رسانا که توسط یک دی‌الکترونیک از هم جدا شده‌اند، تشکیل می‌شود. هنگامی که یک پتانسیل الکتریکی به رسانا اعمال می‌شود، الکترون‌ها شروع به گردش می‌کنند و بار در هر رسانا تجمع می‌یابد. هنگامی که پتانسیل از بین برود، صفحات رسانا، شارژ شده باقی می‌مانند تا دوباره در تماس قرار گیرند، در این حالت انرژی دشارژ می‌شود. مقدار بار قابل ذخیره شده به ظرفیت خازن و مقدار پتانسیل اعمالی بستگی دارد. روابط (۱-۱) و (۲-۱) برای خازن‌های معمولی کاربرد دارند.

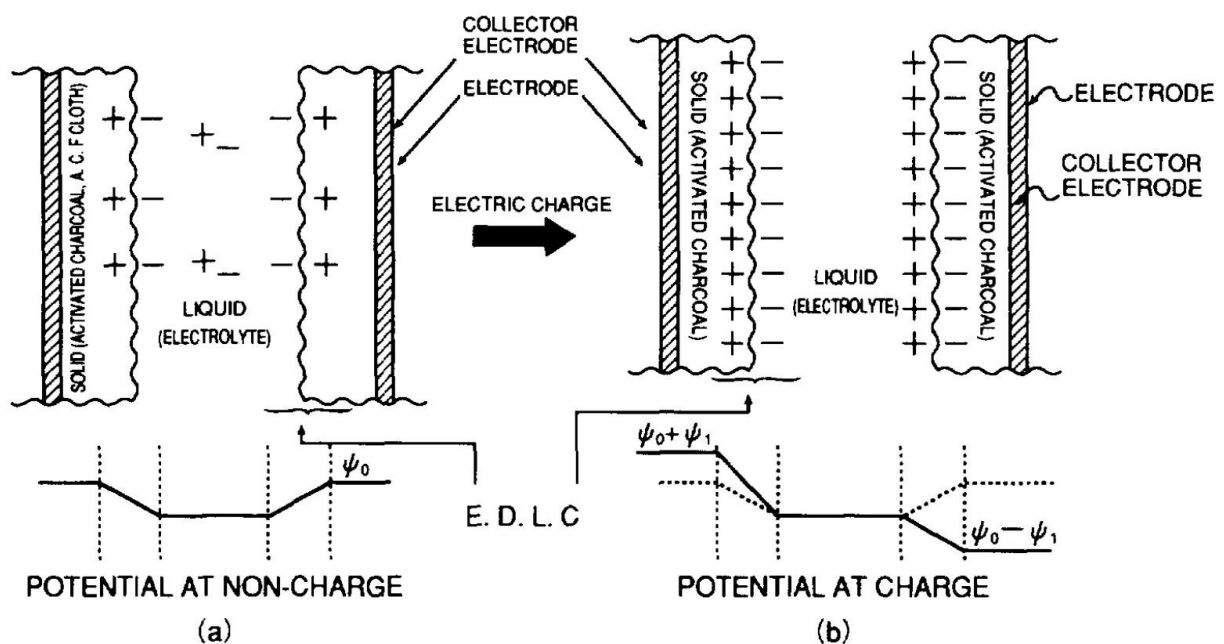
$$C = \frac{Q}{V} = \epsilon \frac{A}{d} \quad 1-1$$

$$U = \frac{1}{2} CV^2 = \frac{1}{2} QV \quad 2-1$$

در روابط فوق C ظرفیت خازن به فاراد، Q بار خازن به کلمب، V پتانسیل الکتریکی با واحد ولت، ϵ ثابت دی‌الکترونیک، A سطح رسانا، d ضخامت دی‌الکترونیک و U انرژی ذخیره شده است [۱].



شکل ۱-۱: توپولوژی خازن معمولی [۱]



شکل ۲-۱: مکانیزم ذخیره بار EDLC

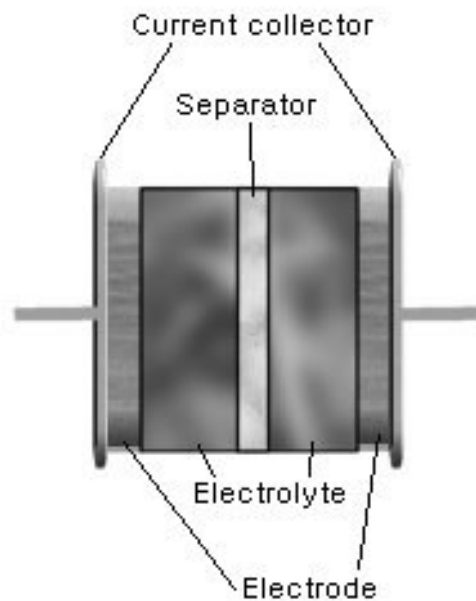
خازن‌های دو لایه الکترواستاتیک^۱ (EDLC)، بار الکتریکی را به روشی مشابه ذخیره می‌کنند. اما بار روی دو رسانا که توسط دی‌الکتریک از هم جدا شده‌اند، جمع نمی‌شود و در واسط بین سطح رسانا و محلول الکترولیت تجمع می‌یابد (شکل ۲-۱). بار جمع شده یک دو لایه الکتریکی تشکیل می‌دهد که جداساز هر لایه حدود چند آنگستروم است. ظرفیت این خازن را می‌توان از مدل دو لایه هلمهولتز (ارائه شده در سال ۱۸۵۳) که در آن دو لایه متشکل از دو تک لایه از بار

^۱ Electrostatic double-layer capacitor

است، تخمین زد. یک لایه روی الکتروود شارژ شده، شکل می‌گیرد و لایه دیگر از یون‌های موجود در الکتروولیت تشکیل شده است. ظرفیت ویژه دو لایه از رابطه (۳-۱) بدست می‌آید [۱].

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon}{4\pi\delta} \quad ۳-۱$$

که در آن C ، ظرفیت خازن، A ، مساحت الکتروود، δ ، مقدار متوسط ثابت دی‌الکتریک بین دو لایه و ϵ ، فاصله بین دو لایه (فاصله از سطح الکتروود تا مرکز لایه یونی) است. این تقریب، برای محلول‌های الکتروولیتی غلیظ تقریباً صحیح است. سوپرکازن‌ها شامل دو الکتروود به منظور اعمال پتانسیل در سراسر سلول هستند. برای جلوگیری از تماس الکتروولیتی، جداساز یونی نفوذپذیر بین الکتروودها قرار داده می‌شود که اجازه عبور یون‌ها از الکتروولیت را می‌دهد (شکل ۳-۱). الکتروودها از مواد با سطح موثر بالا همچون کربن متخلخل و آبروژل‌های کربن به منظور حداکثر نمودن مساحت موثر الکتروودها ساخته می‌شوند. در EDLC، به دلیل مساحت زیاد سطح واسط الکتروود و الکتروولیت و یک لایه جداساز بار کوچک با ابعاد اتمی، چگالی انرژی بالا قابل دستیابی است.



شکل ۳-۱: شماتیک ساختار یک EDLC

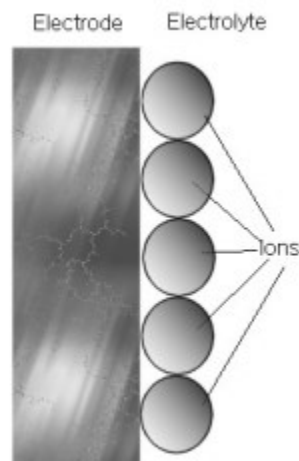
علاوه بر خازنی که از جداسازی بار در دو لایه به وجود می‌آید، می‌توان از واکنش‌هایی که ممکن است روی سطح الکتروود رخ دهد، به توان خازن کمک کرد. بار مورد نیاز برای تسهیل این واکنش‌ها به پتانسیل بستگی دارد و نتیجه آن یک شبه‌خازن فارادیک است. با توجه به تفاوت بین خازن‌های دو لایه الکترواستاتیک و شبه‌خازن‌ها، این دو موضوع به صورت جداگانه مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۱-۲-۱- خازن دو لایه الکترواستاتیک

درک فرایندهای الکتریکی که در مرز بین یک هادی جامد و یک الکترولیت اتفاق می‌افتد به تدریج ممکن شده و طی سالیان متمادی، مدل‌های مختلفی برای توضیح پدیده‌های مشاهده شده، ارائه شده است.

۱-۲-۱-۱- دو لایه هلمهولتز^۱

هنگامی که هلمهولتز برای اولین بار عبارت "دو لایه" را در سال ۱۸۵۳ مطرح نمود، او دو لایه شارژ در واسط بین دو فلز متفاوت را پیش‌بینی نمود. بعدها در سال ۱۸۷۹، او این واسط فلز/فلز را با یک واسط محلول آبی/فلز مقایسه کرد. در این مدل، واسط از یک لایه الکترون در سطح الکتروود و یک لایه یون در الکترولیت تشکیل شده است (شکل ۴-۱). ظرفیت در این مدل از ظرفیت دیفرانسیلی که در رابطه (۴-۱) تعریف شده است، بدست می‌آید [۱].



شکل ۴-۱: مدل دو لایه هلمهولتز

$$C = \frac{\partial \sigma}{\partial E} \quad ۴-۱$$

در رابطه (۴-۱) σ چگالی شارژ و E پتانسیل الکتریکی است. بر اساس مدل هلمهولتز خازن دیفرانسیلی به صورت رابطه (۵-۱) تعریف می‌شود.

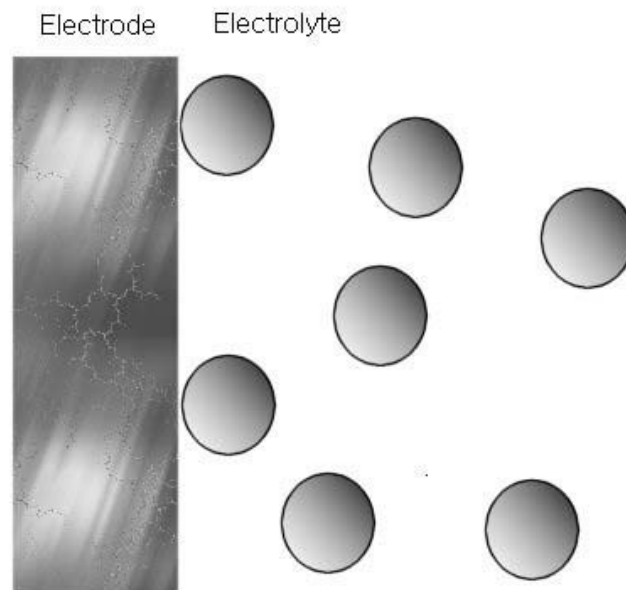
$$C_1 = \frac{\varepsilon}{4\pi\delta} \quad ۵-۱$$

که در آن C_1 ، خازن دیفرانسیلی پیش‌بینی شده با مدل هلمهولتز و یک مقدار ثابت است که تنها به ثابت دی‌الکتریک و جداساز لایه بار وابسته است.

^۱ Helmholtz's Double Layer

۱-۱-۲-۲- مدل گوی- چاپمن^۱

در اوایل دهه ۱۹۰۰، گوی ملاحظاتی را مطرح نمود که مقدار خازن ثابت نیست و به پتانسیل اعمال شده و غلظت یونی بستگی دارد. برای شرح این رفتار گوی ادعا کرد که حرکت حرارتی به جای تشکیل فضای بار پخش شده، یون‌ها را روی سطح الکتروود جمع می‌کند. گوی به منظور فرمولی کردن این مدل از رابطه پواسون برای ایجاد ارتباط بین پتانسیل و چگالی شارژ و از رابطه بولتزمن برای تعیین توزیع یون‌ها استفاده نمود. بنابراین یون به عنوان نقطه بار بدون حجم در نظر گرفته شد. نظریه گوی منجر به یک خازن دیفرانسیلی با رابطه (۶-۱) شد [۱].



شکل ۱-۵: مدل پخش گوی-چاپمن

$$C_G = \frac{\varepsilon K}{4\pi} \cosh \frac{z}{2} \quad ۶-۱$$

که در آن z ، ظرفیت یون‌ها و K معکوس طول دبی (بدست آمده از رابطه دبی- هوکل^۲) مطابق رابطه (۷-۱) است.

$$k = \sqrt{\frac{8\pi n e^2 z^2}{\varepsilon k T}} \quad ۷-۱$$

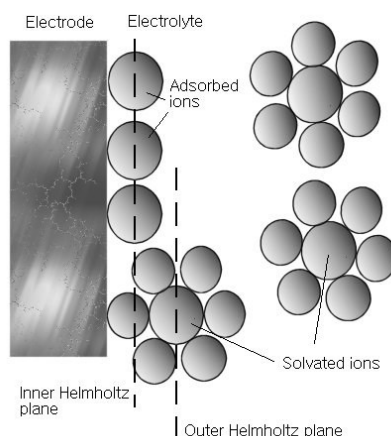
در رابطه (۷-۱)، n ، تعداد یون‌ها در هر سانتیمتر مکعب، T ، دمای مطلق و k ، ثابت بولتزمن است. بنابراین ظرفیت C_G که ناشی از توزیع بار پراکنده است، دیگر ثابت نیست.

^۱ Gouy-Chapman Model

^۲ Debye-Huckel

۱-۲-۳- مدل استرن و گراهام^۱

در سال ۱۹۲۴، استرن با ارائه لایه فشرده به عنوان لایه پخش گوی، مدل گوی-چاپمن را تغییر داد. لایه فشرده استرن متشکل از یون‌های جذب شده خاص بود. گراهام لایه استرن را به دو ناحیه تقسیم کرد. وی نزدیک‌ترین لایه یون‌های پخش شده به سطح الکتروود را سطح هلمهولتز خارجی و لایه یون‌های جذب شده سطح الکتروود را سطح هلمهولتز داخلی نامید (شکل ۱-۶) [۱].



شکل ۱-۶: مدل استرن-گراهام

گراهام ظرفیت لایه استرن، C_1 (رابطه ۱-۵) و ظرفیت لایه پخش C_G (رابطه ۱-۶) را با هم ترکیب نمود و حداکثر مقدار ظرفیت را با رابطه (۱-۸) بیان نمود.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_G} \quad ۸-۱$$

اگر جذب خاص یون‌ها اتفاق بیفتد، رابطه (۱-۸) نامعتبر است، در این صورت ظرفیت خازن از رابطه (۱-۹) محاسبه می‌شود.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_G} \left(1 + \frac{\partial \sigma_A}{\partial \sigma} \right) \quad ۹-۱$$

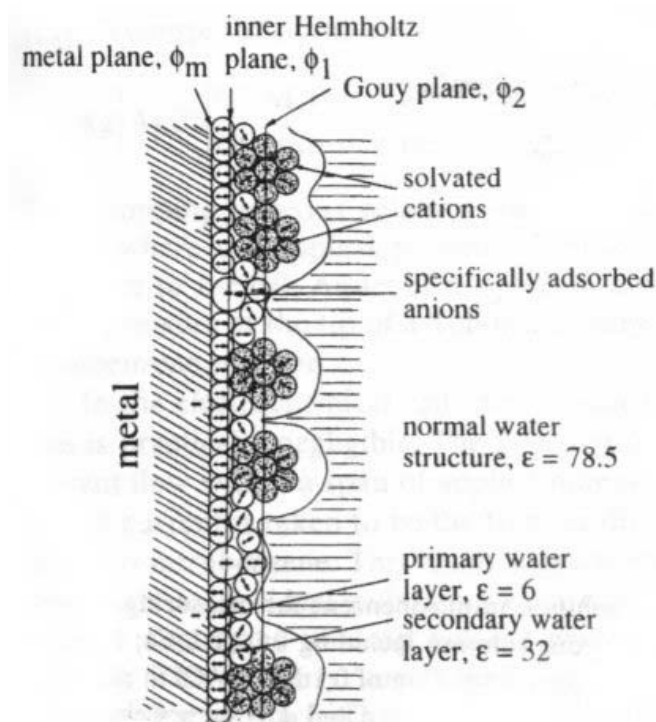
که در آن σ ، چگالی شارژ الکتروود و σ_A ، شارژ سطح یون‌های جذب شده است.

۱-۲-۴- مدل کنونی

در سال ۱۹۶۳ باکریس^۱، دواناتان^۲ و مولر^۳ مدلی را که شامل عملکرد حلال بود، ارائه نمودند. آنها پیشنهاد دادند که یک لایه آب در لایه داخلی هلمهولتز در سطح الکتروود وجود دارد. قطرات این مولکول‌ها به دلیل بار الکتروود، دارای تراز

^۱ Stern and Grahame

ثابت هستند. برخی از مولکول‌های آب با یون‌های خاص جذب شده جابجا می‌شوند. لایه‌های دیگر آب نیز از لایه اول پیروی می‌کنند، اما قطره‌های موجود در این لایه‌ها به اندازه لایه اول ثابت نخواهند بود (شکل ۷-۱).



شکل ۷-۱: شماتیک مدل دو لایه کنونی شامل لایه‌های حلال

۱-۱-۳- شبه‌خازن‌ها

شبه‌خازن ناشی از واکنش‌های فارادیک برگشت‌پذیر است که در الکتروود رخ می‌دهد و با عنوان ظرفیت "شبه" برای تمایز آن از خازن دولایه الکترواستاتیک شناخته می‌شود. انتقال باری که در این واکنش‌ها اتفاق می‌افتد به ولتاژ بستگی دارد، بنابراین پدیده خازنی رخ می‌دهد. در ارتباط با شبه‌خازن دو نوع واکنش وجود دارد. در این واکنش‌ها که در ادامه بررسی می‌شوند انتقال بار وابسته به ولتاژ است.

۱-۱-۳-۱- واکنش ردوکس^۴

در یک واکنش ردوکس ($ox + ze^- \leftrightarrow red$) که شامل اکسیدانت^۱، ox و ردوکتانت^۲، red است، پتانسیل E ، با رابطه Nernst به صورت ذیل محاسبه می‌شود.

^۱ Bockris

^۲ Devanathan

^۳ Muller

^۴ Redox

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\mathcal{R}}{1 - \mathcal{R}} \quad ۱۰-۱$$

E^0 پتانسیل استاندارد، R ، ثابت گاز، T ، دمای مطلق، F ثابت فارادی و \mathcal{R} به صورت $\frac{[ox]}{([ox] + [red])}$ (براکت‌های مربعی غلظت گونه‌ها را نشان می‌دهند) می‌باشد. مقدار بار q (که از ضرب zF بدست می‌آید)، تابعی از پتانسیل E است. مشتق معادله (۱۰-۱)، یک رابطه شبه‌خازن ایجاد می‌کند.

۱-۱-۳-۲- جذب یون‌ها

ترسیب یون‌ها برای تشکیل تک لایه روی بستر الکتروود یک فرایند برگشت‌پذیر است که منجر به انتقال بار فارادیک می‌شود و از این‌رو منجر به افزایش ظرفیت شبه‌خازنی مشابه روشی که در واکنش‌های ردوکس نشان داده شده است، می‌گردد.

فرایند جذب یا دفع می‌تواند به صورت رابطه (۱۱-۱) نوشته شود.



A گونه‌های یونی، S بستر، c غلظت یون‌های ترسیب شده، $1 - \theta_A$ سطح آزاد کوچک برای جذب در یک پوشش (θ_A) و V پتانسیل الکتروود است.

اگر فرض شود که مکان‌ها به صورت تصادفی در یک ساختار نمونه ثابت قرار گیرند، می‌توان معادله پوشش را از معادله جذب لانگمویر^۳ تعیین نمود و رابطه (۱۱-۱) به صورت رابطه (۱۲-۱) می‌شود.

$$\frac{\theta_A}{1 - \theta_A} = Kc \exp\left(\frac{-VF}{RT}\right) \quad ۱۲-۱$$

در رابطه (۱۲-۱) K ، ثابت موازنه الکتروشیمیایی است. تغییر در پوشش $d\theta$ به صورت مستقیم با تغییرات بار (dq) بیان شده در رابطه (۱۳-۱) متناسب است.

$$dq = q_1 d\theta \quad ۱۳-۱$$

که q_1 مقدار بار مورد نیاز برای تشکیل یا پراکندگی یک تک لایه کامل است. از آنجایی که θ تابعی از V است، مشتق رابطه (۱۲-۱)، رابطه ظرفیت شبه‌خازنی (۱۴-۱) را نتیجه می‌دهد [۱].

^۱ Oxidant

^۲ Reductant

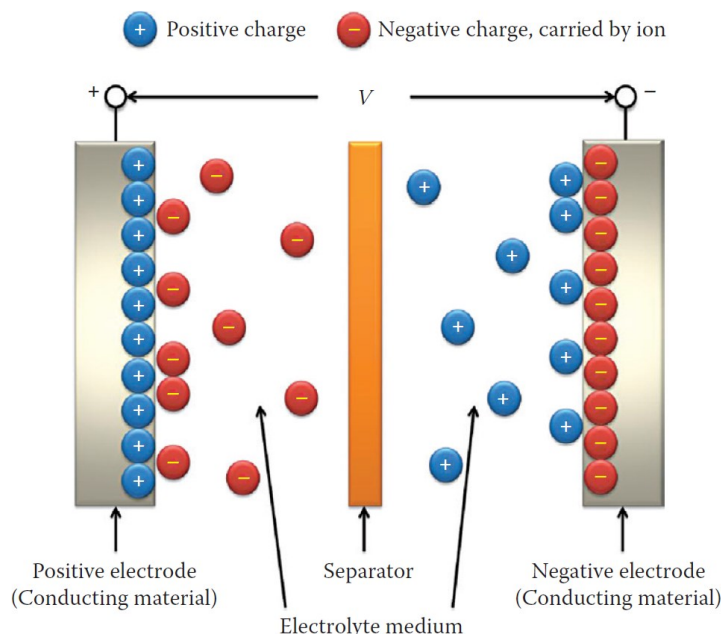
^۳ Longmuir

$$C_0 = \frac{q_1 F}{RT} \frac{Kc \pm \exp\left(\frac{-VF}{RT}\right)}{\left(1 + Kc \pm \exp\left(\frac{-VF}{RT}\right)\right)^2} \quad ۱۴-۱$$

۱-۲- اصول، مفاهیم و معادلات خازن‌های دو لایه الکترواستاتیک

خازن‌های دولایه الکترواستاتیک به صورت کلی شامل دو الکتروود و الکترولیت بین آنها هستند. الکترولیت می‌تواند جامد یا مایع باشد. الکترولیت‌های حالت جامد دو عملکرد را ارائه می‌دهند، آنها یون‌ها را هدایت می‌کنند و الکتروود مثبت را از الکتروود منفی جدا می‌کنند. برای الکترولیت‌های حالت مایع همچون محلول‌های الکترولیت، یک ورق جداکننده متخلخل به یون‌ها اجازه عبور می‌دهد و یک جریان رسانا ایجاد می‌کند. ساختار یک خازن دولایه الکترواستاتیک بسیار شبیه به یک سلول الکتروشیمیایی است اما هیچ انتقال الکترونی در واسط انجام نمی‌شود.

شکل ۱-۸، یک سوپرکازن دو لایه الکترواستاتیک نمونه را نشان می‌دهد. در الکتروود مثبت به علت تجمع بارهای مثبت به دلیل نیروی کلمب، تعداد برابر بارهای منفی در اطراف الکتروود و در سمت الکترولیت جذب می‌شوند. با این حال، به دلیل نوسان گرما در الکترولیت، بارهای حمل شده توسط یون‌ها دارای توزیع پراکندگی هستند که منجر به تجمع بار منفی در ناحیه الکترولیت و در نزدیکی الکتروود می‌شود. تعادل بار بین الکتروود و الکترولیت یک دو لایه الکتریکی را بوجود می‌آورد. برای حفظ خنثی بودن الکتریکی سیستم، تعداد مساوی از بارهای منفی در الکتروود منفی و تعداد مساوی بار مثبت در الکترولیت مجاور آن جمع می‌شوند و یک دو لایه دیگر را تشکیل می‌دهند. بنابراین یک خازن دو لایه الکترواستاتیک کامل دارای دو لایه الکتریکی، یکی در واسط الکترولیت- الکتروود مثبت و دیگری در واسط الکترولیت - الکتروود منفی است. این دو لایه قلب خازن را تشکیل می‌دهند و عملکرد آن را تعیین می‌کنند [۲].



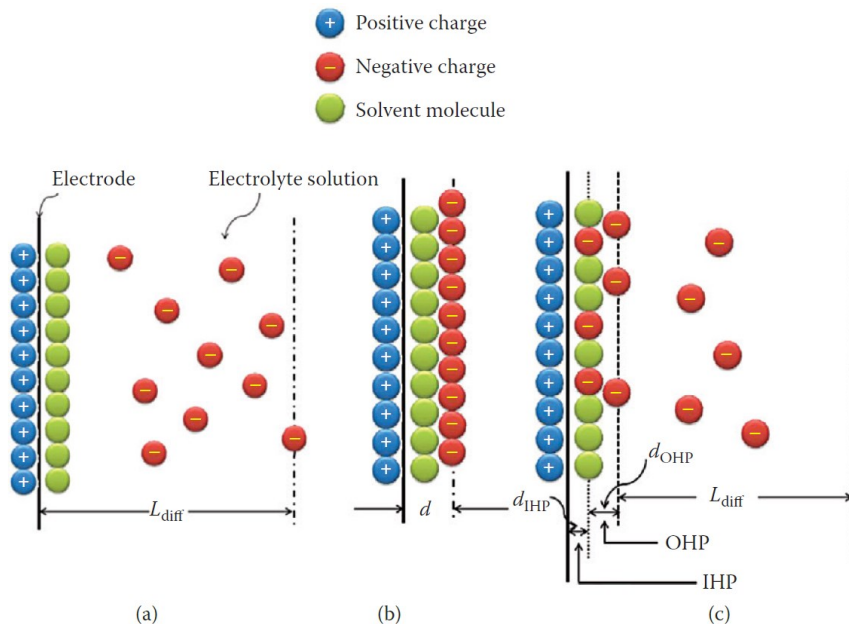
شکل ۸-۱: شماتیک توزیع بارهای الکتریکی در یک سوپرکازن دو لایه الکترواستاتیک نمونه

۱-۲-۱- واسط الکترولیت و الکتروود و ظرفیت آنها

۱-۱-۲-۱- دو لایه الکتریکی در واسط الکتروود و محلول الکترولیت

مدل‌های دو لایه الکتریکی در واسط الکتروود و محلول الکترولیت ابتدا با استفاده از محلول‌های آبی تهیه می‌شدند. مدل‌های بعدی به هر دو محلول الکترولیت غیرآبی و مایعات یونی با برخی تغییرات توسعه یافتند. بنابراین دو لایه الکتریکی که در اینجا مورد بحث قرار می‌گیرد، برای هر سه محلول الکترولیت کاربرد دارد. همان‌طور که در شکل ۹-۱ نشان داده شده است، بار مثبت (بار منفی) ایجاد شده در طول واسط الکتروود و محلول الکترولیت، با تجمع بار مخالف یون‌های محلول متضاد در نزدیکی سطح الکتروود از طریق نیروی کلمب ایجاد می‌شود و دو لایه الکتریکی را تشکیل می‌دهد. با توجه به نوسانات حرارتی در محلول، یون‌های منفی خالص با غلظت بالاتر در نزدیکی سطح الکتروود و با غلظت کمتر در محلول پراکنده می‌شوند.

لایه پراکنده به همراه بار مثبت الکتروود را دو لایه پخش یا لایه پخش می‌نامند. این لایه پخش، لایه یا مدل بار نقطه‌ای گوی یا مدل گوی-چاپمن نامیده می‌شود. ضخامت لایه پخش به دما، غلظت الکترولیت، تعداد بار حمل شده توسط یون‌ها و ثابت دی‌الکتریک محلول الکترولیت بستگی دارد.



شکل ۹-۱: مدل دو لایه الکتریکی در واسط الکتروود و محلول الکترولیت (a) لایه پخش مدل گوی-چاپمن. (b) مدل یا لایه هلمهولتز (که d ضخامت دو لایه را نشان می‌دهد). (c) لایه یا مدل استرن-گراهام **OHP** و **IHP** به ترتیب لایه خارجی و داخلی هلمهولتز هستند.)

به طور کلی، هر چه دما بیشتر باشد، لایه پخش ضخیم‌تر است. هر چه غلظت الکترولیت، تعداد بار حمل شده توسط یون‌ها و ثابت دی‌الکتریک بیشتر باشند، لایه پخش نازک‌تر است. اما اگر دما کم باشد و غلظت الکترولیت، تعداد بار حمل شده توسط یون و ثابت دی‌الکتریک محلول الکترولیت زیاد باشند، لایه پخش نازک می‌شود و یک آرایه‌ای از یون‌های منفی در نزدیک سطح الکتروود با فاصله‌ای به اندازه حلال (همچون آب در محلول آبی) تشکیل می‌شود. که این لایه نازک منجر به یک دو لایه الکتریکی فشرده به نام لایه هلمهولتز می‌گردد (بخش b شکل ۱-۹). در واقعیت این دو لایه همان‌طور که در بخش c، شکل ۱-۹ نشان داده شده است، وجود دارد و مدل استرن-گراهام را تشکیل می‌دهند. برای مراقبت از جذب خاص یون‌ها بر روی سطح الکتروود، لایه هلمهولتز را نیز می‌توان به دو لایه داخلی و خارجی تقسیم نمود [۲].

در الکتروشیمی، افت پتانسیل دو لایه $(\Delta\phi_{M/S})$ به صورت اختلاف بین پتانسیل داخلی یک نقطه از الکتروود فلزی (ϕ_M) و پتانسیل داخلی نقطه انتهایی لایه پخش در محلول الکترولیت (ϕ_S) بیان می‌شود. به این اختلاف، اختلاف پتانسیل مطلق گفته می‌شود [۲].

علاوه بر اختلاف پتانسیل مطلق، اختلاف پتانسیل خارجی $(\Delta\psi_{M/S})$ نیز قابل تعریف است. این پارامتر به صورت $(\Delta\psi)$ در شکل ۱-۱۰ نشان داده شده است. اختلاف پتانسیل خارجی، پتانسیل ولتا نیز (اختلاف پتانسیل ولتا، اختلاف پتانسیل تماس) نامیده می‌شود و نشان دهنده اختلاف پتانسیل بین یک نقطه نزدیک به سطح خارجی الکتروود و نقطه انتهایی لایه پخش در محلول است. رابطه بین پتانسیل‌های خارجی و داخلی به صورت زیر است:

$$\square = \psi + \chi \quad ۱۵-۱$$

در رابطه (۱۵-۱)، \square پتانسیل داخلی و χ پتانسیل سطح است که با اثرات برد کوتاه یون‌های جذب شده و مولکول‌های جهت‌دار آب تعیین می‌شود. به طور کلی پتانسیل خارجی را می‌توان به صورت مستقیم اندازه‌گیری نمود ولی پتانسیل سطحی را نمی‌توان به صورت مستقیم اندازه‌گیری کرد. بنابراین، افت پتانسیل داخلی، قابل اندازه‌گیری با آزمایش نیست. با توجه به توزیع ولتاژ در دو لایه، می‌توان افت پتانسیل دو لایه را به صورت $\Delta\phi_{M/S}$ یا $\Delta\psi_{M/S}$ نشان داد (شکل ۱-۱۰). اگر دو لایه به چند بخش (شکل ۱-۱۱) جدا شوند، مطابق رابطه (۱۵-۱)، افت پتانسیل کلی دو لایه در شکل ۱-۱۱ را می‌توان به صورت رابطه (۱۶-۱) نوشت [۲].

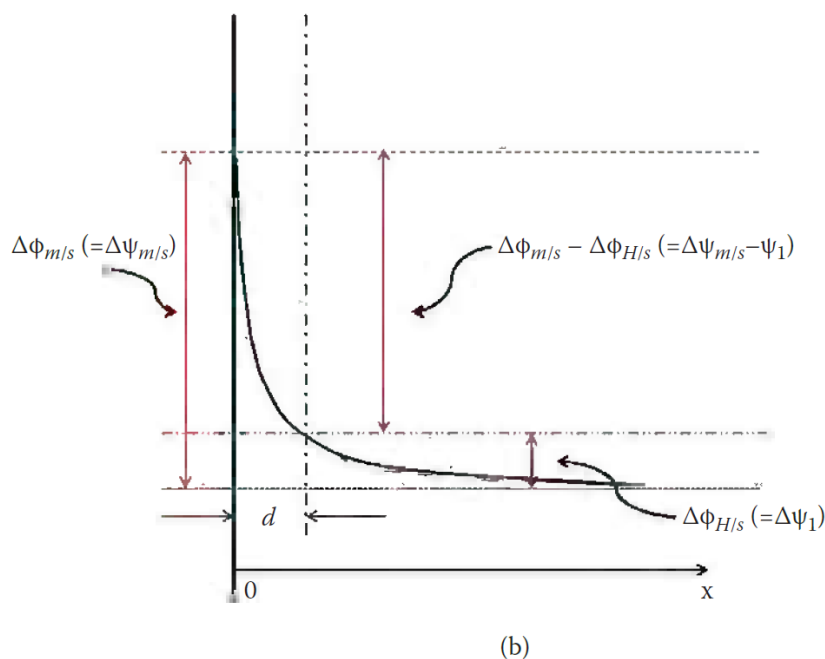
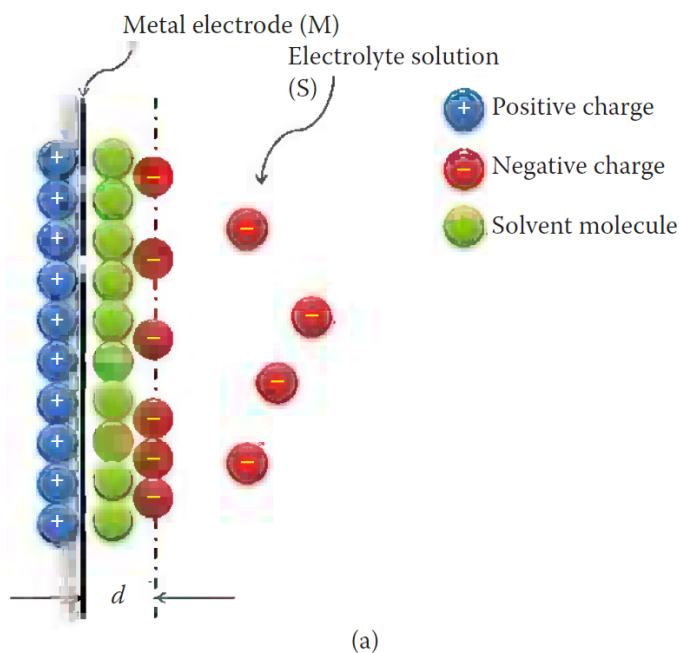
$$\Delta\phi_{M/S} = \Delta\chi_{O/M} + \Delta\chi_{M/O} + \Delta\psi_{M/H} + \Delta\chi_{O/H} + \Delta\chi_{H/O} + \Delta\psi_{H/S} + \Delta\chi_{O/S} + \Delta\chi_{S/O} \quad ۱۶-۱$$

به علت این که $\Delta\chi_{O/M} = -\Delta\chi_{M/O}$ ، $\Delta\chi_{O/H} = -\Delta\chi_{H/O}$ و $\Delta\chi_{O/S} = -\Delta\chi_{S/O}$ است، رابطه (۱۶-۱) به صورت $\Delta\phi_{M/S} = \Delta\psi_{M/H} + \Delta\psi_{H/S} = \Delta\psi_{M/S}$ خلاصه می‌شود.

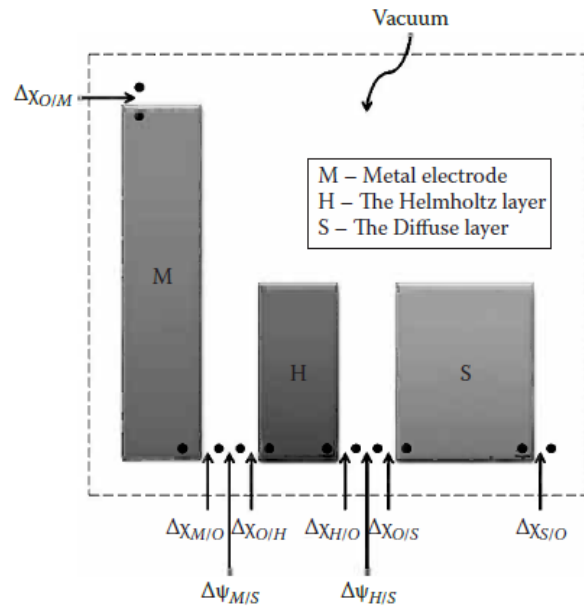
افت پتانسیل در طول لایه پخش به عنوان افت پتانسیل خارجی و نه افت پتانسیل داخلی بیان می‌شود. افت پتانسیل خارجی $(\Delta\psi_{H/S})$ به صورت ψ_1 بیان می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱-۱۰ نشان داده شده است، $\Delta\psi_{M/S}$ و ψ_1 افت پتانسیل‌های کل دو لایه و افت پتانسیل لایه پخش هستند، بنابراین افت پتانسیل لایه هلمهولتز باید $\Delta\psi_{M/S} - \psi_1$ باشد و پتانسیل کل دو لایه به صورت رابطه (۱۷-۱) بیان می‌شود [۲].

$$\Delta\psi = (\Delta\psi_{M/S} - \psi_1) + \psi_1 \quad 17-1$$

اگر مقدار بار واحد انباشته شده در سمت الکترود یا در سمت محلول الکترولیت را بتوان با q بیان نمود $(q = \frac{Q}{A})$.



شکل ۱-۱: دیاگرام مداری نشان دهنده افت پتانسیل دو لایه [۲]



شکل ۱-۱۱: دو لایه الکتریکی جداسازی شده و اختلاف پتانسیل‌های مربوطه [۲]

که A ، مساحت سطح الکتروود در تماس با محلول الکترولیت است. به عنوان مثال، اگر واحد بار $\mu C \cdot cm^{-2}$ باشد، خازن دیفرانسیلی دو لایه کلی با واحد $\mu F \cdot cm^{-2}$ به صورت رابطه (۱۸-۱) تعریف می‌شود [۲].

$$\frac{1}{C_{dL}} = \frac{d\Delta\psi}{dq} = \frac{d(\Delta\psi - \psi_1)}{dq} + \frac{d\psi_1}{dq} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}} \quad 18-1$$

در رابطه فوق، C_H خازن دیفرانسیلی لایه هلمهولتز و C_{diff} خازن دیفرانسیلی لایه پخش است و مقادیر آنها از روابط (۱۹-۱) و (۲۰-۱) بدست می‌آیند [۲].

$$C_H = \frac{dq}{d(\Delta\psi_{M/S} - \psi_1)} \quad 19-1$$

$$C_{diff} = \frac{dq}{d\psi_1} \quad 20-1$$

رابطه (۱۸-۱) نشان می‌دهد که مدار معادل کل دو لایه مانند C_H و C_{diff} سری که در شکل ۱۲-۱ نشان داده شده است، رفتار می‌نماید.

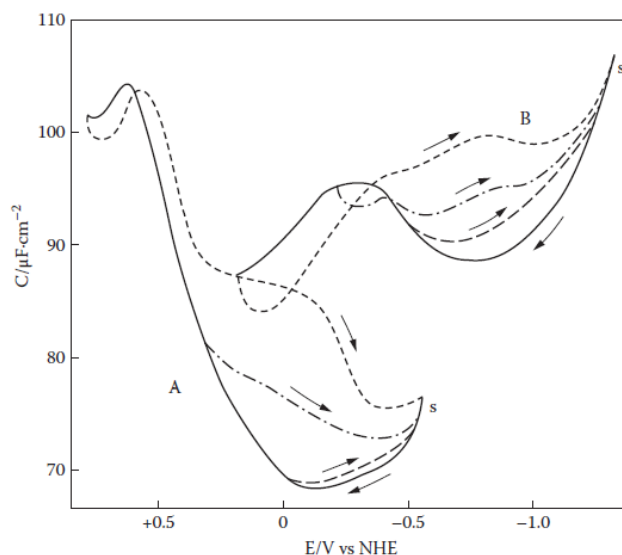


شکل ۱-۱۲: شماتیک خازن‌های هلمهولتز و دیفرانسیلی لایه پخش (C_H و C_{diff}) سری شده

C_{dl} واسط الکترو-الکترولیت را می‌توان به آسانی و با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی در محدوده ولتاژ که انتقال الکترون در واسط وجود ندارد، اندازه‌گیری نمود. متأسفانه، اندازه‌گیری C_H و C_{diff} به صورت مستقل آسان نیست. با این حال، با استفاده از مدل گوی-چاپمن-استرن، ظرفیت‌های دیفرانسیلی را می‌توان به آسانی و به صورت تئوری محاسبه نمود.

به طور کلی لایه هلمهولتز را می‌توان به صورت خازن خطی مدل نمود. در مدل تئوری دو لایه الکتریکی، لایه فشرده هلمهولتز به عنوان یک خازن ایده‌آل با ضخامت ثابت d رفتار می‌کند و ظرفیت آن با افت ولتاژ تغییر نمی‌کند. بنابراین اگر دما، ثابت دی‌الکتریک محلول الکترولیت در لایه فشرده و ضخامت ثابت باشند، ظرفیت لایه هلمهولتز را می‌توان به صورت مقدار ثابت مدل کرد. در این میان اگر جذب خاص یون در سطح الکتروود اتفاق بیفتد، ممکن است ثابت دی‌الکتریک محلول الکترولیت در لایه فشرده تحت تاثیر قرار گیرد و منجر به رفتار غیرخطی لایه هلمهولتز شود.

شکل ۱-۱۳ ظرفیت دیفرانسیلی یک الکتروود گرافیتی را به عنوان تابعی از پتانسیل الکتروود در دو محلول مختلف الکترولیت نشان می‌دهد. آنگونه که از شکل پیداست، خازن لایه پخش به صورت خازن غیرخطی وابسته به پتانسیل الکتروود عمل کند و نه خازن خطی. آزمایشات نشان می‌دهد که خازن دیفرانسیلی به شدت به پتانسیل الکتروود و همچنین نوع الکترولیت مورد استفاده، وابسته است. این امر حکایت از رفتار پیچیده لایه پخش دارد [۲].



شکل ۱-۱۳: منحنی‌های پتانسیل-ظرفیت بدون گرم کردن گرافیت پیرولیتیک در $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ و 1 M NaOH در دمای 25°C درجه سانتیگراد و 1000 هرتز بدون تهویه. (A) $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ پتانسیل مثبت می‌شود، (—) پتانسیل از $+0.1$ ولت منفی می‌شود، (— — —) پتانسیل از $+0.4$ ولت منفی می‌شود، (.....) پتانسیل از $+0.8$ ولت منفی می‌شود. (B) 1 M NaOH پتانسیل مثبت می‌شود، (—) پتانسیل از -0.4 ولت منفی می‌شود، (— — —) پتانسیل از -0.2 ولت منفی می‌شود و (.....) پتانسیل از $+0.2$ ولت منفی می‌شود.

۲-۱-۲-۱- چگالی بار خالص^۱ دو لایه توسط مدل سازی گوی-چاپمن-استرن (GCS)

گوی، چاپمن و استرن تلاش کردند تا چگالی بار خالص دولایه را محاسبه کنند. آنها از توزیع پتانسیل نشان داده شده در شکل ۱-۱۰ استفاده کردند. بر اساس مدل GCS (نامگذاری بر اساس حروف اول اسامی افراد توسعه دهنده مدل)، غلظت یون ($C_{i(x)}$) در نقطه x از لایه پخش می‌تواند به صورت رابطه (۲۱-۱) بیان شود [۲].

$$C_{i(x)} = C^0 \exp\left(-\frac{z_i F \psi_x}{RT}\right) \quad 21-1$$

رابطه (۲۱-۱)، توزیع بولتزمن^۲ نامیده می‌شود که C^0 ، غلظت توده^۳ یون i ، F ، ثابت فارادی، ψ_x ، پتانسیل در نقطه x ، R ، ثابت گاز جهانی و T دما است. بنابراین بار خالص در یک حجم واحد، ρ با واحد ($\mu C \cdot cm^{-3}$)، به صورت رابطه (۲۲-۱) بیان می‌شود.

$$\rho = \sum Z_i F C_{i(x)} = \sum Z_i F C^0 \exp\left(-\frac{F \psi_x}{RT}\right) \quad 22-1$$

فرمول پواسون^۴ برای ارتباط بار حجمی با پتانسیل می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. بنابراین:

$$\frac{d^2 \psi_x}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad 23-1$$

که ϵ_r ثابت دی‌الکتریک نسبی محلول الکترولیت و ϵ_0 ثابت دی‌الکتریک خلاء است. بنابراین رابطه (۲۲-۱) را می‌توان به صورت رابطه (۲۴-۱) نوشت:

$$\frac{d^2 \psi_x}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum Z_i F C^0 \exp\left(-\frac{Z_i F \psi_x}{RT}\right) \quad 24-1$$

با توجه به اینکه $\frac{d^2 \psi_x}{dx^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{d\psi_x} \left(\frac{d\psi_x}{dx}\right)^2$ ، رابطه (۲۴-۱) را می‌توان به صورت رابطه (۲۵-۱) نوشت.

$$d\left(\frac{d\psi_x}{dx}\right)^2 = -\frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum Z_i F C^0 \exp\left(-\frac{Z_i F \psi_x}{RT}\right) d\psi_x \quad 25-1$$

با اعمال شرایط $\psi_x = 0$ و $\frac{d\psi_x}{dx} = 0$ در رابطه (۲۴-۱)، رابطه (۲۶-۱) حاصل می‌شود.

^۱ Net

^۲ Boltzmann

^۳ bulk

^۴ Poisson

$$\left(\frac{d\psi_x}{dx}\right)^2 = -\frac{2RT}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sum C^0 \left[\exp\left(-\frac{Z_i F \psi_x}{RT}\right) - 1 \right] = \frac{2RTC^0}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \left[\exp\left(\frac{Z_i F \psi_x}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{Z_i F \psi_x}{RT}\right) \right] \quad ۲۶-۱$$

در نقطه $x = d$ و $\psi_x = \psi_1$ رابطه (۲۶-۱) را می‌توان به صورت ذیل نوشت.

$$\left(\frac{d\psi_x}{dx}\right)_{x=d}^2 = \frac{2RTC^0}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \left[\exp\left(\frac{Z_i F \psi_1}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{Z_i F \psi_1}{RT}\right) \right] \quad ۲۷-۱$$

به منظور بدست آوردن حداکثر بار خالص در لایه پخش، می‌توان از رابطه (۲۳-۱) حد فاصل $x = d$ تا $x = \infty$ انتگرال گرفت که نتیجه مطابق رابطه (۲۸-۱) خواهد بود.

$$\left(\frac{d\psi_x}{dx}\right)_{x=d} = \frac{1}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \int_{x=d}^{x=\infty} \rho dx = -\frac{q}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad ۲۸-۱$$

با ترکیب دو رابطه (۲۷-۱) و (۲۸-۱) حداکثر بار خالص لایه پخش از رابطه (۲۹-۱) محاسبه می‌شود.

$$q = \sqrt{2\varepsilon_r \varepsilon_0 RTC^0 \left[\exp\left(\frac{Z_i F \psi_1}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{Z_i F \psi_1}{RT}\right) \right]} \quad ۲۹-۱$$

از آنجایی که ρ دارای واحد $\mu C. m^{-3}$ است، q در رابطه (۲۹-۱) دارای واحد $\mu C. m^{-2}$ است [۲].

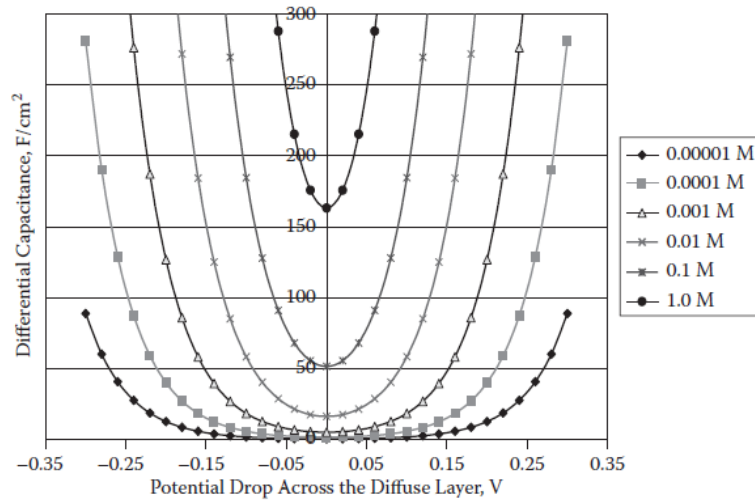
۳-۱-۲-۱- ظرفیت دیفرانسیلی دو لایه الکتریکی

به منظور تعیین ظرفیت دیفرانسیلی لایه پخش، می‌توان از رابطه (۲۹-۱) نسبت به افت پتانسیل مشتق گرفت.

$$C_{diff} = \frac{dq}{d\psi_{H-S}} = \frac{Z_i F}{2RT} \sqrt{2\varepsilon_r \varepsilon_0 RTC^0 \left[\exp\left(\frac{Z_i F \psi_1}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{Z_i F \psi_1}{RT}\right) \right]} \quad ۳۰-۱$$

مطابق رابطه (۳۰-۱) ظرفیت دیفرانسیلی لایه پخش، تابعی از افت پتانسیل لایه در غلظت‌های مختلف الکترولیت است. داده‌های شکل ۱۴-۱ با استفاده از رابطه (۳۰-۱) و با فرض $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} F. m^{-1}$ ، $\varepsilon_r = 40$ ، $Z=1$ ، $25^\circ C$ و $1.0 atm$ بدست آمده‌اند. مشاهده می‌شود که ظرفیت دیفرانسیلی با کاهش غلظت الکترولیت کاهش می‌یابد. علاوه بر این وقتی که افت پتانسیل در هر دو جهت مثبت و منفی افزایش یابد، ظرفیت دیفرانسیلی می‌تواند به مقدار قابل توجهی افزایش یابد. همچنین هنگامی که افت پتانسیل دولایه پخش صفر است، ظرفیت دیفرانسیلی دارای حداقل مقدار است. این نقطه پتانسیل صفر، پتانسیل الکترود در بار صفر (PZC^1) نامیده می‌شود.

^۱ Potential at Zero Charge



شکل ۱-۱۴: تغییرات ظرفیت دیفرانسیلی بر حسب افت پتانسیل لایه پخش در غلظت‌های مختلف الکترولیت

بر اساس رابطه (۱-۳۰)، هنگامی که افت پتانسیل لایه پخش نزدیک صفر است، رابطه به صورت رابطه (۱-۳۱) تغییر می‌کند.

$$C_{diff} \approx \frac{Z_i F}{RT} \sqrt{2\varepsilon_r \varepsilon_0 RT C^0} \quad (۱-۳۱)$$

رابطه (۱-۳۱) نشان می‌دهد که وقتی $\psi_1 = 0$ است، خازن دیفرانسیلی لایه پخش متناسب با ریشه‌های جذر غلظت الکترولیت و ثابت دی‌الکتریک است. علاوه بر این، اگر تساوی $C_{diff} \approx \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{L_{diff}}$ در نظر گرفته شود با بازآرایی مجدد رابطه (۱-۳۱) ضخامت معادل لایه پخش به صورت رابطه (۱-۳۲) می‌شود.

$$L_{diff} = \frac{1}{Z_i F} \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 RT}{2C^0}} \quad (۱-۳۲)$$

برای الکترولیت نوع ۱-۱ ($|Z_i| = 1$) با غلظت کمتر از $0.001 M$ در محلول آبی، مقدار L_{diff} می‌تواند به اندازه چند صد آنگستروم باشد، با این حال، اگر غلظت الکترولیت بیشتر از $0.1 M$ باشد، مقدار L_{diff} کمتر از ۱۰ آنگستروم می‌شود [۲].

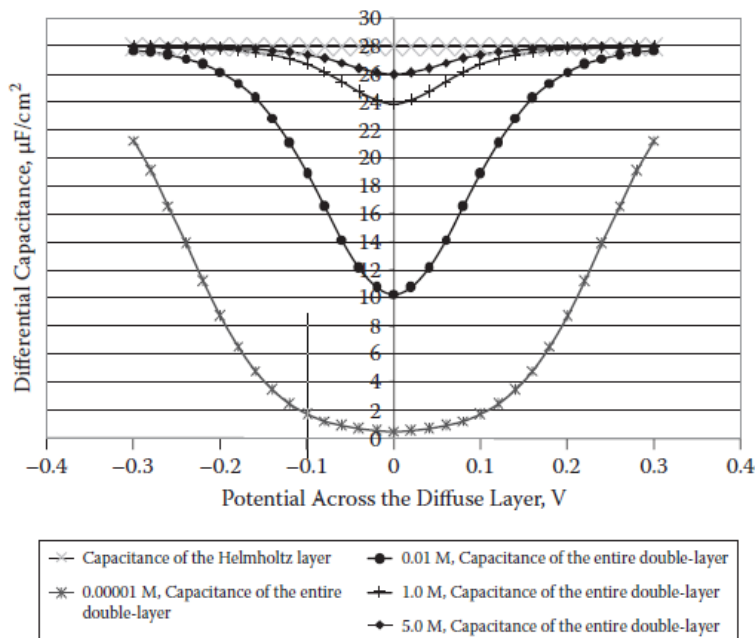
۱-۲-۴- ظرفیت دیفرانسیلی کل دو لایه

ضخامت لایه هلمهولتز مقداری ثابت است. بنابراین ظرفیت دیفرانسیلی آن ثابت است و با افت پتانسیل تغییر نمی‌کند. ظرفیت دیفرانسیلی لایه هلمهولتز در محدوده ۱۸ تا $100 \mu F \cdot cm^{-2}$ است و به غلظت الکترولیت، نوع حلال

محلول و وضعیت سطح الکتروود بستگی دارد. ترکیب دو رابطه (۱-۱۸) و (۱-۳۰)، خازن دیفرانسیلی کل دو لایه را نتیجه می‌دهد (رابطه (۱-۳۳)).

$$C_{dl} = \frac{C_H C_{diff}}{C_H + C_{diff}} = \frac{C_H \frac{|Z|F}{2RT} \sqrt{2\varepsilon_r \varepsilon_0 RT C^0} \left[\exp\left(\frac{|Z|F\psi_1}{2RT}\right) + \exp\left(-\frac{|Z|F\psi_1}{2RT}\right) \right]}{C_H + \frac{|Z|F}{2RT} \sqrt{2\varepsilon_r \varepsilon_0 RT C^0} \left[\exp\left(\frac{|Z|F\psi_1}{2RT}\right) + \exp\left(-\frac{|Z|F\psi_1}{2RT}\right) \right]} \quad (33-1)$$

در خازن‌ها ظرفیت دیفرانسیلی لایه هلمهولتز را می‌توان به صورت $C_H = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{d}$ تعریف نمود که ضخامت لایه هلمهولتز (d) تقریباً برابر قطر مولکول آب ($1.9 \times 10^{-10} m$) است. میدان الکتریکی بالا ($> 109 V \cdot m^{-1}$) در لایه هلمهولتز، مولکول‌های آب را پلاریزه می‌کند و این منجر به یک ثابت دی‌الکتریک نسبی کوچک (تقریباً ۶) می‌شود، در حالی که ثابت دی‌الکتریک نسبی در آب توزیع شده تصادفی در حضور الکترولیت در حدود ۴۰ است. مقدار C_H محاسبه شده حدود $28 \mu F \cdot cm^{-2}$ است. اگر $C_H = 28 \mu F \cdot cm^{-2}$ ، $\varepsilon = 40$ و $Z = 1$ ، $T = 25^\circ C$ باشد، C_{dl} را می‌توان بر اساس رابطه (۱-۳۳) محاسبه نمود. داده‌های ظرفیت دیفرانسیلی بدست آمده با فرض $\varepsilon_r = 40$ ، $C_H = 28 \mu F \cdot cm^{-2}$ ، $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} F \cdot m^{-1}$ ، $Z=1$ و $25^\circ C$ ، $1.0 atm$ در غلظت‌های مختلف الکترولیت به صورت تابعی از افت پتانسیل لایه پخش در شکل ۱-۱۵ ترسیم شده است.



شکل ۱-۱۵: تغییرات ظرفیت دیفرانسیلی بر حسب افت پتانسیل لایه پخش در سه غلظت متفاوت از الکترولیت

با مقایسه شکل ۱-۱۵ و شکل ۱-۱۴، مشاهده می‌شود که در یک محلول الکترولیت بسیار رقیق، ظرفیت دیفرانسیلی لایه پخش بسیار کوچکتر از لایه هلمهولتز است، به این معنی که ظرفیت دیفرانسیلی کل دو لایه به ظرفیت دیفرانسیلی

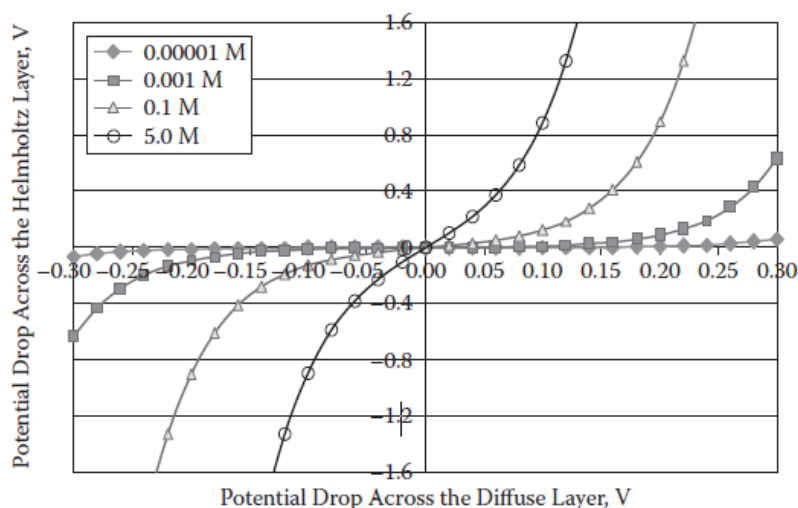
لایه پخش نزدیک است. با این حال، در یک محلول الکترولیت بسیار غلیظ، ظرفیت دیفرانسیلی لایه پخش بسیار بزرگتر از لایه هلمهولتز است که دلالت بر این دارد که ظرفیت دیفرانسیلی کل دو لایه به تدریج به لایه هلمهولتز نزدیک می‌شود. بنابراین اگر از محلول الکترولیت بسیار رقیق استفاده شود، ظرفیت خازنی بدست آمده نمایانگر ظرفیت لایه پخش است و اگر از محلول الکترولیت بسیار غلیظ استفاده شود، ظرفیت خازنی بدست آمده نمایانگر ظرفیت لایه هلمهولتز است، به جز مقادیر نزدیک به پتانسیل نقطه بار صفر [۲].

۱-۲-۵- توزیع افت پتانسیل در دو لایه الکترونیکی

ارتباط بین افت پتانسیل لایه هلمهولتز و افت پتانسیل لایه پخش را می‌توان با ترکیب دو رابطه (۱-۱۹) و (۱-۲۹) بدست آورد. نتیجه به صورت رابطه (۱-۳۴) می‌شود.

$$\psi - \psi_1 = \frac{1}{C_H} \sqrt{2\varepsilon_r \varepsilon_0 RT C^0} \left[\exp\left(\frac{|Z|F\psi_1}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{|Z|F\psi_1}{2RT}\right) \right] \quad (1-34)$$

به عنوان مثال با فرض $C_H = 28 \mu F \cdot cm^{-2}$ ، $\varepsilon = 6$ برای محلول الکترولیت آبی، $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} F \cdot m^{-1}$ ، $T = 25^\circ C$ و $Z=1$ ارتباط بین افت پتانسیل لایه هلمهولتز و افت پتانسیل لایه پخش مطابق شکل (۱-۱۶) خواهد بود. سایر مفروضات شامل $C_H = 28 \mu F \cdot cm^{-2}$ ، $\varepsilon_r = 6$ ، $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} F \cdot m^{-1}$ ، $\varepsilon = 6$ ، $Z=1$ و $25^\circ C$ و $1.0 atm$ است. توجه به این نکته لازم است که شکل ۱-۱۶ تنها یک نمونه از ظرفیت دیفرانسیلی ثابت لایه هلمهولتز (C_H) را نشان می‌دهد و به طور کامل شرایط دیگر مقادیر C_H را نشان نمی‌دهد.



شکل ۱-۱۶: افت پتانسیل لایه هلمهولتز بر حسب افت پتانسیل لایه پخش در غلظت‌های مختلف الکترولیت

شکل ۱-۱۶ نشان می‌دهد که افت پتانسیل لایه هلمهولتز از افت مربوطه در لایه پخش هنگامی که محلول الکترولیت رقیق است، کمتر می‌باشد. در نقطه مقابل، با افزایش غلظت الکترولیت، افت پتانسیل لایه پخش بسیار کمتر از افت پتانسیل لایه هلمهولتز می‌شود. شکل (۱-۱۶) این باور را تقویت می‌کند که در الکترولیت رقیق، افت پتانسیل دو لایه کامل متأثر از لایه پخش است و در غلظت‌های بالای الکترولیت، افت پتانسیل لایه هلمهولتز غالب خواهد بود. علاوه بر این، رابطه (۱-۳۴) نشان می‌دهد که افت پتانسیل در لایه هلمهولتز نه تنها تابعی از ریشه جذر غلظت الکترولیت است، بلکه تابعی از ریشه جذر ثابت دی‌الکتریک است ($\epsilon_r \epsilon_0$)، همچنین می‌توان گفت که محلول‌های الکترولیت مختلف می‌توانند موجب افت پتانسیل‌های متفاوتی در لایه پخش و لایه هلمهولتز شوند و ثابت دی‌الکتریک تاثیر یکسانی بر توزیع افت پتانسیل دارد.

مطابق شکل ۱-۱۶ از لحاظ تئوری، افت پتانسیل می‌تواند خیلی زیاد شود، اما در عمل این غیرممکن است، زیرا بزرگی این افت پتانسیل توسط پنجره‌های پایدار^۱ مواد الکتروود و الکترولیت محدود می‌شود. بنابراین اگر افت پتانسیل بیشتر از اکسایش- کاهش^۲ الکتروود یا الکترولیت شود، واکنش‌های مذکور، افزایش بیشتر افت پتانسیل را متوقف می‌نمایند [۲].

۱-۲-۱-۶- عوامل موثر بر ظرفیت دو لایه

معادلات (۱-۳۰) و (۱-۳۳) نشان می‌دهند که ظرفیت دیفرانسیلی دو لایه عمدتاً به بار (Z_i)، غلظت الکترولیت (C^0)، حلال مورد استفاده (ϵ_r) و دما (T) بستگی دارد، اما به نوع مواد الکتروود و الکترولیت و ساختار آنها بستگی ندارد. بنابر این مادامی که یک الکتروود رسانای الکتریکی بوده و دیگر شرایط یکسان است، ظرفیت دیفرانسیلی مشابه است. اما اگر الکتروود یک ماده نیمه رسانا باشد، بار خالص جمع شده در الکتروود، در نزدیک واسط و در سمت الکتروود، توزیع پراکنده خواهند داشت.

در حالت کلی به دلیل وضعیت سطح الکتروود، ساختار الکترولیت و تعامل آنها در واسط، مواد مختلف الکتروود و الکترولیت دارای ظرفیت‌های دیفرانسیلی دو لایه متفاوت هستند. به طور خاص، هنگامی که یون‌های الکترولیت (آلی و غیرآلی) به شدت روی سطح الکتروود جذب می‌شوند، ظرفیت دیفرانسیلی دو لایه به طور قابل توجهی تغییر می‌کند. انواع و اندازه‌های مختلف یون‌های الکترولیت با سطح الکتروود واکنش‌های متفاوتی داشته و در نتیجه قدرت جذب متفاوتی دارند. مواد الکتروود مختلف نیز وابستگی‌های مختلفی با یون الکترولیت دارند و منجر به قدرت جذب متفاوت می‌شوند. در نتیجه، استفاده از مواد الکتروود و الکترولیت مختلف، خازن‌های مختلفی را ایجاد می‌نماید. محبوب‌ترین مواد الکتروود مورد استفاده در ساخت سوپرکازن‌های دولایه الکترواستاتیک، نانوذرات مبتنی بر کربن و مواد کامپوزیت مرتبط

^۱ Stable Window

^۲ Reduction-Oxidation

با آنها هستند که سطح موثر قابل توجهی دارند و در نتیجه خازن‌هایی با ظرفیت بالا را بوجود می‌آورند. فلز نیز به طور معمول به عنوان کلکتور جریان بر روی لایه‌ای از ذرات کربن یا کامپوزیت که به عنوان لایه الکتروود عمل می‌کند، استفاده می‌شود. جدول ۱-۱ ظرفیت‌های دیفرانسیلی الکترودهای مبتنی بر کربن را نشان می‌دهد.

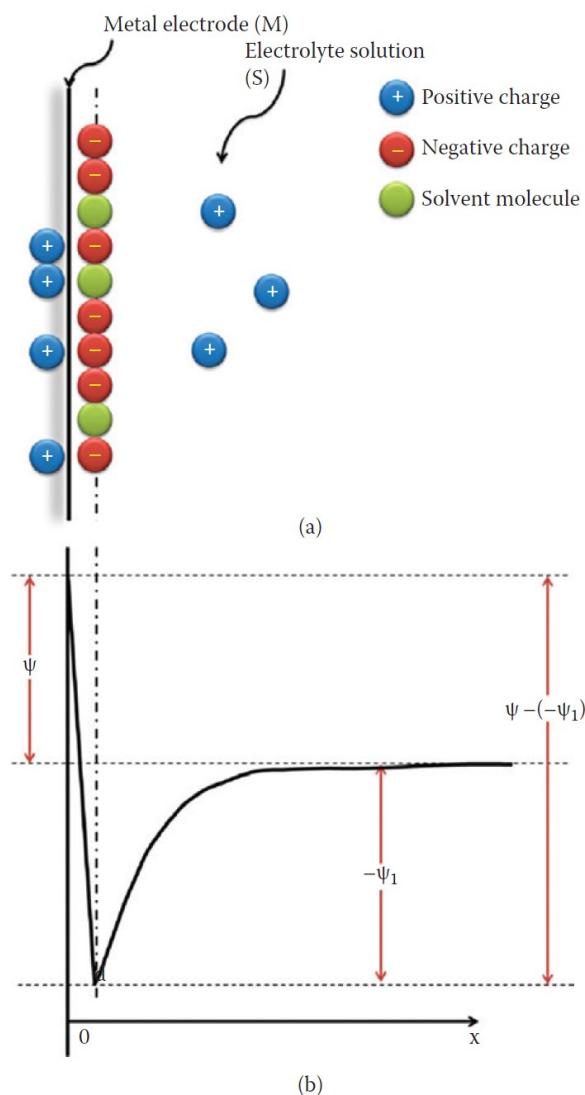
جدول ۱-۱: ظرفیت‌های مواد الکتروود کربنی و الکترولیت‌ها در دمای اتاق [۲]

الکترولیت آلی		الکترولیت آبی		چگالی ($g \cdot cm^{-3}$)	مساحت سطح خاص ($m^2 \cdot g^{-1}$)	مواد
$F \cdot cm^{-3}$	$F \cdot g^{-1}$	$F \cdot cm^{-3}$	$F \cdot g^{-1}$			
مواد کربن دار تجاری						
<۵۰	<۱۰۰	<۸۰	<۲۰۰	۰/۷ تا ۰/۴	۳۵۰۰ تا ۱۰۰۰	کربن فعال ^۱ (AC)
<۷۰	تا ۱۰۰ ۱۲۰	<۱۲۰	تا ۱۷۰ ۲۲۰	۰/۷ تا ۰/۵	۲۰۰۰ تا ۱۰۰۰	ذرات کربن از SiC/TiC
<۹۰	تا ۱۰۰ ۱۵۰	<۱۸۰	تا ۱۵۰ ۳۰۰	۰/۹ تا ۰/۵	۲۲۰۰ تا ۳۰۰	کربن متخلخل عامل‌دار شده ^۲
<۳۰	<۶۰	<۶۰	۱۰۰ تا ۵۰	۰/۶	۵۰۰ تا ۱۲۰	نانو تیوب کربنی (CNT)
<۱۰۰	تا ۶۰ ۱۴۰	<۲۰۰	تا ۱۲۰ ۳۵۰	۱ تا ۰/۵	۳۰۰۰ تا ۵۰۰	کربن‌های متخلخل (TC)Templated
<۱۲۰	تا ۸۰ ۲۰۰	<۱۵۰	تا ۱۲۰ ۳۷۰	۰/۸ تا ۰/۳	۳۰۰۰ تا ۱۰۰۰	فیبرهای کربن فعال (ACF)
۴۰ تا ۲۴	تا ۶۰ ۱۰۰	۸۰ تا ۴۰	تا ۱۰۰ ۲۰۰	۰/۴	۲۵۰۰	پارچه‌های کربنی ^۳
۴۰	<۸۰	<۸۰	تا ۱۰۰ ۱۲۵	۰/۷ تا ۰/۵	۱۰۰۰ تا ۴۰۰	آیروژل‌های کربنی
کامپوزیت‌های کربنی						
-	-	۶۳۰	۶۳۰	۱	۶۰۰	TC - RuO ₂
-	-	۳۰۰	۱۹۹	۱/۵	۲۳۴	CNT_MnO ₂
-	-	-	۳۰۰	-	۱۰۰۰	AC-Polyaniline

^۱ Activated Carbons (ACs)^۲ Functionalized^۳ Carbon Cloths

۷-۱-۲-۱- جذب خاص یون‌ها و تاثیر آن بر دو لایه

جذب خاص یون‌ها می‌تواند بر لایه هلمهولتز اثر گذارد. برای مثال، اگر حداکثر بار آنیون‌های جذب شده در سطح الکتروود بیشتر از حداکثر بار مثبت سطح الکتروود باشد، افت پتانسیل لایه پخش منفی می‌شود ($\psi_1 < 0$) در نتیجه $\psi - \psi_1 > \psi$ می‌شود (شکل ۱۷-۱).



شکل ۱۷-۱: شماتیک دو لایه با جذب یون خاص و توزیع پتانسیل مربوطه

به منظور بررسی اثرات جذب خاص یون‌ها بر روی سطح الکتروود، لایه هلمهولتز به دو صفحه شامل صفحه هلمهولتز داخلی (IHP) با ضخامت d_{IHP} و صفحه هلمهولتز خارجی (OHP) با ضخامت d_{OHP} همان‌طور که در شکل ۱۷-۱ نشان داده شده است، افراز می‌شود. ظرفیت IHP (CIHP) با بار خالص نزدیک سطح الکتروود و یون‌های مخالف جذب شده آن

ایجاد می‌شود و خازن OHP (COHP) با مابقی بار خالص لایه خارجی IHP ایجاد می‌شود. در این حالت، ظرفیت دیفرانسیلی کل لایه هلمهولتز را می‌توان به صورت اتصال سری ظرفیت‌های IHP و OHP مدل کرد (رابطه (۱-۳۵)).

$$\frac{1}{C_H} = \frac{1}{C_{IHP}} + \frac{1}{C_{OHP}} = \frac{d_{IHP}}{\varepsilon_{IHP}\varepsilon_0} + \frac{d_{OHP}}{\varepsilon_{OHP}\varepsilon_0} \quad ۳۵-۱$$

که ε_{OHP} و ε_{IHP} به ترتیب ثابت‌های دی‌الکتریک نسبی IHP و OHP هستند. اگر محلول الکترولیت آبی باشد، هر دو مقدار d_{IHP} و d_{OHP} تقریباً برابر قطر یک مولکول آب هستند. مولکول‌های آب‌های داخل IHP ناشی از وجود میدان الکتریکی قوی است. در این بین مولکول‌های آب‌های موجود در OHP به طور تصادفی توزیع شده‌اند، بنابراین مقدار ε_{IHP} (~6) بسیار کمتر از ε_{OHP} (~40) است. در این حالت، معادله (۱-۳۵) به صورت زیر تغییر می‌نماید.

$$C_H \approx \frac{\varepsilon_{IHP}\varepsilon_0}{d_{IHP}} \quad ۳۶-۱$$

رابطه (۱-۳۶) نشان می‌دهد که ظرفیت لایه هلمهولتز عمدتاً توسط ظرفیت IHP و در حضور جذب خاص یون‌ها تعیین می‌شود.

رابطه (۱-۳۵) نشان می‌دهد که ظرفیت لایه هلمهولتز می‌تواند با تغییر ثابت دی‌الکتریک یا ضخامت لایه هلمهولتز که تابعی از جذب خاص است، تغییر یابد. جذب یون وابسته به پتانسیل الکترود است و ظرفیت لایه هلمهولتز با پتانسیل الکترود تغییر می‌کند. در این حالت، بهتر است خازن هلمهولتز، خازن خطی در نظر گرفته نشود. آزمایشات و کاربردهای عملیاتی نشان می‌دهد، حتی با استفاده از غلظت بالای الکترولیت، ظرفیت دیفرانسیلی اندازه‌گیری شده که نشان دهنده لایه‌های هلمهولتز است، به پتانسیل الکترود وابسته است. این پدیده با جذب یون در غلظت‌های بالای الکترولیت قابل توجیه است [۲].

۲-۲-۱- پنجره‌های پتانسیل دو لایه و پتانسیل الکترود با استفاده از مواد مختلف الکترود و الکترولیت

۱-۲-۲-۱- پتانسیل الکترود

در الکتروشیمی، پتانسیل الکترود به صورت افت پتانسیل در واسط الکترود و محلول الکترولیت که با $\Delta\psi_{M/S}$ در شکل ۱-۱۰ نشان داده شده، تعریف می‌شود [۲]. این پتانسیل از افت پتانسیل لایه‌های هلمهولتز و لایه پخش تشکیل شده است. با این حال، افت پتانسیل از نظر تجربی قابل اندازه‌گیری نیست. این مطلب را می‌توان با استفاده از سیستم اندازه‌گیری الکتروشیمیایی نشان داده شده در شکل ۱-۱۸ تشریح نمود. اندازه‌گیری افت پتانسیل واسط همچون واسط بین فاز فلزی M^I و محلول فاز S باید شامل حداقل ۴ واسط همچون فاز فلز M^I و فاز فلز M^{II} ($\Delta\phi_{M^I/M^{II}}$)، M^{II} و فاز

محلول S ($\Delta\phi_{M^{II}/S}$)، S و M^{III} ($\Delta\phi_{S/M^{III}}$)، و M^{III} و $M^{I'}$ ($\Delta\phi_{M^{III}/M^{I'}}$) باشد. اگر مقدار اندازه‌گیری شده ولتاژ V باشد (که V ولتاژ سلول است)، بنابراین V را می‌توان به صورت رابطه (۳۷-۱) بیان نمود [۲].

$$V = \Delta\phi_{M^{I}/M^{II}} + \Delta\phi_{M^{II}/S} + \Delta\phi_{S/M^{III}} + \Delta\phi_{M^{III}/M^{I'}} \quad ۳۷-۱$$

رابطه (۳۷-۱) نشان می‌دهد که اندازه‌گیری $\Delta\phi_{M^{II}/S}$ در حضور سه واسط نامشخص افت پتانسیل، غیرممکن است مگر این که ثابت باشند. رابطه (۳۷-۱) را می‌توان به صورت رابطه (۳۸-۱) ساده نمود.

$$V = \phi_{M^I} - \phi_{M^{I'}} \quad ۳۸-۱$$

که ϕ_{M^I} و $\phi_{M^{I'}}$ پتانسیل‌های داخلی دو فلز رسانا^۱ هستند. بر اساس رابطه (۱۵-۱) و رابطه (۳۸-۱) می‌توان نوشت:

$$V = (\psi_{M^I} + \chi_{M^I}) - (\psi_{M^{I'}} + \chi_{M^{I'}}) \quad ۳۹-۱$$

برای دو فلز رسانای مشابه M^I ، $\chi_{M^I} = \chi_{M^{I'}}$ و در نتیجه رابطه (۳۹-۱) به رابطه (۴۰-۱) تبدیل می‌شود.

$$V = \psi_{M^I} - \psi_{M^{I'}} = \Delta\psi_{M^I/M^{II}} + \Delta\psi_{M^{II}/S} + \Delta\psi_{S/M^{III}} + \Delta\psi_{M^{III}/M^{I'}} \quad ۴۰-۱$$

با مقایسه دو رابطه (۳۷-۱) و (۴۰-۱) می‌توان دریافت که مجموع اختلاف پتانسیل داخلی دو الکتروود برابر با اختلاف پتانسیل بیرونی است.

در رابطه (۴۰-۱) هر دو $\Delta\psi_{M^I/M^{II}}$ و $\Delta\psi_{M^{III}/M^{II}}$ واسط‌های فلز-فلز هستند، بنابراین افت پتانسیل آنها باید تا زمانی که نوع فلز ثابت است، ثابت بماند. اگر مقدار $\Delta\psi_{S/M^{III}}$ ثابت باشد، مقدار نسبی $\Delta\psi_{M^{II}/S}$ را می‌توان اندازه‌گیری نمود.

$$\Delta\psi_{M^{II}/S} = V - (\Delta\psi_{S/M^{III}} + \Delta\psi_{M^I/M^{II}} + \Delta\psi_{M^{III}/M^{I'}}) = V - V_{ref} \quad ۴۱-۱$$

که V ولتاژ سلول و V_{ref} پتانسیل الکتروود مرجع است. بنابراین افت پتانسیل در طول واسط قابل اندازه‌گیری نیست، اما مقدار نسبی آن را می‌توان اندازه گرفت. در الکتروشیمی، به پتانسیل نسبی الکتروود یا پتانسیل الکتروود، افت پتانسیل نسبی گفته می‌شود. یک نمونه متداول استفاده شده، الکتروود هیدروژن طبیعی^۲ (NHE) با پتانسیل تعریف شده صفر ولت است که با درجه حرارت تغییر نمی‌کند. این NHE شامل Pt یا الکتروود سیاه Pt است که درون یک محلول H^+ (1.0 M) حباب شده با گاز هیدروژن 1.0 atm قرار گرفته است.

^۱ Lead

^۲ Normal Hydrogen Electrode

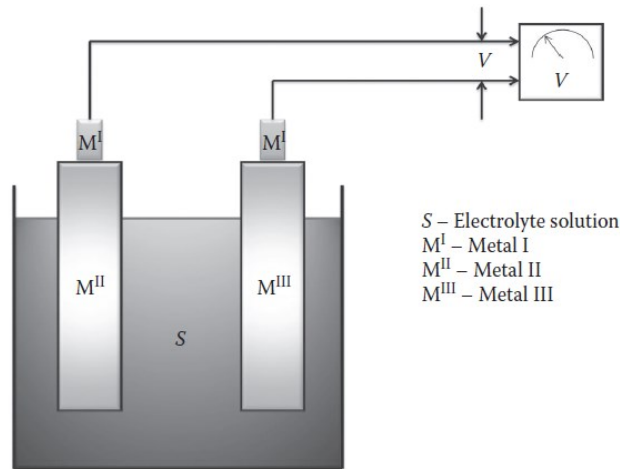
نمونه الکتروود متداول دیگر، الکتروود کالومل^۱ اشباع شده است که پتانسیل الکتروود ۰/۲۴۵ ولت در برابر NHE در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و 1.0 atm دارد. واکنش سینتیک الکتروود برای این الکتروودهای نمونه نسبتاً سریع است. حتی با عبور جریان از واسط الکتروود- الکتروولیت، پتانسیل الکتروود یک تغییر ناچیز را نشان می‌دهد. این تجهیزات، الکتروود غیرقطبی نامیده می‌شوند. هر گونه تغییر در ولتاژ سلول به درستی تغییرات پتانسیل واسط الکتروود- الکتروولیت هدف را منعکس می‌کند ($\Delta\psi_{M^{II}/S}$).

$$d(\Delta\psi_{M^{II}/S}) = dV \quad ۴۲-۱$$

بنابراین، خازن دیفرانسیلی دو لایه به صورت رابطه (۴۳-۱) بازنویسی می‌شود.

$$C_{dl} = \frac{dq}{d(\Delta\psi_{M^{II}/S})} = \frac{dq}{dV} \quad ۴۳-۱$$

رابطه (۴۳-۱) نشان می‌دهد که ظرفیت دیفرانسیلی دو لایه را می‌توان به صورت مستقیم با اندازه‌گیری تغییرات بار الکتروود هنگام تغییر پتانسیل نسبی الکتروود اندازه‌گیری کرد.



شکل ۱-۱۸: شماتیک سلول الکتروشیمیایی شامل دو واسط الکتروود- الکتروولیت. M^I = رسانای فلزی I، M^{II} = الکتروود فلزی II.

M^{III} = الکتروود فلزی III، M^I = رسانای فلزی I و S = محلول الکتروولیت

همان‌طور که در شکل ۱-۱۸ نشان داده شده است، از الکتروود نمونه NHE استفاده شده است. در ادامه بحث، تمام پتانسیل‌های الکتروود به پتانسیل نسبی الکتروود اشاره دارد [۲].

^۱ Calomel

۱-۲-۲- پنجره‌ها یا محدوده پتانسیل دو لایه

در شکل ۱-۱۴، بار خالص q می‌تواند بر روی الکتروود جمع شود تا یک دو لایه الکتروولیت- الکتروود با استفاده از منبع توان مانند باتری متصل به مدار بسته تشکیل شود. اگر غلظت الکتروولیت به اندازه کافی بالا باشد تا لایه هلمهولتز را تشکیل دهد، در نتیجه افت پتانسیل دو لایه (V) شکل می‌گیرد و به صورت رابطه (۱-۴۴) بیان می‌شود [۲].

$$V = \frac{q}{C_{dl}} \quad ۴۴-۱$$

از رابطه (۱-۴۴) به نظر می‌رسد که تا زمانی که بار خالص کافی بتواند بر روی سطح الکتروود قرار گیرد، افت پتانسیل را می‌توان تا مقدار دلخواه افزایش داد. متأسفانه، مقدار بسیار زیاد V امکان‌پذیر نیست، زیرا برخی از عوامل، افزایش آن را محدود می‌کنند. به عنوان مثال اگر یک واسط الکتروود- الکتروولیت شامل الکتروود کربن گرافیتی و محلول آبی 1.0 M NAI (واسط کربن / 1.0 M NaCl) باشد و پتانسیل الکتروود به طور مثبت از صفر ولت نسبت به NHE به حدود ۰/۶ ولت نسبت به NHE تغییر کند، اکسیداسیون دو یون I^- از طریق انتقال یک الکترون از یک I^- به الکتروود به منظور تشکیل I^0 (دو I^0 ترکیب می‌شوند تا I_2 را شکل دهند) اتفاق می‌افتد و افزایش پتانسیل الکتروود محدود می‌شود [۲].

بعد از تمام شدن I^- ، پتانسیل الکتروود می‌تواند بیشتر شود تا زمانی که اکسیداسیون آب، O_2 را در ۰/۸ ولت نسبت به NHE تولید کند. در محدوده پتانسیل صفر تا ۰/۸ ولت، ممکن است اکسیداسیون سطح گرافیت در پتانسیل‌های بیشتر از ۰/۲ ولت (برای تشکیل گروه‌های سطحی که افزایش پتانسیل را محدود می‌کنند) اتفاق بیفتد. برای واسط مشابه، اگر پتانسیل به صورت منفی به حدود ۰/۶- ولت نسبت به NHE برسد، کاهش آب H_2 تولید می‌کند و باعث کاهش بیشتر پتانسیل الکتروود می‌شود. اگر پتانسیل بتواند به بیشتر از ۳- ولت برسد، ممکن است کاهش Na^+ رخ دهد. بنابراین تنها محدوده پتانسیل الکتروود از ۰/۶- تا ۰/۲ ولت نسبت به NHE، عاری از واکنش‌های الکتروشیمیایی است. به این محدوده یا پنجره دو لایه گفته می‌شود و فقط در این محدوده می‌توان الکتروود را بدون دخالت واکنش‌های الکتروشیمیایی شارژ یا دشارژ نمود [۲].

در الکتروشیمی، هنگامی که هیچ واکنش الکتروودی در یک محدوده پتانسیل نسبتاً گسترده رخ ندهد، نتیجه را الکتروود قابل قطبی شدن^۱ ایده‌آل، الکتروود قابل قطبی شدن کامل یا الکتروود کاملاً قطبی می‌نامند. در نتیجه الکتروود مانند خازن رفتار می‌کند و تنها جریان خازنی (نه جریان فارادیک) بر اثر تغییر پتانسیل در یک محدوده پتانسیلی خاص الکتروود، جریان می‌یابد. الکتروود مذکور (Carbon/1.0 M NaCl (aq) interface) می‌تواند به عنوان یک الکتروود قطبی ایده‌آل، فقط در محدوده دو لایه از ۰/۶- تا ۰/۲ ولت نسبت به NHE رفتار کند.

به طور مشابه الکتروودهای غیرقابل قطبی شدن ایده‌آل، قابلیت قطبی شدن ندارد. پتانسیل الکتروود غیرقابل قطبی شدن حتی با درخواست چگالی جریان بالا، از مقدار تعادل خود تغییر نخواهد کرد. واکنش الکتروود با تغییرات نامحدود

^۱ Polarizable

چگالی جریان، خیلی زیاد است. برای مثال استفاده از الکتروود NHE با سطح Pt زیاد و جریان الکتروشیمیایی زیاد در حد چند آمپر بر سانتیمتر مربع، تغییرات چشم‌گیری در پتانسیل الکتروود ایجاد نمی‌کند. با این حال، اکثر واسط‌های الکتروود و الکتروولیت بین الکتروودهای قابل قطبی شدن ایده‌آل و الکتروودهای غیرقابل قطبی شدن ایده‌آل می‌باشند. در کاربردهای عملی سوپرخازن‌های دولایه الکترواستاتیک، هرچه دو لایه گسترده‌تر باشد، ظرفیت ذخیره بار نیز بیشتر است. با این حال، محدوده یا پنجره تغییرات پتانسیل دو لایه به شدت به مواد الکتروود، الکتروولیت و حلال استفاده شده بستگی دارد. پرکاربردترین مواد الکتروود در سوپرخازن‌ها، مواد کربنی یا مبتنی بر کربن هستند و پنجره قابل دو قطبی شدن ایده‌آل در محلول الکتروولیت را دارند. با این حال، واکنش‌های ردوکس برگشت‌پذیر سطح آنها برای تولید شبه‌خازن با کمک به ظرفیت ذخیره‌سازی بار مفید است.

انتخاب الکتروولیت با محدوده الکتروشیمیایی پایدار گسترده، بسیار مهم است. برای حلال، به دلیل پایداری الکتروشیمیایی ذاتی آن، انتخاب دشوار به نظر می‌رسد. به عنوان مثال برای محلول آبی، پنجره جداسازی الکتروشیمیایی آب در دمای اتاق حدود ۱/۲۳ ولت است. اگر از آب به عنوان حلال الکتروولیت سوپرخازن استفاده شود، حداکثر ولتاژ سلول حدود ۱/۲۳ ولت است. اگر محلول استونیتریل^۱ باشد، پنجره پتانسیل الکتروود حدود ۲ ولت است. با مایع یونی، پنجره پتانسیل الکتروود می‌تواند تا ۴ ولت افزایش یابد. بنابراین محلول‌های مختلف، پنجره‌های پتانسیل مختلفی دارند. در جدول ۱-۲ لیستی از محلول‌های رایج و پنجره پتانسیل سوپرخازن‌های آنها فراهم شده است [۲].

جدول ۱-۲: حلال‌های الکتروولیت و پنجره‌های پتانسیل آنها برای سوپرخازن‌ها

حلال	نمک الکتروولیت	دما (درجه سانتیگراد)	محدوده ولتاژ (ولت) ^۲
آب	$KOH, 4M$	۲۵	۱
	$H_2SO_4, 2M$	۲۵	۱
	$KCl^b, 2M$	۲۵	۱
	$Na_2SO_4, 1M$	۲۵	۱
	$K_2SO_4, 1M$	۲۵	۱
کربنات پروپیلن ^۲	$Et_4NBF_4, 1M$	۲۵	۲/۷
استونیتریل	$Et_4NBF_4, 1M$	۲۵	۲/۷
مایع یونی ^a	$[EtMeIm]^+[BF_4]^-$	۲۵	۴
	$[EtMeIm]^+[BF_4]^-$	۱۰۰	۳/۲۵

^a مایعات یونی، نمک مذاب هستند که در دماهای بالاتر پایدار می‌شوند و باعث افزایش قابل توجه رسانایی می‌شوند.

^b یون‌های کلرید در هنگام شارژ موجب خوردگی جمع‌کننده‌های جریان فلزی می‌شوند

^c محدوده پتانسیل با تغییر پایداری ماده الکتروود قابل تغییر است.

^۱ acetonitrile

^۲ Propylene Carbonate

۱-۲-۳- ظرفیت مواد کربن متخلخل

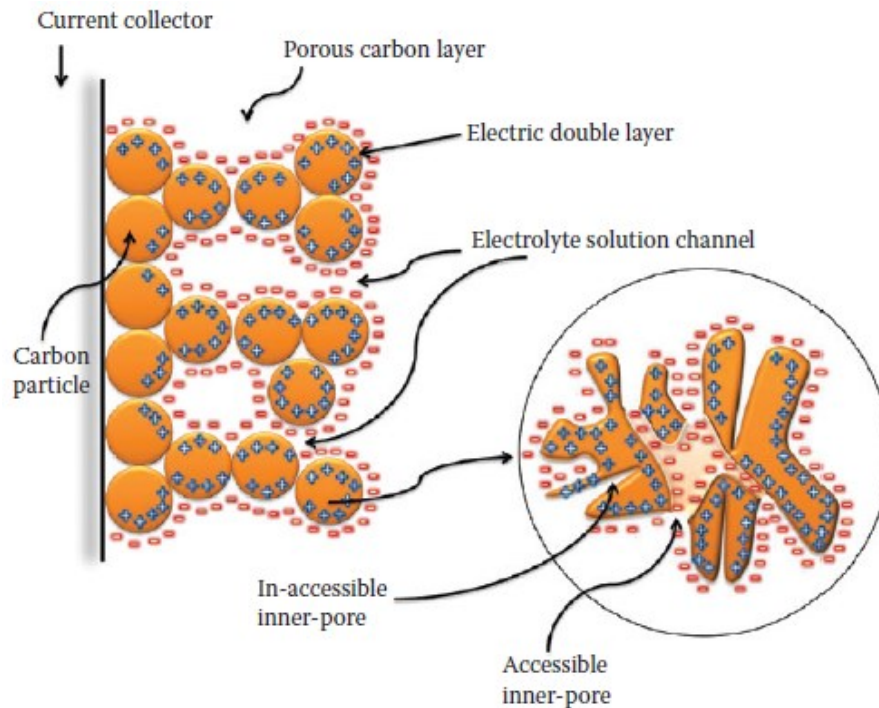
ظرفیت دیفرانسیلی برای واسط الکتروود و الکتروولیت مسطح در بخش قبل مورد بررسی قرار گرفت. واحد ظرفیت دیفرانسیلی به صورت فاراد بر متر مربع ($F.m^{-2}$) یا میکروفاراد بر سانتیمترمربع ($\mu F.cm^{-2}$) تعریف می‌شود و به طور دقیق‌تر چگالی ظرفیت نامیده می‌شود. اگر واحد چگالی ظرفیت (C_{dl})، $F.m^{-2}$ و واحد سطح الکتروود (A)، مترمربع باشد، آنگاه واحد ظرفیت کل الکتروود ($C_{dl}A$)، F می‌شود. در صورت استفاده از خازن برای ذخیره انرژی، ظرفیت آن یکی از مهم‌ترین پارامترها برای ارزیابی عملکرد آن است [۲].

به عنوان مثال، هنگام ذخیره انرژی در یک خازن با اندازه ثابت، هرچه ظرفیت بیشتر باشد، کارایی آن نیز بیشتر است. اما هنگام استفاده از سطح الکتروود صاف، چگالی ظرفیت دیفرانسیلی در محدوده کمتر از $1.0 F.m^{-2}$ است و برای دستیابی به ذخیره انرژی ۱۰۰ فاراد، به ۱۰۰ مترمربع از فضای الکتروود نیاز است و این در عمل ممکن نیست. بنابراین، در صورت نیاز به خازن برای ذخیره بار زیاد، لازم است سطح الکتروود بدون افزایش حجم تجهیز زیاد شود که خوشبختانه با توسعه سریع مواد جدید، این افزایش سطح برای کاربردهای عملی امکان‌پذیر شده است [۲].

۱-۲-۳-۱- ذرات کربن و لایه‌های الکتروود آن

ذرات کربن تجاری موجود از جمله پودرهای کربن فعال، رایج‌ترین مواد الکتروود برای سوپرکازن‌های دو لایه هستند. آنها می‌توانند مساحتی بین ۱۰۰۰ تا $3000 m^2.g^{-1}$ داشته باشند. هنگامی که از این نوع ماده کربنی برای ساخت لایه‌های الکتروود استفاده شود و هیچ واکنش الکتروشیمیایی برای تولید بار انجام نگیرد، تجهیز حاصل سوپرکازن دو لایه الکترواستاتیک نامیده می‌شود [۲].

شکل ۱-۱۹ یک لایه الکتروود در یک سوپرکازن دو لایه را نشان می‌دهد. این لایه الکتروود از ذرات کربن و یک چسب تشکیل شده است. منابع ظرفیت لایه، منافذ روی ذرات کربن و کانال‌های متخلخل در لایه ماتریس می‌باشند. واضح است که تنها مکان‌هایی که توسط یون‌های الکتروولیت قابل دستیابی هستند، می‌توانند دو لایه الکتروود-الکتروولیت را برای تولید ظرفیت شکل دهند. اگرچه مکان‌هایی که توسط یون‌های الکتروولیت قابل دسترسی نیستند نیز ممکن است ظرفیت ایجاد کنند، اما ظرفیت آنها به مقدار قابل توجهی کمتر از مکان‌هایی است که توسط یون‌های الکتروولیت قابل دسترسی هستند. هر ذره کربن (شکل ۱-۱۹) دارای دو نوع منفذ (۱) پهن و کم عمق و (۲) باریک و عمیق است. در یک وضعیت ایده‌آل، هر دو منفذ برای تولید ظرفیت توسط الکتروولیت قابل دسترسی هستند. اما اگر منافذ بسیار باریک و عمیق باشند، یون‌ها ممکن است نتوانند به آن نفوذ کنند تا از ظرفیت آنها بهره ببرند. بنابراین برای دستیابی به ظرفیت بالا، مطابقت اندازه یون‌های الکتروولیت با اندازه منافذ بسیار مهم است [۲].



شکل ۱-۱۹: شماتیک الکتروود برای سوپرکازن دو لایه الکترواستاتیک

همچنین بر اساس شکل ۱-۱۹، اندازه ذرات می‌تواند بر روی بخش‌های از ذرات کربن که در معرض محلول الکتروولیت هستند، تاثیر گذارد. به طور کلی هر چه لایه ماتریسی متخلخل‌تر باشد، بخش‌های در معرض آن بزرگ‌تر می‌شود. بنابراین اندازه ذرات کربن برای بدست آوردن بهترین نفوذ باید بهینه شود. اما اگر منافذ لایه ماتریس الکتروود خیلی زیاد باشند، از رسانایی الکتریکی لایه ماتریسی کاسته می‌شود و منجر به مقاومت بالای لایه الکتروود و چگالی توان کمتر سوپرکازن می‌شود. بنابراین بین میزان تخلخل و رسانایی مواد الکتروود یک ارتباط دو طرفه^۱ وجود دارد [۲].

۱-۲-۳-۲- ظرفیت مواد کربن متخلخل و لایه‌های الکتروود همراه آنها

با توجه به ظرفیت دیفرانسیلی لایه ماتریسی الکتروود، اگر غلظت الکتروولیت مورد استفاده به اندازه کافی زیاد باشد تا لایه پخش از بین رود، مدل‌سازی دو لایه GCS برای ظرفیت هنوز هم قابل استفاده است. اما اگر از محلول الکتروولیت بسیار رقیق استفاده شود، به دلیل توزیع پتانسیل در کانال‌های الکتروولیت داخل لایه متخلخل، وضعیت پیچیده‌تر می‌شود.

در سوپرکازن‌ها، غلظت الکتروولیت معمولاً زیاد است ($> 1.0 M$) که موجب می‌شود لایه پخش از بین رود و لایه هلمهولتز باقی بماند. این شرایط باعث افزایش ظرفیت لایه الکتروود شده و امکان ذخیره بیشتر بار را فراهم می‌نماید. علاوه بر این، اگر اندازه ذرات ماده از ضخامت لایه هلمهولتز بزرگتر باشد ($< 1 nm$)، نتیجه‌گیری حاصل از الکتروود

^۱ Trade-off

مسطح ممکن است هنوز هم برای حالت ذرات قابل استفاده باشد. اندازه ذرات کربن استفاده شده در سوپرخازن‌ها معمولاً ۱۰ تا ۵۰ نانومتر می‌باشند و بسیار بزرگتر از ضخامت لایه هلمهولتز (1 nm) هستند. برای بیان ظرفیت چنین موادی با سطح موثر الکتروود بالا، یک ظرفیت ویژه (C_{sp} با واحد $F \cdot g^{-1}$) به صورت رابطه (۴۵-۱) تعریف شده است [۲].

$$C_{sp} = \frac{C_m}{m} \quad 45-1$$

که در آن C_m ظرفیت اندازه‌گیری شده (F) با استفاده از لایه الکتروود ساخته شده از این ماده و m جرم ماده الکتروود (g) است.

از لحاظ تئوری باید امکان محاسبه ظرفیت ویژه مواد الکتروود بر اساس جرم آن در لایه ماتریس، چگالی ظرفیت دیفرانسیلی آن (C_{dl} با واحد $F \cdot m^{-2}$) و کل سطح خاص ذرات کربن وجود داشته باشد. در شرایط عادی این سطح را می‌توان با روش BET^۱ اندازه‌گیری نمود و به صورت S_{BET} با واحد $m^2 \cdot g^{-1}$ بیان نمود [۲].

$$C_{sp} = \frac{S_{BET} C_{dl}}{m} \quad 46-1$$

از رابطه (۴۶-۱) به نظر می‌رسد که هر چه سطح موثر مواد بزرگتر باشد، ظرفیت ویژه آنها بالاتر می‌رود. با این حال، هنگامی که مساحت سطح خاص (SSA) بزرگتر از $1200 \text{ m}^2 \cdot g^{-1}$ باشد، با افزایش بیشتر SSA ، ظرفیت ویژه اشباع می‌شود. در SSA زیاد، منافذ دیوارها نازک‌تر می‌شوند و موجب تنگی فضا برای تجمع بار در این منافذ می‌گردد. تخمین ظرفیت ویژه یک الکتروود بر اساس رابطه (۴۶-۱)، به دلیل پراکندگی زیاد ظرفیت دیفرانسیلی برای مواد کربن متخلخل، دقیق نیست. دلیل این امر تنوع گسترده انواع کربن، مانند پودرها و پارچه‌های کربن فعال، نانوتیوب‌ها و آبروژل‌هاست [۲].

حتی یک ذره کربن تنها دارای ساختاری پیچیده با شکل‌های مختلف است. به عنوان مثال، یک ذره کربن فعال (SPECTRACAB) به صورت تصادفی شامل ورق‌های گرافیتی تک لایه، دو لایه و سه لایه است. این ورق‌های گرافیتی شامل دو جهت سطح پایه و سطح لبه هستند. با توجه به ظرفیت‌های دیفرانسیلی مختلف، انتخاب یک مقدار ظرفیت دیفرانسیلی برای محاسبه دشوار است. برای مواد کربن، ظرفیت دیفرانسیلی بین $0/05$ تا 1 فاراد بر سانتیمتر مربع است و به شکل کربن و الکتروولیت مورد استفاده، بستگی دارد.

با استفاده از رابطه (۴۶-۱) پیش‌بینی می‌شود که مقدار ظرفیت ویژه محاسبه شده بر اساس سطح BET باید بزرگتر از مقدار اندازه‌گیری شده باشد. این امر به این دلیل اتفاق می‌افتد که بخش کمی از کل مساحت سطح کربن در لایه ماتریس بی‌اثر است، بنابراین مساحت ذرات استفاده شده به 100% نمی‌رسد. به عنوان مثال، هنگام استفاده از کربن

^۱ Brunauer-Emmett-Teller (BET)

فعال (Carbot Inc و Carbon Black BP2000) به عنوان ماده ساخت لایه الکتروود، ظرفیت ویژه اندازه‌گیری شده این ماده تقریباً ۹۰ فاراد بر گرم است. کربن BP2000 دارای سطح BET تقریباً برابر $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ است. اگر فرض شود که ظرفیت دیفرانسیلی ماده کربن در محدوده $0.1 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ باشد، ظرفیت ویژه محاسبه شده باید $150 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ باشد که بزرگتر از مقدار اندازه‌گیری شده $90 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ است. این نشان می‌دهد که مقدار محاسبه شده عملاً منعکس کننده وضعیت واقعی نیست.

در مقایسه با محاسبه ظرفیت ویژه مواد الکتروود به صورت تئوری، اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی در بدست آوردن ظرفیت‌های ویژه و دیفرانسیلی با استفاده از لایه الکتروود ساخته شده به نتایج دقیقتری منجر می‌شوند. در آزمایش‌ها می‌توان ظرفیت کل لایه الکتروود را اندازه‌گیری نمود، سپس ظرفیت دیفرانسیلی را با استفاده از رابطه (۱-۴۷) محاسبه نمود.

$$C_{dl} = \frac{C_m}{S_{BET}} \quad 47-1$$

این ظرفیت دیفرانسیلی، ظرفیت دیفرانسیلی ظاهری نامیده می‌شود. در جدول ۱-۳ ظرفیت‌های دیفرانسیلی و ویژه برای چند ماده کربنی ذکر شده است [۲].

جدول ۱-۳: ظرفیت‌های ویژه و دیفرانسیلی برای مواد کربن متخلخل

ظرفیت ویژه ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	ظرفیت دیفرانسیلی ($\times 10^{-4} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	الکتروولیت	مساحت سطح ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	مواد کربنی
۴۵	۰/۱۹	10% NaCl	۱۲۰۰	کربن فعال
۶/۶ تا ۲۳/۷	۰/۰۸	1 M H_2SO_4	۸۰ تا ۲۳۰	کربن سیاه
	۰/۱۰	31% KOH		
۳۰	۰/۰۶۹	0.51 M EtNBF ₄ in Propylene carbonate	۱۶۳۰	پارچه فیبر کربنی
۶۰	سطح پایه: ۰/۰۳ سطح لبه: ۰/۵ تا ۰/۷	0.9 N NaF	جامد	گرافیت
-	۰/۳۵	10% NaCl	۴	پودر گرافیت
		4M KOH	۶۵۰	آبروژل کربن
	۰/۱۳	0.9 N NaF	جامد	کربن شیشه‌ای
۱۲ تا ۱۲۰		$\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}$	۴۰۰ تا ۶۰۰	نانوتیوب کربنی
۱۰۰ تا ۲۰۰		2M KCl	۴۰۰ تا ۱۵۰۰	گرافن

۴-۲-۱- ساختار و عملکرد سوپرکازن‌های دو لایه الکترواستاتیک

۱-۴-۲-۱- ساختار و ظرفیت

ساختار سوپرکازن‌های دو لایه الکترواستاتیک شبیه باتری است که شامل دو الکتروود متشکل از یک ماده کربن است که در شکل ۱-۱۵ نشان داده شده است. هر دو الکتروود متخلخل، یکسان هستند و با یک منبع تغذیه خارجی برای نگه داشتن بارهای متضاد، یکی منفی و دیگری مثبت، شارژ می‌شوند. لایه‌های فعال الکتروود از ذرات کربن ساخته شده‌اند که از طریق یک چسب مانند PTFE و دو کلکتور جریان فشرده شده با هم جمع شده‌اند. جداکننده بین دو الکتروود از یک ماده عایق الکتریکی متخلخل ساخته شده که برای جلوگیری از تماس و اتصال کوتاه استفاده می‌شود و همچنین مسیرهایی برای یون‌های الکتروولیت فراهم می‌نماید. لایه‌های الکتروود و جداکننده متخلخل با محلول الکتروولیت پر می‌شوند.

یک دو لایه در هر طرف الکتروود ایجاد می‌شود و شامل لایه‌های هلمهولتز و پخش در طول واسط محلول الکتروولیت-ذرات کربن است. ظرفیت در رابطه (۱-۱۸) بیان شده است. ظرفیت کلی یک سوپرکازن می‌تواند به صورت اتصال سری دو ظرفیت دیفرانسیلی، باشد. اگر ظرفیت الکتروود مثبت به صورت رابطه (۱-۴۸) باشد.

$$C_{dl,p} = \left(\frac{C_{H,p} C_{diff,p}}{C_{H,p} + C_{diff,p}} \right) \quad 48-1$$

و ظرفیت الکتروود منفی به صورت رابطه (۱-۴۹) باشد.

$$C_{dl,n} = \left(\frac{C_{H,n} C_{diff,n}}{C_{H,n} + C_{diff,n}} \right) \quad 49-1$$

حداکثر ظرفیت سوپرکازن (C_{dl}^T) به صورت رابطه (۱-۵۰) است.

$$C_{dl}^T = \frac{C_{dl,p} C_{dl,n}}{C_{dl,p} + C_{dl,n}} \quad 50-1$$

برای سوپرکازن‌های دو لایه الکترواستاتیک، دو الکتروود یکسان هستند و این به این معناست که $C_{dl,p} = C_{dl,n}$. بنابراین رابطه (۱-۵۰) به صورت زیر تغییر می‌کند.

$$C_{dl}^T = \frac{1}{2} C_{dl,p} = \frac{1}{2} C_{dl,n} \quad 51-1$$

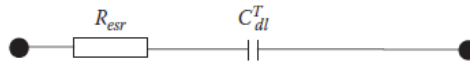
حداکثر ظرفیت سوپرکازن دو لایه برابر با نصف ظرفیت الکتروود تنهاست. توجه به این نکته ضروری است که رابطه (۱-۵۱) تنها برای سوپرکازن‌های متقارن که دو الکتروود یکسان هستند، قابل استفاده است. برای سوپرکازن‌هایی

که در آن دو الکتروود یکسان نیستند قابل استفاده نیست. با این حال، رابطه (۵۰-۱) برای سوپرکازن‌های متقارن و نامتقارن کاربرد دارد. در یک سوپرکازن نامتقارن، الکتروود با ظرفیت کمتر سهم بیشتری در ظرفیت دارد [۲].

۲-۴-۲-۱- مقاومت سری معادل^۱

اگر یک جریان سینوسی متناوب به خازن ایده‌آل اعمال شود، ولتاژ خروجی باید مستقل از فرکانس، ۹۰ درجه با آن اختلاف فاز داشته باشد. با این حال، در یک سوپرکازن، اختلاف فاز ولتاژ خروجی معمولاً کمتر از ۹۰ درجه است که مبین این است که یک مقاومت سری با خازن کوپل شده است. این جزء مهمی، به صورت مقاومت سری معادل (ESR^۱) تعریف می‌شود.

در سوپرکازن‌های دولایه الکترواستاتیک، یک مقاومت سری واقعی وجود دارد که شامل مقاومت تماسی کلکتور جریان و لایه الکتروود، مقاومت بین ذرات لایه الکتروود به دلیل ماهیت متخلخل، مقاومت کنتاکت رسانای خارجی، مقاومت الکتروولیت و مقاومت ناشی از تلفات دی‌الکتریک می‌باشد. شکل ۲۰-۱ یک مدار معادل ساده سوپرکازن دولایه الکترواستاتیک را در حضور ESR نشان می‌دهد.



شکل ۲۰-۱: مدار معادل سوپرکازن در حضور مقاومت سری معادل

امپدانس AC مدار معادل سلول سوپرکازن شکل ۲۰-۱، با رابطه (۵۲-۱) محاسبه می‌شود.

$$Z_{cell}^j = R_{esr} - j \frac{1}{2\pi f C_{dl}^T} \quad ۵۲-۱$$

که f فرکانس AC با واحد هرتز می‌باشد. اندازه Z_{cell}^j از رابطه (۵۳-۱) محاسبه می‌گردد.

$$|Z_{cell}^j| = \sqrt{(R_{esr})^2 + \left(\frac{1}{2\pi f C_{dl}^T}\right)^2} \quad ۵۳-۱$$

استفاده از طیف‌سنجی امپدانس AC در فرکانس‌های خیلی بالا نشان می‌دهد که امپدانس بدست آمده همان R_{esr} است، زیرا قسمت دوم رابطه (۵۳-۱) بسیار کوچکتر از قسمت اول می‌شود. در فرکانس‌های AC خیلی پایین، بخش دوم رابطه (۵۳-۱) بسیار بزرگتر از بخش اول خواهد بود و امپدانس AC بدست آمده در این حالت را می‌توان از C_{dl}^T بدست

^۱ Equivalent Series Resistance (ESR)

آورد. موارد مذکور امکان محاسبه جداگانه R_{esr} و C_{dl}^T را فراهم می کند. روش دیگر اندازه گیری R_{esr} ، استفاده از منحنی شارژ-دشارژ است در صورتی که اندازه آن به مقدار کافی بزرگ باشد.

ESR یک پارامتر مهم در ارزیابی عملکرد یک سوپرکازن، به ویژه چگالی توان آن است، زیرا ESR نرخ‌هایی را که خازن می تواند با جریان یا ولتاژ معین شارژ یا دشارژ شود، محدود می کند [۲].

۱-۲-۴-۲-۱- کاهش^۱ حرارتی ESR

افت ولتاژ ایجاد شده توسط مقاومت سلول بر ظرفیت شارژ و دشارژ سلول تاثیر می گذارد. تلفات غیرایده آل، ناحیه موثر ذخیره بار و در نتیجه ظرفیت بار سلول را محدود می کند. تلفات بار در درجه اول به صورت گرما از بین می رود. تلفات توان مقاومتی غیرایده آل می تواند خیلی سریع گرمای غیرقابل قبولی را تولید کند. حتی سلول های تجاری طراحی شده برای داشتن مقاومت کم، به عنوان مثال سلول Maxwell K2 (جدول ۱-۴)، می توانند خیلی سریع گرما را انباشته کنند.

جدول ۱-۴: مشخصات سلول Maxwell K2

مقدار	جزئیات مشخصات
۶۵۰ فاراد	ظرفیت سلول
۰/۸ میلی اهم	ESR
۲/۷ ولت	ولتاژ عملکردی
۶/۸ کیلووات بر کیلوگرم	حداکثر توان خاص قابل استفاده
۱۶۰ گرم	وزن سلول

اگر سلول بر اساس مشخصات موجود در جدول با توان قابل استفاده ۱ kW کار کند، جریان عبوری از تجهیز حدود ۴۰۰ آمپر ($I = P/V$) خواهد بود و مقدار قابل توجهی گرما ($P_{lost} = R_{esr}I^2$) به دلیل مقاومت کوچک تولید می شود. چنین مقدار زیادی تلفات گرمایی در یک حجم کم می تواند موجب کاهش سریع کارایی و آسیب رسیدن به اجزاء الکتریکی شود. همچنین اگر گرما به صورت ایمن از تجهیز دور نشود، الکترولیت متورم شده و مواد پوششی ذوب می شوند. خازن ها می توانند این نوع جریان زیاد را برای یک بازه زمانی بسیار کوچک قبل از خرابی تحمل کنند. با این حال، برای یک عملکرد عادی، آسیب های ناشی از گرما، حداکثر جریان عملی سوپرکازن K2 را با وجود ESR کم موجود در تجهیز به ۸۸ آمپر و توان آن را به $۱/۴۹ kW/kg$ محدود می کند. این موضوع اهمیت غیرایده آل بودن را نشان می دهد و همچنین مشخص می نماید که چگونه مواد فعال با مقاومت بالاتر عملکرد تجهیز را به طور موثر محدود می کنند [۲].

^۱ Degardation

۱-۲-۴-۳- مقاومت نشتی

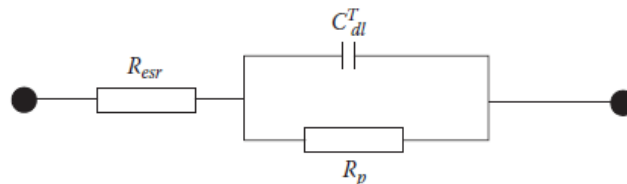
در یک سوپرکازن دو لایه الکترواستاتیک ایده‌آل، وقتی که پتانسیل الکتروود در یک محدوده مشخص شارژ شود، هیچ باری برای عبور از واسط دو لایه در نظر گرفته نمی‌شود. چگالی جریان عبوری از سوپرکازن (i_{dl}) (i_{cell})، چگالی جریان شارژ یا دشارژ دو لایه است. با این حال، وقتی که پتانسیل الکتروود تجزیه الکتروشیمیایی الکتروودیت یا حلال فراتر می‌رود یک چگالی جریان نشتی (i_{lk}) ناشی از چندین فرایند نامطلوب و همچنین چگالی جریان نشتی فارادیک (i_F) بوجود می‌آید. این امر موجب ایجاد واکنش‌های فارادیک و انتقال بار در دو لایه شود. کل چگالی جریان مورد استفاده برای شارژ و دشارژ سلول سوپرکازن (i_{cell}) از رابطه (۵۴-۱) بدست می‌آید.

$$i_{cell}(charging) = i_{dl} + i_{lk} + i_{iF} \quad or \quad i_{cell}(discharging) = i_{dl} - i_{lk} - i_{iF} \quad ۵۴-۱$$

رابطه فوق نشان می‌دهد که با توجه به جریان نشتی و جریان نشتی فارادیک، جریان مورد استفاده برای شارژ سوپرکازن بزرگتر از حد مورد انتظار است و جریان بدست آمده از دشارژ آن کمتر از حد انتظار است. توجه به این نکته ضروری است که دو چگالی جریان نشتی باعث دشارژ خودی یک سوپرکازن می‌شوند که برای کاربردهای عملی مطلوب نیست. چگالی جریان نشتی فارادیک، یک چگالی جریان واکنش الکتروشیمیایی است، بنابراین به شدت به پتانسیل الکتروود وابسته است و می‌تواند به صورت ترکیبی از چگالی جریان سینتیک^۱ (i_K) و چگالی جریان محدود کننده پخش (i_d) بیان شود (رابطه (۵۵-۱)).

$$i_F = \frac{i_d i_K}{i_K + i_d} \quad ۵۵-۱$$

i_K ممکن است به دلیل غلظت زیاد بسیار بزرگتر از i_d باشد و چگالی جریان نشتی فارادیک معمولاً توسط i_K تامین می‌شود. با توجه به چگالی جریان نشتی، می‌توان یک مقاومت نشتی یا مقاومت موازی نشتی را به صورت R_p تعریف نمود. با در نظر گرفتن مقاومت نشتی با مقاومت سری معادل، مدار معادل به صورت شکل ۱-۲۱ می‌شود. توجه به این نکته مهم است که مقدار R_p به پتانسیل الکتروود بستگی دارد، در حالی که R_{ESR} نسبت به تغییرات ولتاژ ثابت است.



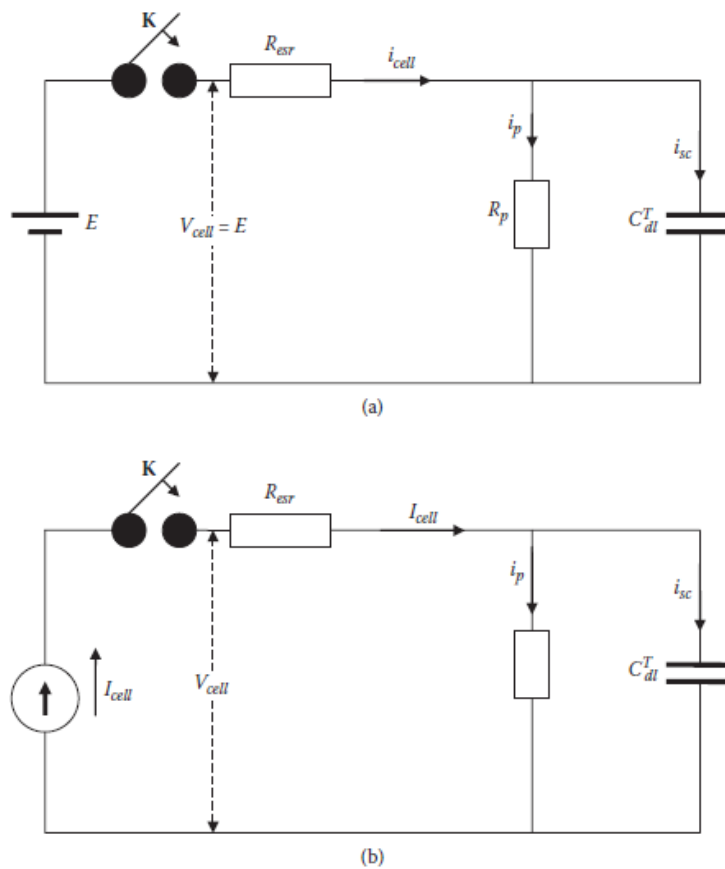
شکل ۱-۲۱: مدار معادل سوپرکازن با در نظر گرفتن دو مقاومت نشتی و ESR

^۱ Kinetic Current Density

معمولا مقدار R_p بزرگ و بسیار بزرگتر از R_{esr} است و تاثیر آن بر شارژ و دشارژ سوپرکازن ناچیز است مگر این که با سرعت کند انجام گیرد. علاوه بر این انواع دیگر فرایندهای غیرفارادیک همچون عدم یکنواختی پذیرش بار در منافذ و همچنین اتصال کوتاه شدن آند و کاتد از الکترودهای دوقطبی در اثر اتصال نادرست نیز می‌توانند موجب دشارژ خودی سوپر کازن شوند [۲].

۱-۲-۴-۴- شارژ و دشارژ سوپرکازن

هنگام شارژ و دشارژ یک سوپرکازن، حالت‌های مختلف وجود دارد: (۱) شارژ و دشارژ در یک ولتاژ ثابت سلول به منظور ثبت تغییرات جریان سلول با زمان (۲) شارژ و دشارژ در یک جریان ثابت به منظور ثبت تغییرات ولتاژ با زمان (۳) دشارژ در توان ثابت، به منظور ثبت تغییرات جریان همزمان با کاهش ولتاژ. به منظور استخراج رفتارهای شارژ و دشارژ یک سوپرکازن از مدار شکل ۱-۲۲، استفاده می‌شود. توجه به این نکته ضروری است که تعیین رفتار ریاضی مقاومت نشتی وابسته به پتانسیل (R_p) در شکل ۱-۲۲ به دلیل وابستگی نامشخص به پتانسیل، پیچیده و دشوار است. با این حال، درک این که R_p با پتانسیل الکتروود تغییر می‌کند، مهم است.



شکل ۱-۲۲: مدار معادل شارژ سوپرکازن (a) در ولتاژ ثابت و (b) در جریان ثابت

۱-۴-۴-۲-۱- شارژ در ولتاژ سلول ثابت

همان‌طور که در شکل ۲۲-۱ بخش (a) نشان داده شده است، در این حالت ولتاژ شارژ مقداری ثابت و برابر با E است. وقتی که کلید در زمان $t=0$ (زمان شارژ است) بسته می‌شود، فرایند شارژ شروع می‌شود. با این فرض که قبل از شروع شارژ، سوپرکازن در حالت شارژ صفر بوده و ولتاژ در تمامی قسمت‌های سوپرکازن برابر با صفر است، در زمان $t \geq 0$ ، جریان شارژ سوپرکازن را می‌توان به صورت رابطه (۵۶-۱) و افت ولتاژ در سراسر سوپرکازن را به صورت رابطه (۵۷-۱) بیان نمود.

$$i_{cell} = \frac{E}{R_{esr} + R_p} + \frac{R_p E}{R_{esr}(R_{esr} + R_p)} \exp\left(-\frac{R_{esr} + R_p}{R_{esr} R_p C_{dl}^T} t\right) \quad (56-1)$$

$$V_{sc} = \frac{R_p E}{R_{esr} + R_p} \left(1 - \exp\left(-\frac{R_{esr} + R_p}{R_{esr} R_p C_{dl}^T} t\right)\right) \quad (57-1)$$

رابطه (۵۶-۱) در $t=0$ حداکثر جریان شارژ را که برابر با $i_{cell} = \frac{E}{R_{esr}}$ است و در $t = \infty$ (لحظه‌ای که سوپرکازن به طور کامل شارژ شده است) جریان شارژ برابر با $i_{cell} = \frac{E}{R_{esr} + R_p}$ را نشان می‌دهد. این نشان می‌دهد که حتی اگر سوپرکازن به صورت کامل شارژ شود، چگالی جریان اضافی برای غلبه بر دشوار خودی ناشی از R_p لازم است. با این حال، اگر واکنش نشت رخ ندهد، $R_p \rightarrow \infty$ ، i_{cell} را می‌توان به صورت رابطه (۵۸-۱) ساده نمود:

$$i_{cell} = \frac{E}{R_{esr}} \exp\left(-\frac{t}{R_{esr} C_{dl}^T}\right) \quad (58-1)$$

در اینجا وقتی که $t \rightarrow \infty$ ، جریان شارژ صفر می‌شود که نشان دهنده این است که هیچ چگالی جریان اضافی برای غلبه بر دشوار خودی لازم نیست. در عمل، $R_p \gg R_{esr}$ است، بنابراین می‌توان رابطه (۵۶-۱) را به رابطه (۵۸-۱) ساده نمود.

مطابق رابطه (۵۶-۱)، هنگام شارژ یک سوپرکازن ایده‌آل ($R_{esr} = 0$ و $R_p = \infty$) با استفاده از ولتاژ ثابت، تا زمانی که ولتاژ بر روی سوپرکازن اعمال شود، جریان بی‌نهایت خواهد بود. حتی در مواردی که $R_{esr} \rightarrow 0$ و $R_p \neq \infty$ باشد، ولتاژ سوپرکازن بلافاصله پس از اعمال ولتاژ ثابت E همان‌طور که در رابطه (۵۷-۱) مشاهده می‌شود، به E می‌رسد. [۲]

۱-۴-۴-۲-۲- شارژ در جریان سلول ثابت

بخش (b) شکل ۲۲-۱، شارژ سوپرکازن در چگالی جریان ثابت را نشان می‌دهد. چگالی جریان ثابت شارژ i_{cell} و ولتاژ سلول v_{cell} است. با فرض این که قبل از شروع شارژ، سوپرکازن در حالت شارژ صفر باشد، وقتی که سوئیچ در $t=0$ بسته می‌شود، فرایند شارژ شروع می‌شود و ولتاژ شارژ سوپرکازن در $t \geq 0$ به صورت رابطه (۵۹-۱) بیان می‌شود.

$$V_{cell} = I_{cell}R_{esr} + I_{cell}R_p \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{R_p C_{dl}^T}\right) \right) \quad ۵۹-۱$$

رابطه (۵۹-۱) نشان می‌دهد که در $t=0$ ، $V_{cell} = I_{cell} R_{esr}$ و در $t = \infty$ (زمانی که سوپرکازن به طور کامل شارژ شده است)، $V_{cell} = I_{cell} R_{esr} + I_{cell} R_p$ است. در این حالت ولتاژ کل سوپرکازن (V_{sc}) به حداکثر مقدار خود که به صورت V_{sco} تعریف می‌شود و با $I_{cell} R_p$ برابر است، می‌رسد. اگر جریان نشتی وجود نداشته باشد، $R_p \rightarrow \infty$ ، رابطه (۵۹-۱) را می‌توان به صورت رابطه (۶۰-۱) ساده نمود.

$$V_{cell} = I_{cell}R_{esr} + I_{cell} \frac{t}{C_{dl}} \quad ۶۰-۱$$

با استفاده از رابطه (۶۰-۱)، زمان (t_c) لازم برای شارژ یک سوپرکازن به سطح ولتاژ هدف (V_T) وقتی قابل دستیابی است که:

$$V_{cell} = V_T : t_c = C_{dl}^T \left(\frac{V_T - I_{cell}R_{esr}}{I_{cell}} \right) \quad ۶۱-۱$$

رابطه (۶۰-۱) نشان می‌دهد که ولتاژ سلول رابطه خطی با زمان شارژ دارد. توجه به این نکته مهم است که رابطه (۶۰-۱) می‌تواند برای توصیف مدار شکل ۲۰-۱ استفاده شود. حال اگر ESR وجود نداشته باشد ($R_{esr} \rightarrow 0$)، ولتاژ سلول به صورت رابطه (۶۲-۱) می‌شود.

$$V_{cell} = I_{cell}R_p \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{R_p C_{dl}^T}\right) \right) \quad ۶۲-۱$$

اگر یک سوپرکازن ایده‌آل ($R_{esr} = 0, R_p = \infty$) با یک جریان ثابت شارژ شود، ولتاژ سلول از رابطه (۶۳-۱) محاسبه می‌شود [۲].

$$V_{cell} = I_{cell} \frac{t}{C_{dl}^T} \quad ۶۳-۱$$

۱-۲-۴-۳- دشارژ سوپرکازن در مقاومت ثابت

اگر یک سلول سوپرکازن پس از شارژ کامل با استفاده از مقاومت بار (R_L) دشارژ شود، مدار معادل مانند بخش (a) شکل ۲۳-۱ رفتار می‌کند و V_{sco} ولتاژ اولیه سوپرکازن است که برای دشارژ استفاده می‌شود. هنگامی که کلید در $t = 0$ بسته می‌شود، ولتاژ سوپرکازن (V_{sc}) و چگالی جریان (i_{sc}) در زمان $t \geq 0$ به ترتیب با روابط (۶۴-۱) و (۶۵-۱) بیان می‌شوند.

$$V_{sc} = V_{sc}^0 \exp\left(-\frac{R_p + R_{esr} + R_L}{R_p(R_{esr} + R_L)C_{dl}^T} t\right) \quad ۶۴-۱$$

$$I_{sc} = \frac{V_{sc}^0(R_p + R_{esr} + R_L)}{R_p(R_{esr} + R_L)} \exp\left(-\frac{R_p + R_{esr} + R_L}{R_p(R_{esr} + R_L)C_{dl}^T} t\right) \quad ۶۵-۱$$

جریان سلول که از R_L عبور می‌کند و ولتاژ سلول که ولتاژ مقاومت بار است، به ترتیب از روابط (۶۶-۱) و (۶۷-۱) محاسبه می‌شوند.

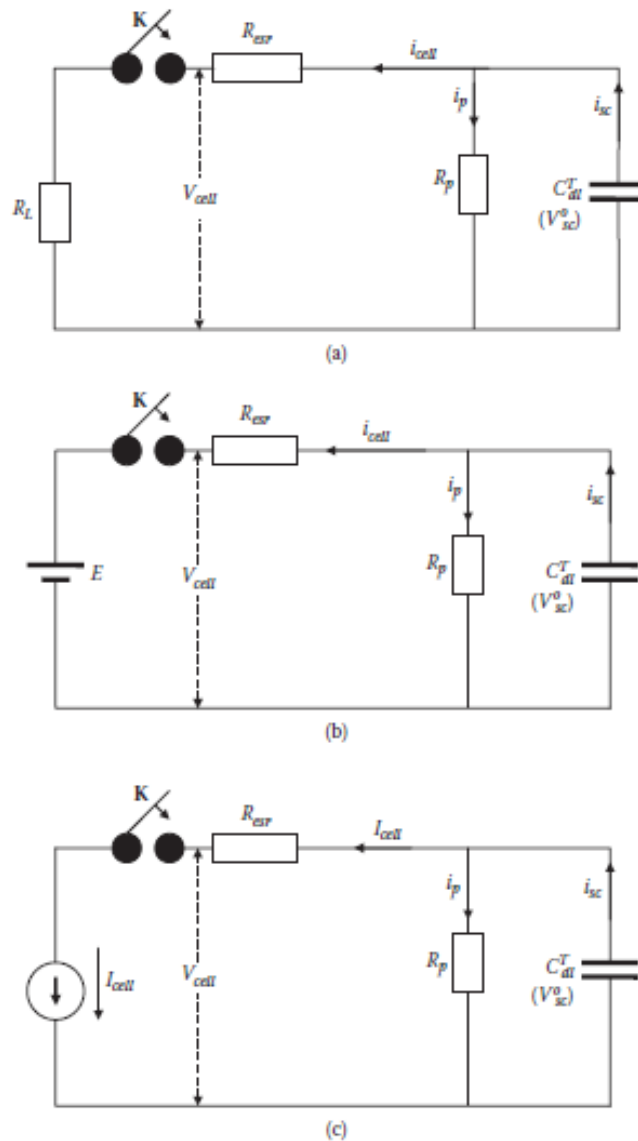
$$i_{cell} = \frac{V_{sc}}{R_{esr} + R_L} = \frac{V_{sc}^0}{R_{esr} + R_L} \exp\left(-\frac{R_p + R_{esr} + R_L}{R_p(R_{esr} + R_L)C_{dl}^T} t\right) \quad ۶۶-۱$$

$$V_{cell} = V_{sc} - i_{cell}R_{esr} = V_{sc}^0 \left(1 - \frac{R_{esr}}{R_{esr} + R_L}\right) \exp\left(-\frac{R_p + R_{esr} + R_L}{R_p(R_{esr} + R_L)C_{dl}^T} t\right) \quad ۶۷-۱$$

روابط (۶۶-۱) و (۶۷-۱) نشان می‌دهند که وقتی $R_L = 0$ (بدون بار) باشد، i_{cell} برابر با جریان گذرنده از R_{esr} و V_{cell} برابر صفر است. در شرایطی که $R_p \rightarrow \infty$ (بدون جریان ناشی فارادیک)، روابط (۶۶-۱) و (۶۷-۱) به صورت زیر ساده می‌شوند [۲].

$$i_{cell} = \frac{V_{sc}^0}{R_{esr} + R_L} \exp\left(-\frac{t}{(R_{esr} + R_L)C_{dl}^T}\right) \quad ۶۸-۱$$

$$V_{cell} = V_{sc}^0 \left(1 - \frac{R_{esr}}{R_{esr} + R_L}\right) \exp\left(-\frac{t}{(R_{esr} + R_L)C_{dl}^T}\right) \quad ۶۹-۱$$



شکل ۱-۲۳: مدار معادل دشارژ سوپرخازن (a) در مقاومت ثابت، (b) ولتاژ ثابت و (c) جریان ثابت

۱-۲-۴-۴-۴-۲-۱- دشارژ سلول سوپرخازن در ولتاژ ثابت

هنگامی که یک سلول سوپرخازن با استفاده از فرایندی با ولتاژ ثابت (E) که از ولتاژ سلول کوچکتر است (V_{sc0}) دشارژ می‌شود، می‌توان مدار معادل آن را مطابق بخش (b) شکل ۱-۲۳ نشان داد. در $t = 0$ سوئیچ بسته است و ولتاژ سوپرخازن (V_{sc}) و چگالی جریان (i_{sc}) در $t \geq 0$ به ترتیب با روابط (۱-۷۰) و (۱-۷۱) تعیین می‌شوند.

$$V_{sc} = V_{sc}^0 - \frac{V_{sc}^0(R_p + R_{esr}) - ER_p}{R_{esr} + R_p} \left[1 - \exp\left(-\frac{R_{esr} + R_p}{R_{esr}R_pC_{dl}^T} t\right) \right] \quad (1-70)$$

$$i_{sc} = \frac{V_{sc}^0(R_p + R_{esr}) - ER_p}{R_{esr} + R_p} \exp\left(-\frac{R_{esr} + R_p}{R_{esr}R_p C_{dl}^T} t\right) \quad ۷۱-۱$$

با ترکیب روابط (۶۹-۱) و (۷۰-۱)، ولتاژ سلول (V_{cell}) و چگالی جریان سلول (i_{cell}) را می‌توان به صورت روابط (۷۲-۱) و (۷۳-۱) بدست آورد.

$$V_{cell} = E \quad ۷۲-۱$$

$$i_{cell} = -\frac{E}{R_p + R_{esr}} + \left(\frac{V_{sc}^0}{R_{esr}} - \frac{ER_p}{R_{esr}(R_{esr} + R_p)}\right) \exp\left(-\frac{R_{esr} + R_p}{R_{esr}R_p C_{dl}^T} t\right) \quad ۷۳-۱$$

وقتی که $R_p \rightarrow \infty$ ، رابطه (۷۳-۱) به صورت رابطه (۷۴-۱) تغییر می‌کند.

$$i_{cell} = \left(\frac{V_{sc}^0 - E}{R_{esr}}\right) \exp\left(-\frac{R_{esr}}{R_{esr}C_{dl}^T} t\right) \quad ۷۴-۱$$

۱-۲-۴-۵- دشارژ سلول سوپرکازن در جریان ثابت

هنگام دشارژ یک سوپرکازن کاملاً شارژ شده با یک جریان ثابت (i_{cell})، مدار معادل آن به صورت بخش (c) شکل ۲۳-۱ می‌باشد. در $t = 0$ کلید بسته می‌شود و ولتاژ سوپرکازن (V_{sc}) و چگالی جریان (i_{sc}) در $t \geq 0$ به ترتیب با روابط (۷۵-۱) و (۷۶-۱) بیان می‌شوند.

$$V_{sc} = V_{sc}^0 - (V_{sc}^0 + I_{cell}R_p) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{R_p C_{dl}^T}\right)\right] \quad ۷۵-۱$$

$$i_{sc} = \frac{(V_{sc}^0 + I_{cell}R_p)}{R_p} \exp\left(-\frac{t}{R_p C_{dl}^T}\right) \quad ۷۶-۱$$

ولتاژ سلولی و چگالی جریان سلولی به ترتیب با روابط (۷۷-۱) و (۷۸-۱) بیان می‌شوند.

$$V_{cell} = -I_{cell}R_{esr} + V_{sc}^0 - (V_{sc}^0 + I_{cell}R_p) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{R_p C_{dl}^T}\right)\right] \quad ۷۷-۱$$

$$i_{sc} = -I_{cell}$$

۷۸-۱

وقتی که $R_p \rightarrow \infty$ می توان رابطه (۷۷-۱) را به صورت رابطه (۷۹-۱) ساده سازی نمود.

$$V_{cell} = -I_{cell}R_{esr} + V_{sc}^0 - I_{cell} \frac{t}{C_{dl}^T} \quad ۷۹-۱$$

زمان (t_{fd}) لازم برای دشارژ کامل سوپرکازن ($V_{cell} = 0$) بر اساس رابطه (۷۹-۱) و به صورت رابطه (۸۰-۱) حاصل می شود.

$$t_{fd} = C_{dl}^T \frac{(V_{sc}^0 - I_{cell}R_{esr})}{I_{cell}} \quad ۸۰-۱$$

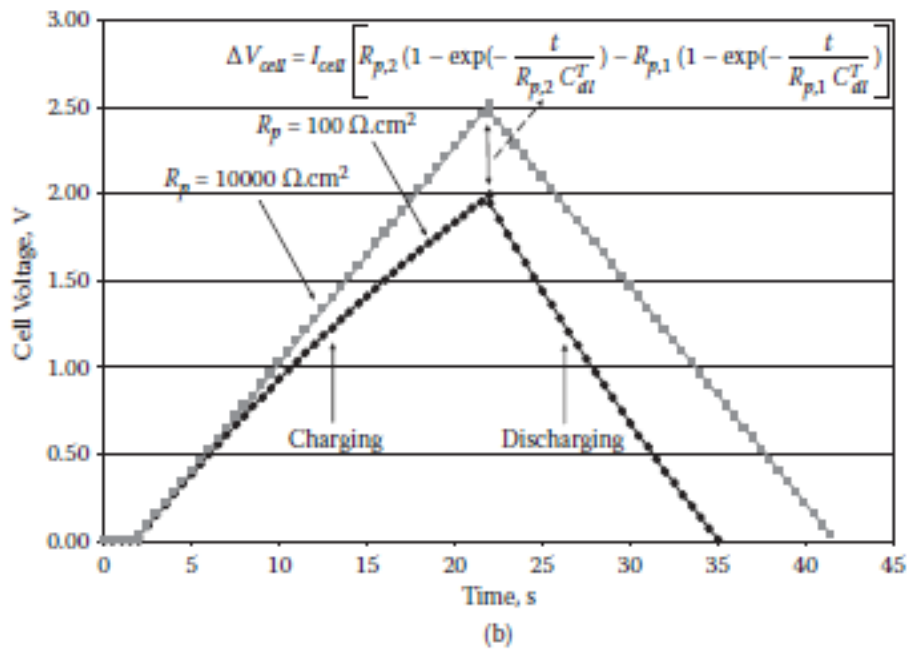
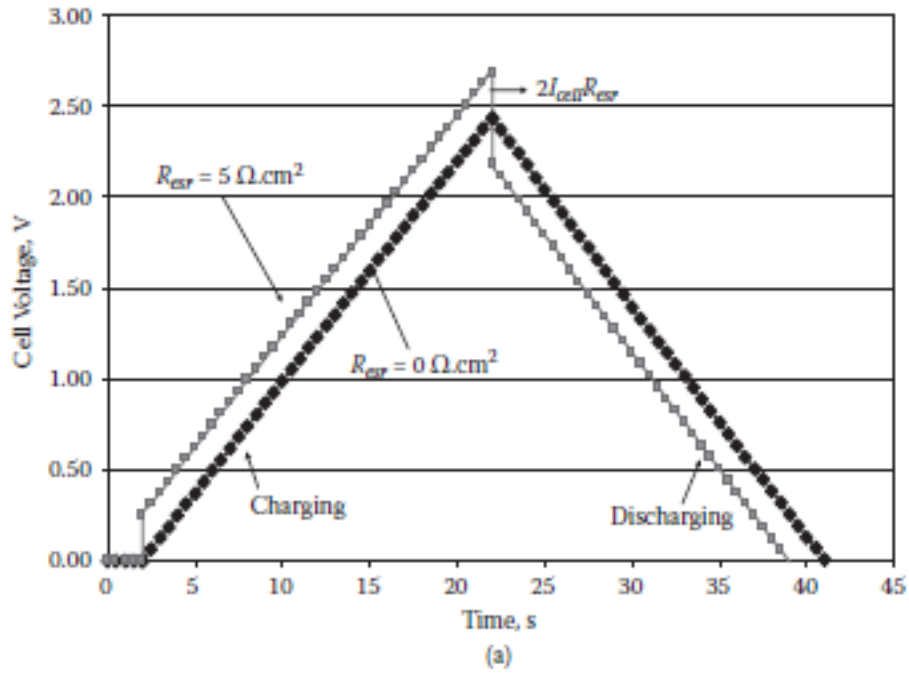
روابط (۷۷-۱) و (۷۸-۱) نشان می دهند که اگر مدت زمان دشارژ طولانی تر از t_{fd} باشد، ولتاژ سلول منفی می شود که این غیرممکن است. بنابراین، هر دو معادله فقط برای $t \leq t_{fd}$ معتبر هستند [۲].

۱-۲-۴-۶- منحنی های شارژ و دشارژ در جریان ثابت

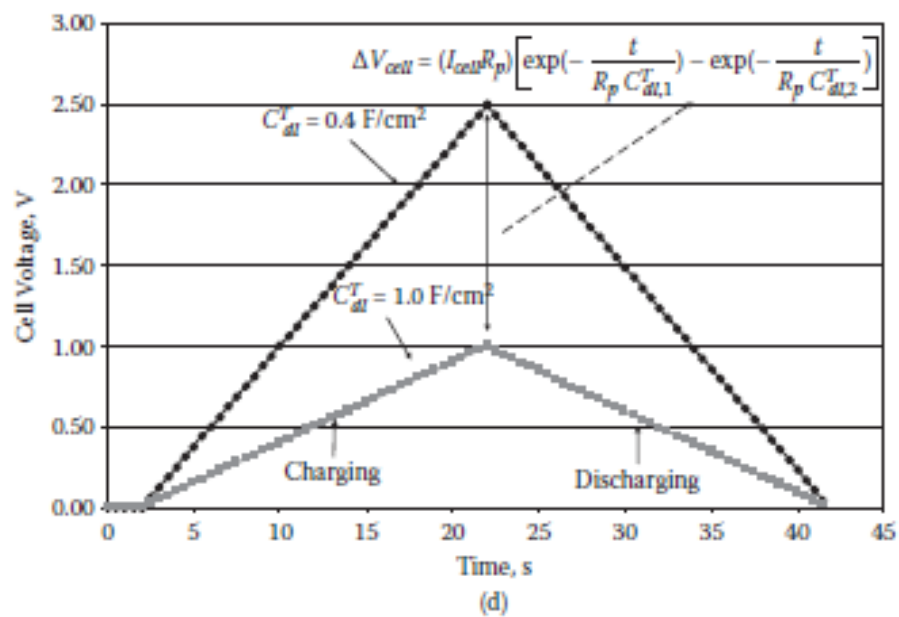
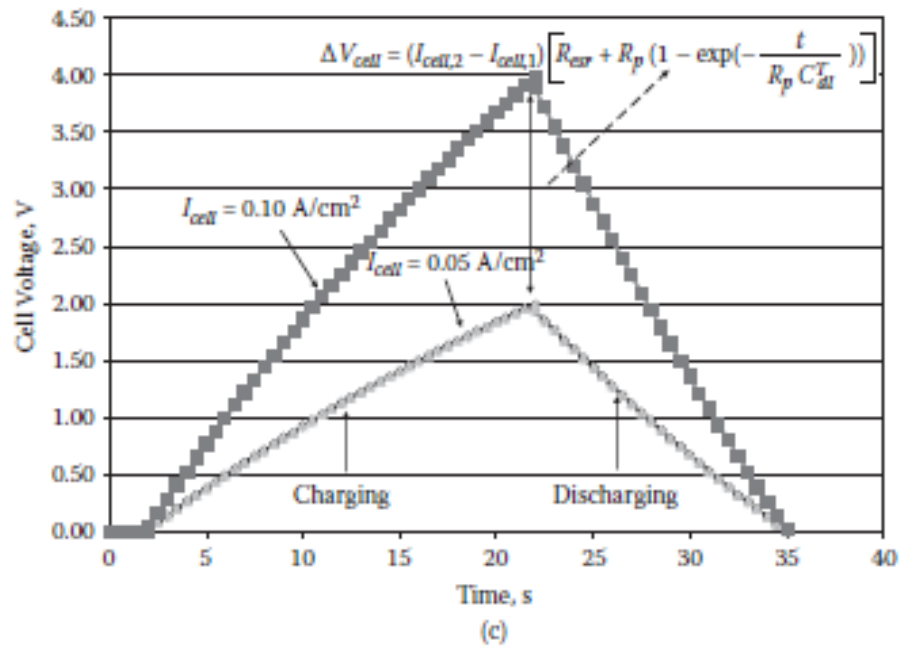
بر اساس رابطه (۵۹-۱) برای شارژ ثابت و رابطه (۷۷-۱) برای دشارژ ثابت، منحنی های شارژ و دشارژ در شکل ۲۴-۱ و شکل ۲۵-۱ نشان داده شده است. توجه به این نکته لازم است که چهار پارامتر متغیر I_{cell} ، R_p ، R_{esr} و C_{dl}^T در روابط (۵۹-۱) و (۷۷-۱) وجود دارد که در هر یک از نمودارهای شکل ۲۴-۱ و شکل ۲۵-۱، یک پارامتر تغییر می کند در حالی که سه پارامتر دیگر ثابت هستند.

در بخش (a) شکل ۲۴-۱، R_{esr} از $0.4 \Omega \cdot cm^2$ تا $10 \Omega \cdot cm^2$ تغییر کرده (با فرض ثابت بودن مقادیر $R_p = 1000 \Omega \cdot cm^2$ ، $C_{dl}^T = 0.4 F \cdot cm^{-2}$ و $I_{cell} = 0.05 A \cdot cm^{-2}$) و اختلاف ولتاژ بین منحنی های شارژ با مقدار $I_{cell}R_{esr}$ مطابقت دارند یعنی $\Delta V_{cell} = I_{cell}R_{esr}$ ، که از آن می توان مقدار R_{esr} را بدست آورد. در بخش (b) شکل ۲۴-۱، منحنی های شارژ و دشارژ برای دو مقدار R_p $100 \Omega \cdot cm^2$ و $10000 \Omega \cdot cm^2$ (با فرض ثابت بودن مقدار $R_{esr} = 0.5 \Omega \cdot cm^2$ ، $C_{dl}^T = 0.4 F \cdot cm^{-2}$ و $I_{cell} = 0.05 A \cdot cm^{-2}$) فراهم شده و نشان دهنده این است که در مقدار کم R_p ، این منحنی ها از حالت خطی خارج می شوند. این مشاهدات نشان می دهند که در زمان شارژ و دشارژ یک سوپرکازن در جریان ثابت، جریان نشتی فارادیک به اندازه کافی بزرگ است که اگر منحنی ولتاژ-زمان خطی نباشد، تاثیرگذار است. در بخش (b) شکل ۲۴-۱ وقتی که R_p از $R_{p,1}$ به $R_{p,2}$ تغییر می کند، اختلاف ولتاژ بین دو منحنی شارژ در هر زمان از رابطه (۸۱-۱) قابل محاسبه است.

$$\Delta V_{cell} = I_{cell} \left[R_{p,2} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{R_{p,2}C_{dl}^T}\right) \right) - R_{p,1} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{R_{p,1}C_{dl}^T}\right) \right) \right] \quad ۸۱-۱$$



شکل ۱-۲۴: منحنی‌های شارژ و دشارژ محاسبه شده.



شکل ۱-۲۵: ادامه منحنی‌های شارژ و دشارژ محاسبه شده

در بخش (c) شکل ۱-۲۵، از $I_{cell,1} = 0.05 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ به $I_{cell,2} = 0.1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ تغییر می‌کند (با فرض ثابت بودن $R_p = 100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ، $C_{dl}^T = 0.4 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ و $R_{esr} = 0.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) و اختلاف ولتاژ در هر زمان از رابطه (۱-۸۲) قابل محاسبه است.

$$\Delta V_{cell} = (I_{cell,2} - I_{cell,1}) \left[R_{esr} + R_p \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{R_p C_{dl}^T}\right) \right) \right] \quad ۱-۸۲$$

در بخش (d) شکل ۱-۲۵، مقدار $C_{dl,1}^T = 0.4 F.cm^{-2}$ تا $C_{dl,2}^T = 1.0 F.cm^{-2}$ تغییر می‌کند (با فرض ثابت بودن $R_p = 10000 \Omega.cm^2$ ، $I_{cell} = 0.05 A.cm^{-2}$ و $R_{esr} = 0.05 \Omega.cm^2$) و اختلاف ولتاژ در هر زمان از رابطه (۱-۸۳) قابل محاسبه است.

$$\Delta V_{cell} = I_{cell} R_p \left[\exp\left(-\frac{t}{R_p C_{dl,1}^T}\right) - \exp\left(-\frac{t}{R_p C_{dl,2}^T}\right) \right] \quad ۱-۸۳$$

۱-۲-۴-۷- مدار معادل امیدانس AC

امپدانس مختلط مدار معادل شکل ۱-۲۱ (Z_{cell}^j) را می‌توان از رابطه (۱-۸۴) محاسبه نمود.

$$Z_{cell}^j = R_{esr} + \frac{R_p}{1 + (2\pi f R_p C_{dl}^T)^2} - j \frac{2\pi f (R_p)^2 C_{dl}^T}{1 + (2\pi f R_p C_{dl}^T)^2} \quad ۱-۸۴$$

بزرگی این امپدانس مختلط برابر با رابطه (۱-۸۵) است و با استفاده از طیف‌سنجی امیدانس، R_p ، R_{esr} و C_{dl}^T را می‌توان همزمان از نمودار نایکوئیست^۱ بدست آورد [۲].

$$|Z_{cell}| = \sqrt{\left(R_{esr} + \frac{R_p}{1 + (2\pi f R_p C_{dl}^T)^2} \right)^2 + \left(\frac{2\pi f (R_p)^2 C_{dl}^T}{1 + (2\pi f R_p C_{dl}^T)^2} \right)^2} \quad ۱-۸۵$$

۱-۲-۵- چگالی‌های انرژی و توان سوپرکازن‌های دولایه الکترواستاتیک

۱-۲-۵-۱- چگالی انرژی

چگالی انرژی یکی از مهمترین پارامترهای ارزیابی یک سوپرکازن است. در یک سوپرکازن دو لایه الکترواستاتیک، چگالی انرژی را می‌توان به صورت رابطه (۱-۸۶) بیان نمود.

$$E = \int_0^q V_{sc} dq = \int_0^q \frac{q}{C_{dl}^T} dq = \frac{1}{2} \frac{q^2}{C_{dl}^T} = \frac{1}{2} \frac{(C_{dl}^T V_{sc})^2}{C_{dl}^T} = \frac{1}{2} C_{dl}^T V_{sc}^2 \quad ۱-۸۶$$

که در آن q ، حداکثر بار ذخیره شده در سوپرکازن با واحد $C.cm^{-2}$ و C_{dl}^T ، ظرفیت دو لایه سلول با واحد $F.cm^{-2}$ می‌باشد. در کاربردهای عملی، چگالی انرژی ویژه مفیدتر و محبوب‌تر است و به صورت زیر تعریف می‌شود.

^۱ Nyquist Plot

$$E_m = \frac{1}{2} \frac{C_m}{m} V_{sc}^2 = \frac{1}{2} C_{sp} V_{sc}^2 \quad ۸۷-۱$$

$$E_m = \frac{1}{2} \frac{C_m}{M} V_{sc}^2 \quad ۸۸-۱$$

در رابطه (۸۷-۱)، E_m چگالی انرژی ویژه ماده فعال در یک لایه الکتروود با واحد $Wh.kg^{-1}$ است. در رابطه (۸۸-۱)، E_m چگالی انرژی ویژه تجهیز و M جرم آن است. توجه به این نکته لازم است که وقتی یک سوپرکازن به طور کامل شارژ می‌شود، به حداکثر ولتاژ (V_{sc}^0) می‌رسد. بنابراین چگالی انرژی ویژه آن با روابط (۸۹-۱) و (۹۰-۱) بیان می‌شود [۲].

$$(E_m)_{max} = \frac{1}{2} \frac{C_m}{m} (V_{sc}^0)^2 = \frac{1}{2} C_{sp} (V_{sc}^0)^2 \quad ۸۹-۱$$

$$(E_M)_{max} = \frac{1}{2} \frac{C_m}{M} (V_{sc}^0)^2 \quad ۹۰-۱$$

در حالت عملیاتی، افت ولتاژ خطی در هنگام دشارژ، محدودیت‌های مدار اضافی را در محدوده ولتاژ قابل استفاده، ایجاد می‌کند. افت پتانسیل درجه دوم به این معناست که ۷۵٪ از انرژی ذخیره شده قبل از رسیدن ولتاژ به ۵۰٪ محدوده قابل استفاده، کاهش می‌یابد. برای استفاده از ۲۵٪ باقیمانده از انرژی ذخیره شده در تجهیز، مدار پیچیده‌تر و گران‌تر می‌شود زیرا برای عملکرد بهینه مدار یا بار به تغییر و تنظیم ولتاژ به سطح مفیدی، نیاز است. بنابراین در حالت عملیاتی، حداکثر انرژی قابل استفاده برای یک خازن در پنجره ولتاژ V_{sc}^0 تا نصف V_{sc}^0 محاسبه می‌شود و رابطه (۹۱-۱) حاصل می‌شود.

$$(E_M)_{usable} = \frac{3}{8} \frac{C_m}{M} (V_{sc}^0)^2 \quad ۹۱-۱$$

چگالی انرژی ویژه به مواد استفاده شده، بستگی دارد. به عنوان مثال، الکتروولیت‌های مختلف دارای پنجره‌های ولتاژ مختلفی هستند که مستقیماً بر ولتاژ سلولی تاثیر می‌گذارند. مواد الکتروود مختلف، اندازه و تخلخل متفاوت دارند و می‌توانند منجر به ظرفیت‌های مختلف شوند. مواد مختلف کلکتور جریان، چگالی‌های متفاوتی دارند. مواد کلکتور جریان سبک‌تر، باثبات‌تر و رساناتر همیشه طرفداران بیشتری دارند. علاوه بر این، تعامل یون الکتروولیت و لایه الکتروود می‌تواند در تغییر چگالی یک سوپرکازن با تغییر خازن دیفرانسیلی نقش داشته باشد.

در صورت انتخاب محلول الکتروولیت، اثر ظرفیت مواد الکتروود بر چگالی انرژی ویژه به صورت روابط (۹۲-۱) و (۹۳-۱) بیان می‌شود.

$$(\Delta E_m)_{max} = (E_m)_{max} \frac{\Delta C_m}{C_m} \quad ۹۲-۱$$

$$(\Delta E_M)_{max} = (E_M)_{max} \frac{\Delta C_m}{C_m} \quad ۹۳-۱$$

در صورت انتخاب ماده الکتروود، اثر محلول الکتروولیت بر چگالی انرژی ویژه می‌تواند به شرح زیر بیان شود:

$$(\Delta E_m)_{max} = 2(E_m)_{max} \frac{\Delta V_{sc}^0}{V_{sc}^0} \quad ۹۴-۱$$

$$(\Delta E_M)_{max} = 2(E_M)_{max} \frac{\Delta V_{sc}^0}{V_{sc}^0} \quad ۹۵-۱$$

به عنوان مثال اگر در ولتاژ ۱/۲ ولت، ظرفیت (C_m) از ۱۰۰ به ۱۵۰ فاراد افزایش یابد ($\Delta C_m = 50F$) و چگالی انرژی ویژه $(E_m)_{max}$ برابر با $10 Wh.kg^{-1}$ باشد، مقدار افزایش در چگالی انرژی ویژه برابر با $5 Wh.kg^{-1}$ می‌شود. اما اگر C_m در مقدار ۱۰۰ F ثابت باشد و ولتاژ از ۱/۲ ولت به ۱/۸ ولت افزایش یابد، افزایش چگالی ویژه $10 Wh.kg^{-1}$ خواهد بود. این نشان می‌دهد که افزایش ولتاژ سلول با استفاده از محلول‌های الکتروولیتی با پنجره‌های ولتاژ بالا نسبت به استفاده از مواد الکتروود با ظرفیت‌های بالا، موثرتر است.

از نظر تئوری، ESR نباید تاثیری بر چگالی انرژی بگذارد، اما می‌تواند با کاهش سرعت دشارژ، چگالی توان را تحت تاثیر قرار دهد. مقاومت نشستی از طریق دشارژ خودی تاثیر منفی می‌گذارد و چگالی انرژی را کاهش می‌دهد. در جدول ۵-۱ لیستی از چگالی انرژی ویژه با استفاده از الکتروودها و الکتروولیت‌های مختلف آمده است [۲].

جدول ۵-۱: چگالی توان و انرژی ویژه بدست آمده با استفاده از الکتروودها، الکتروولیت‌ها و حلال‌ها

مواد کربنی	چگالی انرژی ($Wh.kg^{-1}$)	چگالی توان ($kW.kg^{-1}$)	ظرفیت الکتروود ($F.g^{-1}$)
پارچه فیبر کربن ^۱	۲-۳۶	۵ تا ۱۱	۳/۵ تا ۶۰
کربن فعال	۵ تا ۲۵	۱۰ تا ۴۰	۱۲۵ تا ۵۰
آیروژل کربن	-	-	۵ تا ۸۰
نانوفیبر کربن	۱۰ تا ۲۰	۵ تا ۲۰	۵۰ تا ۱۰۰
کربن نمونه	۵ تا ۶۰	۵ تا ۴۰	۳۰ تا ۱۵۰
نانوتیوب کربن	۰/۵ تا ۴۰	۳۰ تا ۱۰۰۰	۱۲ تا ۱۲۰

^۱ Carbon Fiber Cloth

گرافن	۲۰ تا ۷۰	۴۰ تا ۲۵۰	۱۰۰ تا ۲۰۰
-------	----------	-----------	------------

۱-۲-۵-۲- چگالی توان

یکی دیگر از شاخص‌های مهم عملکرد سوپرکازن‌ها، چگالی توان است، زیرا تعیین کننده این است که انرژی ذخیره شده در تجهیز با چه سرعتی به یک بار خارجی منتقل می‌شود. تعریف چگالی توان ویژه (P_m) به صورت حاصل ضرب ولتاژ سلول در چگالی جریان سلول است.

$$P_m = \frac{I_{cell} V_{cell}}{m} \quad ۹۶-۱$$

با توجه به این که واحد I_{cell} در رابطه (۹۶-۱) $A.cm^{-2}$ است، واحد m باید $kg.cm^{-2}$ باشد تا P_m دارای واحد $W.kg^{-1}$ باشد. در طی فرایند دشارژ جریان ثابت (I_{cell})، چگالی توان از ترکیب روابط (۷۷-۱) و (۹۶-۱) به صورت رابطه (۹۷-۱) می‌شود.

$$P_m = \frac{I_{cell}}{m} \left[-I_{cell} R_{esr} + V_{sc}^0 - (V_{sc}^0 + I_{cell} R_p) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{R_p C_{dl}^T}\right) \right) \right] \quad ۹۷-۱$$

رابطه فوق نشان می‌دهد که با افزایش زمان دشارژ، چگالی توان سوپرکازن به تدریج کاهش می‌یابد. حداکثر چگالی توان ویژه از رابطه (۹۸-۱) تعیین می‌شود.

$$\frac{\partial P_m}{\partial I_{cell}} = \frac{1}{m} \left[-2(I_{cell})_{max} \left(R_{esr} + R_p \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{R_p C_{dl}^T}\right) \right) \right) + V_{sc}^0 \exp\left(-\frac{t}{R_p C_{dl}^T}\right) \right] = 0 \quad ۹۸-۱$$

که $(I_{cell})_{max}$ ، ماکزیمم چگالی جریان در ماکزیمم چگالی توان است که از رابطه (۹۹-۱) محاسبه می‌شود.

$$(I_{cell})_{max} = \frac{V_{sc}^0 \exp\left(-\frac{t}{R_p C_{dl}^T}\right)}{2 \left(R_{esr} + R_p \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{R_p C_{dl}^T}\right) \right) \right)} \quad ۹۹-۱$$

جایگزین کردن رابطه (۹۹-۱) در رابطه (۷۷-۱)، رابطه (۱۰۰-۱) را نتیجه می‌دهد.

$$(V_{cell})_{max} = \frac{1}{2} V_{sc}^0 \exp\left(-\frac{t}{R_p C_{dl}^T}\right) \quad ۱۰۰-۱$$

با استفاده از روابط فوق شرایط محاسبه ماکزیمم چگالی توان ویژه فراهم می‌شود (۱۰۱-۱).

$$(P_m)_{max} = \frac{1}{4m} \frac{(V_{sc}^0)^2 \left(\exp\left(-\frac{t}{R_p C_{dl}^T}\right) \right)^2}{R_{esr} + R_p \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{R_p C_{dl}^T}\right) \right)} \quad ۱۰۱-۱$$

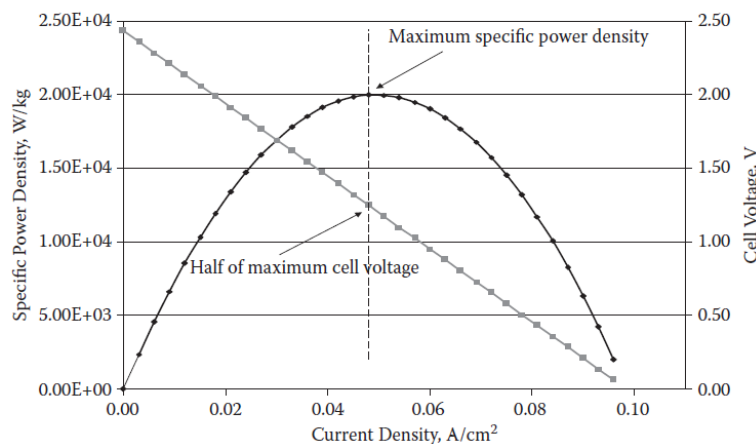
بر اساس رابطه (۱۰۱-۱)، در شروع فرایند دشارژ ($t=0$)، ماکزیمم چگالی توان باید به صورت رابطه (۱۰۲-۱) باشد.

$$(P_m)_{max}^{t=0} = \frac{1}{4m} \frac{(V_{sc}^0)^2}{R_{esr}} \quad ۱۰۲-۱$$

رابطه (۱۰۲-۱) محبوب‌ترین گزینه برای محاسبه حداکثر چگالی توان ویژه است. اگر $R_p \rightarrow \infty$ ، رابطه (۱۰۲-۱) را می‌توان به صورت رابطه (۱۰۳-۱) ساده نمود.

$$(P_m)_{max} = \frac{1}{4m} \frac{(V_{sc}^0)^2}{R_{esr} + \frac{t}{C_{dl}^T}} \quad ۱۰۳-۱$$

شکل ۱-۲۶ چگالی توان ویژه و ولتاژ سلول را به صورت تابعی از جریان سلول در زمان دشارژ (۱۰ ثانیه) و با فرض $R_p = 10000 \Omega \cdot cm^{-2}$ ، $C_{dl}^T = 0.4 F \cdot cm^{-2}$ ، $V_{sc}^0 = 2.5 V$ و $R_{esr} = 0.05 \Omega \cdot cm^2$ نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده نمود که حداکثر چگالی توان در نصف حداکثر ولتاژ دشارژ سلول قابل دستیابی است.

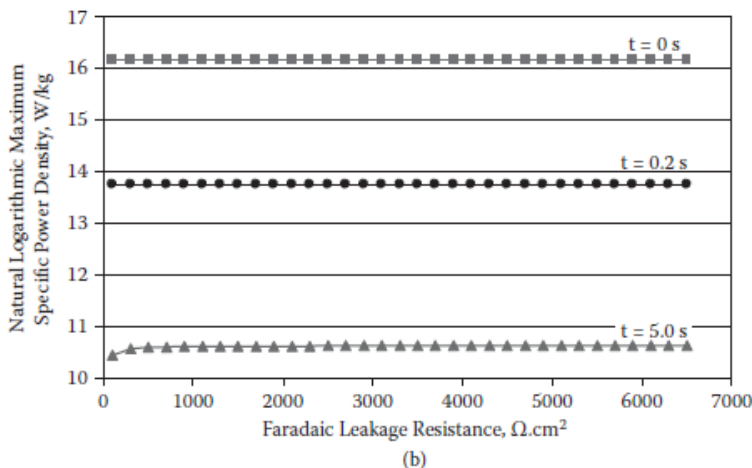
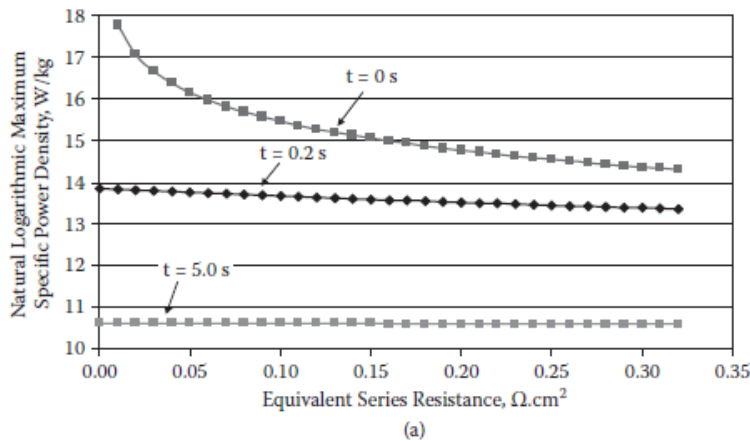


شکل ۱-۲۶: چگالی توان مخصوص محاسبه شده و ولتاژ سلول به صورت تابعی از چگالی جریان در لحظه دشارژ (۱۰ ثانیه)

شکل ۱-۲۷ اثرات ESR، مقاومت نشستی و زمان دشارژ را برای حداکثر چگالی توان ویژه نشان می‌دهد (در بخش (a) $R_{esr} = 0.05 \Omega \cdot cm^2$ (b) $I_{cell} = 0.05 A \cdot cm^{-2}$ و $V_{sc}^0 = 2.5 V$ ، $C_{dl}^T = 0.4 F \cdot cm^{-2}$ ، $R_p = 10000 \Omega \cdot cm^2$ و $V_{sc}^0 = 2.5 V$ ، $C_{dl}^T = 0.4 F \cdot cm^{-2}$ است). همان‌طور که مشخص است، ESR بیشترین تاثیر را بر حداکثر چگالی توان، به ویژه در لحظه شروع دشارژ دارد. مقاومت نشستی اثر ناچیزی دارد، مگر آن که اندازه آن

کوچک باشد. در عمل، نشت معمولاً بزرگ است، بنابراین تاثیر آن بر حداکثر چگالی توان در هنگام دشارژ ممکن است ناچیز باشد. با این حال به منظور دستیابی به ماندگاری طولانی برای یک تجهیز، این نشت باید مد نظر قرار گیرد. در نمونه امیدانس تطبیقی برای چگالی توان فرض می‌شود که نیمی از دشارژ انرژی به صورت الکتریسیته و نیمی دیگر از طریق گرمای مقاومت از بین می‌رود. راندمان ۵۰٪ موجب می‌شود که شرایط عملکرد برای اکثر کاربردها مناسب نباشد. کنسرسیوم باتری پیشرفته ایالات متحده^۱ (USABC) راندمان عملکرد خازن‌های دولایه الکترواستاتیک را ۹۵٪ مشخص می‌کند. این مقدار یک تخمین مفید از توان خروجی عملی در دسترس است. با استفاده از راندمان تنظیم شده^۲ (EF)، چگالی پیک توان با رابطه (۱-۱۰۴) محاسبه می‌شود.

$$(P_m)_{max} = \frac{9}{16} (1 - EF) (V_{sc}^0)^2 / R_{esr} \quad 1-104$$



شکل ۱-۲۷: ماکزیمم چگالی توان مخصوص محاسبه شده (a) به صورت تابعی از مقاومت سری معادل (b) به صورت تابعی از مقاومت نشتی (در سه زمان دشارژ)

^۱ United States Advanced Battery Consortium (USABC)

^۲ Adjusted Efficiency

در حالت ایده‌آل، دقیق‌ترین روش برای تعیین توان عملی و واقعی و کارایی انرژی، استفاده از اندازه‌گیری‌های توان ثابت است. این کار با نظارت بر کاهش ولتاژ (به ولتاژ قابل استفاده $V_{sco}/2$) با گذشت زمان به صورتی که توان خروجی سلول ثابت باشد، انجام می‌شود. یک حلقه فیدبک جریان را کنترل می‌کند تا توان را در سطح از پیش تعیین شده حفظ نماید. چگالی توان متوسط واقعی و زمان دشارژ برای محاسبه چگالی انرژی سلول استفاده می‌شوند.

$$(P_m)_{average} = \frac{E_M}{t} \quad ۱۰۵-۱$$

محدودیت عملکرد سلول به صورت کاهش زمان دشارژ (کاهش انرژی خروجی) و کاهش V_{sco} موثر (به دلیل افت IR) با افزایش سطح توان آشکار می‌شود. با استفاده از تست‌های متعدد، تجهیزات برای میانگین توان خروجی قابل تحمل و میانگین چگالی انرژی کنترل می‌شوند تا یک نرخ توان پایدار را تعیین کنند و حالت‌های خرابی را تشخیص دهند. در عمل روش توان ثابت مورد استفاده قرار نمی‌گیرد، زیرا به یک سیستم تست خازنی نیاز است که بتواند سطح بالایی از آمپر را تولید کند و سرعت پاسخ جریان باید به اندازه کافی زیاد باشد تا بتواند توان ثابت را حفظ کند، زیرا ولتاژ به سرعت کاهش می‌یابد [۲].

۱-۲-۵-۳- نمودار راگونی^۱ خازنهای دولایه الکترواستاتیک

در کاربردها، چگالی انرژی و چگالی توان ویژه، مهمترین فاکتورهای تعیین کننده عملکرد سوپرکازنهای دولایه الکترواستاتیک هستند. هرچه چگالی بیشتر باشد، عملکرد تجهیز بهتر است. متأسفانه، برای همه تجهیزات الکتروشیمیایی از جمله باتری، پیل سوختی و سوپرکازن‌ها، چگالی انرژی بالا لزوماً به معنای چگالی توان بالا نیست. ارتباط بین چگالی‌های انرژی و توان با استفاده از نمودار راگونی که در آن چگالی توان ویژه در برابر چگالی انرژی ویژه ترسیم می‌شود.

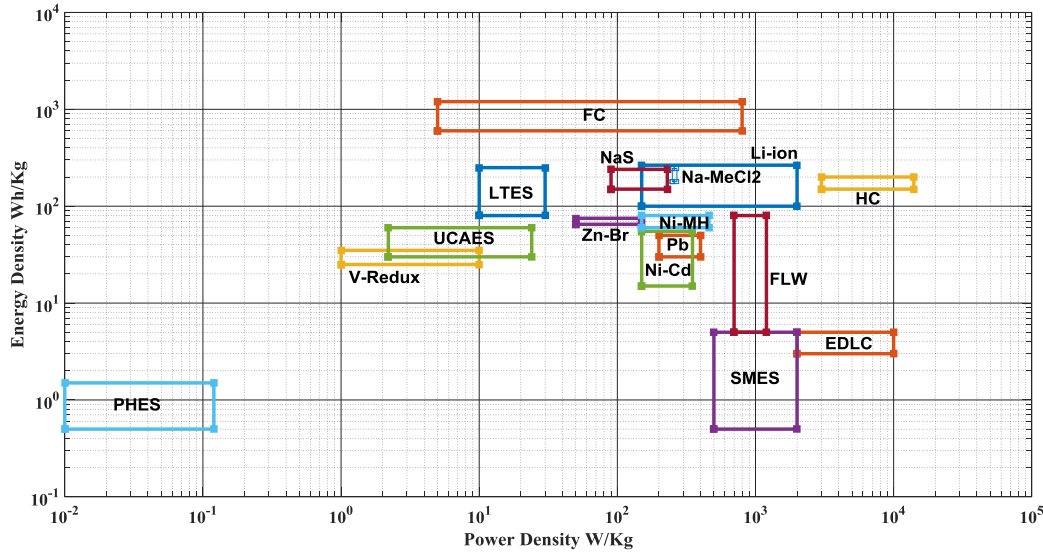
شکل ۱-۲۸ نمودار راگونی را برای تجهیزات مختلف ذخیره و تبدیل انرژی الکتروشیمیایی از جمله باتری‌ها، پیل‌های سوختی و سوپرکازن‌ها نشان می‌دهد. این طرح نشان می‌دهد که سوپرکازن‌ها دارای چگالی توان بالاتر و چگالی انرژی کمتری نسبت به سایر تجهیزات می‌باشند. بنابراین، در حال حاضر تمرکز اصلی در تحقیق و توسعه سوپرکازن‌ها، غلبه بر چالش چگالی انرژی کم است.

به منظور بدست آوردن رابطه نشان داده شده در نمودار راگونی، فرض می‌شود که بار خارجی یک سلول سوپرکازن، R_L است. کل سیستم به صورت شماتیک در شکل ۱-۲۹ نشان داده شده است. فرض بر این است که در مدل ریاضی جریان نشتی وجود ندارد ($r \rightarrow \infty$).

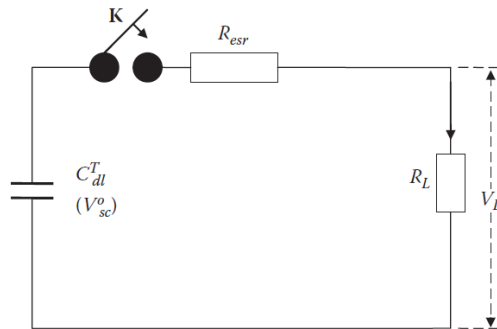
به دلیل وجود ESR در شکل ۱-۲۹، چگالی انرژی ویژه در دسترس (E_L) به صورت رابطه (۱-۱۰۶) بیان می‌شود.

^۱ Ragone Plot

$$E_L = \frac{1}{2} C_{sp} (V_{sc}^0)^2 \frac{R_L}{R_L + R_{esr}} = (E_m)_{max} \frac{R_L}{R_L + R_{esr}} \quad ۱۰۶-۱$$



شکل ۱-۲۸: نمودار راگونی برای انواع ذخیره‌سازها



شکل ۱-۲۹: سلول سوپرکازن دولایه الکترواستاتیک با بار خارجی R_L و ولتاژ خروجی V_L

چگالی توان ویژه در دسترس (P_L) بار خارجی به صورت رابطه (۱۰۷-۱) محاسبه می‌شود.

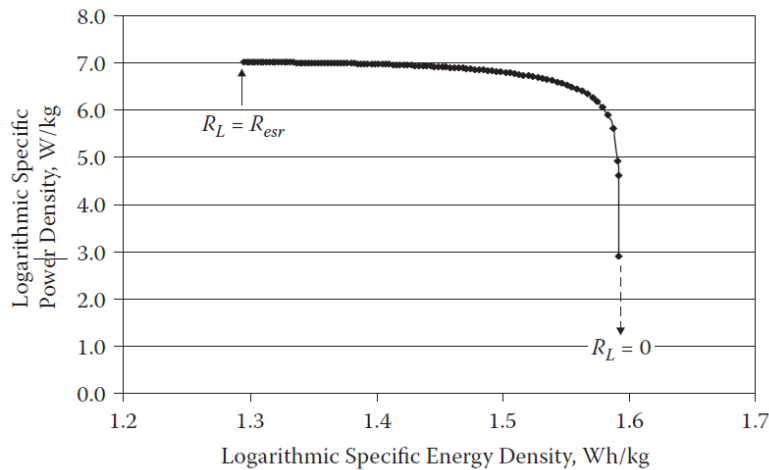
$$P_L = \frac{V_L^2}{mR_L} = \frac{(V_{sc}^0)^2 R_L}{m(R_L + R_{esr})} = \frac{(V_{sc}^0)^2}{4R_{esr}m} \frac{4R_L R_{esr}}{(R_L + R_{esr})^2} = (P_m)_{max} \frac{4R_L R_{esr}}{(R_L + R_{esr})^2} \quad ۱۰۷-۱$$

با ترکیب روابط (۱۰۶-۱) و (۱۰۷-۱)، رابطه (۱۰۸-۱) بدست می‌آید.

$$E_L = \frac{1}{2} (E_m)_{max} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{P_L}{(P_m)_{max}}}\right) \quad ۱۰۸-۱$$

شکل ۱-۳۰ تغییرات انرژی مخصوص بر حسب توان مخصوص را برای مقادیر ثابت $V_{sc}^0 = 2.5 V$ ، $C_{sp} = 45 F.g^{-1}$ و $R_{esr} = 0.05 \Omega.cm^2$ و تغییرات R_L از 1.0×10^{-6} تا $0.91 \Omega.cm^2$ نشان می‌دهد. از شکل مذکور می‌توان دریافت

که هنگام افزایش بار یا کاهش مقاومت بار (R_L)، انرژی ویژه در دسترس کاهش می‌یابد و این امر منجر به افزایش چگالی توان ویژه تا زمانی که مقاومت بار به ESR برسد ($R_L = R_{ESR}$)، می‌شود. به همین ترتیب، افزایش بیشتر بار یا کاهش بیشتر R_L منجر به کاهش چگالی توان می‌گردد. بنابراین بین چگالی توان و چگالی انرژی یک ارتباط دو طرفه وجود دارد.



شکل ۱-۳۰: تغییرات انرژی مخصوص بر حسب توان مخصوص برای تغییرات دامنه R_L

توجه به این نکته لازم است که هم چگالی انرژی و هم توان ویژه نشان داده شده در شکل ۱-۳۰، باید حداکثر چگالی در دسترس برای یک سوپرخازن دو لایه الکترواستاتیک در نظر گرفته شوند، یعنی این مقادیر در لحظه شروع دشارژ ($t=0$) سوپرخازن هستند. بعد از شروع دشارژ، هر دو مقدار به تدریج کاهش می‌یابند. این وضعیت تنها برای سوپرخازن‌هایی است که ولتاژ آنها با افزایش زمان دشارژ به صورت یکنواخت کاهش می‌یابد. هنگامی که نمودار راگونی برای سوپرخازن‌ها استفاده می‌شود، لازم است که نمودار برای حداکثر چگالی انرژی و توان نشان داده شود.

۱-۲-۶- استک سوپرخازن‌های دولایه الکترواستاتیک

در برخی از کاربردهای عملی، سیستم‌های سوپرخازنی با انرژی و توان بالا لازم است. به منظور تولید انرژی و توان بالاتر، تعدادی از سوپرخازن‌های دولایه الکترواستاتیک تک را می‌توان در کنار هم قرار داد و یک استک ایجاد نمود و همچنین چندین استک را می‌توان برای تشکیل یک بانک انرژی به هم متصل نمود. از دو روش سری و موازی برای استک کردن استفاده می‌شود.

۱-۲-۶-۱- استک سری

در کاربردهای عملی، ولتاژ عملکردی یک سیستم سوپرکازن باید به طور قابل ملاحظه‌ای بیشتر از پنجره‌های ۱/۲ یا ۳/۵ ولت ارائه شده توسط الکترولیت‌های آبی و آلی، به ویژه در کاربردهای حمل و نقل (به عنوان مثال وسایل نقلیه هیبریدی) باشد. ولتاژهای عملیاتی بالا هنگامی حاصل می‌شوند که تعدادی از سلول‌های سوپرکازن به صورت سری قرار گیرند تا یک استک سوپرکازن را تشکیل دهند. یک بانک از کازن‌های استک سری می‌توانند به صورت موازی به منظور فراهم نمودن نیازهای انرژی کاربردها، متصل شوند. ولتاژ کلی استک را می‌توان به صورت مجموع تمام ولتاژهای سوپرکازن‌های دو لایه الکترواستاتیک تنها بیان نمود.

$$V_{S(stack)} = V_1 + V_2 + V_3 + \dots = \sum_1^n V_i \quad ۱۰۹-۱$$

اگر تمام سلول‌های تک یکسان باشند، ولتاژ استک را می‌توان از رابطه (۱۱۰-۱) محاسبه نمود.

$$V_{S(stack)} = nV_i \quad ۱۱۰-۱$$

که n تعداد سوپرکازن‌های استک است. حداکثر ظرفیت استک سری ($C_{S(stack)}$)، به ظرفیت هر سلول تک مرتبط است (۱۱۱-۱).

$$\frac{1}{C_{S(stack)}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3} + \dots = \sum_{i=1}^n \frac{1}{C_i} \quad ۱۱۱-۱$$

اگر همه ظرفیت‌های سلول‌های تکی یکسان باشد، کل ظرفیت را می‌توان به صورت رابطه (۱۱۲-۱) بیان نمود.

$$C_{S(stack)} = \frac{C_i}{n} \quad ۱۱۲-۱$$

چگالی بار کلی ($Q_{S(stack)}$) جمع شده در استک را بر اساس رابطه (۱۱۳-۱) محاسبه می‌شود.

$$Q_{S(stack)} = C_{S(stack)} V_{S(stack)} = \sum_1^n C_i \sum_1^n V_i \quad ۱۱۳-۱$$

اگر همه سوپرکازن‌ها مشابه باشند، حداکثر بار با رابطه (۱۱۴-۱) بیان می‌شود.

$$Q_{S(stack)} = \frac{C_i}{n} nV_i = C_i V_i \quad ۱۱۴-۱$$

بنابراین بار کلی در استک سری با بار هر یک از سلول‌ها برابر است. اگر تمام سلول‌های تکی یکسان نباشند، سلول‌های دارای ظرفیت کوچکتر، وزن بیشتری در ظرفیت و بار دارند. در مورد انرژی و توان ویژه یک استک، روابط (۱۱۵-۱) و (۱۱۶-۱) را می‌توان در صورت یکسان بودن تمام سلول‌ها و بر اساس یک سلول نوشت.

$$(E_m)_{S(stack)} = \frac{1}{2} (C_{sp})_i n V_1^2 \quad 115-1$$

$$(P_m)_{S(stack)} = \frac{1}{4m} \frac{n V_i^2}{R_{esr}} \quad \text{که} \quad (R_{esr})_{P(stack)} = n R_{esr} \quad 116-1$$

روابط فوق نشان می‌دهند که چگالی انرژی و توان استک شامل n سلول یکسان، برابر با مجموع کل چگالی انرژی و توان سلول‌های تکی است.

۱-۲-۶-۲- استک موازی

اگر تعدادی از سوپرکازن‌ها به صورت موازی به هم متصل شوند، تمام تک سلول‌ها باید ولتاژی برابر ولتاژ استک ($V_p(stack)$) داشته باشند. ظرفیت کل استک ($C_p(stack)$) را می‌توان با رابطه (۱۱۷-۱) بیان نمود.

$$C_{p(stack)} = C_1 + C_2 + C_3 + \dots = \sum_1^n C_i \quad 117-1$$

اگر تمام تک سلول‌ها یکسان باشند، ظرفیت استک به صورت زیر می‌شود.

$$C_{p(stack)} = n C_i \quad 118-1$$

که در آن n تعداد سوپرکازن‌هاست. چگالی بار کلی انباشته شده روی استک را می‌توان با رابطه (۱۱۹-۱) محاسبه نمود.

$$Q_{p(stack)} = C_{p(stack)} V_p(stack) = \sum_1^n C_i \sum_1^n V_i \quad 119-1$$

اگر تمام سوپرکازن‌های تک مشابه باشند، حداکثر بار به صورت رابطه (۱۲۰-۱) می‌شود.

$$Q_{s(stack)} = n C_i V_i = C_p V_i \quad 120-1$$

بنابراین بار کلی در یک سری استک، برابر با مجموع بارهایی است که در تمام تک سلول‌ها ذخیره می‌شود. اگر تمام تک سلول‌ها یکسان نباشند، سلول‌های دارای ظرفیت بزرگتر، وزن بیشتری در ظرفیت و بار کل دارند. با توجه به چگالی‌های توان و انرژی ویژه یک استک، در صورت یکسان بودن همه تک سلول‌ها، می‌توان روابط زیر را نوشت.

$$(E_m)_{P(stack)} = \frac{1}{2} (C_{sp})_i n V_i^2 \quad ۱۲۱-۱$$

$$(P_m)_{P(stack)} = \frac{1}{4m} \frac{n V_i^2}{R_{esr}} \quad \text{که} \quad (R_{esr})_{P(stack)} = \frac{R_{esr}}{n} \quad ۱۲۲-۱$$

روابط (۱۲۱-۱) و (۱۲۲-۱) نشان می‌دهند که چگالی انرژی و توان یک استک شامل n سلول یکسان، برابر با مجموع چگالی‌های انرژی و توان تک سلول‌هاست. با مقایسه روابط مربوط به چگالی انرژی و توان سوپرخازن‌ها در استک سری و موازی، مشخص می‌شود که این روابط یکسان هستند. استک سری برای کاربردهای با ولتاژ بالا و استک موازی برای کاربردهای با چگالی جریان بالا و ولتاژ کم مناسب هستند [۲].

۱-۳- شبه‌خازن‌ها

همان‌طور که در بخش‌های قبل ذکر شد، توسعه سوپرخازن‌های دو لایه الکترواستاتیک عمدتاً به دلیل تجمع بار الکترواستاتیکی خالص و جداسازی در واسط الکتروود و الکتروولیت است. بارهای منفی خالص مانند الکترون‌ها در نزدیکی سطح الکتروود جمع می‌شوند. در همان زمان، تعداد مساوی از بارهای مثبت مانند کاتیون‌ها در نزدیکی سطح الکتروود و در سمت الکتروولیت جمع می‌شوند و دو لایه الکتریکی مانند هلمهولتز و پخش را شکل می‌دهند. هر دو لایه در بزرگی ظرفیت، تاثیرگذار می‌باشند. همچنین از آنجایی که بزرگی ظرفیت تا حد زیادی به سطح الکتروود بستگی دارد، برای ساخت لایه الکتروود متخلخل، مواد با سطح موثر قابل توجه لازم است. با وجود الکتروود با ساختار متخلخل، ظرفیت دو لایه نسبتاً کوچک است، زیرا تنها سطوح ذرات کربن می‌توانند به طور فیزیکی بارها را ذخیره کنند و دسترسی یون الکتروولیت به ساختار متخلخل محدود است. بیشتر ذرات کربن موجود در مناطق غیرقابل دسترسی، تاثیری در ذخیره بار ندارند [۲].

به منظور افزایش ظرفیت، برخی مواد فعال الکتروشیمیایی برای الکتروود مورد استفاده قرار می‌گیرند تا ظرفیت شبه‌خازنی بالاتری نسبت به خازن دولایه فراهم شود. ذخیره‌سازی بار در ظرفیت شبه‌خازنی، با مکانیسم الکترواستاتیک

حاکم بر ظرفیت دو لایه متفاوت است. در شبه‌خازن، انتقال بار فارادیک در لایه متخلخل الکتروود، از طریق یک واکنش الکتروشیمیایی اکسایش-کاهش یا ردوکس (Redox)^۱ می‌شود [۲].

به دلیل وابستگی شدید واکنش ردوکس به پتانسیل الکتروود، تغییرات مقدار بار ناشی از این واکنش (dq) با تغییر پتانسیل الکتروود (dV) رابطه دارد. وابستگی dq به dq/dV ظرفیت شبه‌خازنی نامیده می‌شود که توسط واکنش ردوکس ایجاد می‌گردد [۲].

رفتار واکنش ردوکس مشابه واکنش‌های الکتروشیمیایی در باتری‌های قابل شارژ است. واکنش ردوکس در یک لایه الکتروود برای اطمینان از شارژ و دشارژ کارآمد، باید به صورت الکتروشیمیایی برگشت‌پذیر یا نیمه برگشت‌پذیر باشد. در یک شبه‌خازن، لایه الکتروود شامل ماده بی‌اثر^۲ (ساکن) مانند کربن فعال و ماده الکتروشیمیایی فعال مانند یک ماده ردوکس است. روند شارژ و دشارژ شبه‌خازن‌ها شامل دو فرایند است: (۱) شارژ و دشارژ دولایه توصیف شده مانند آنچه که در خازنهای دولایه الکترواستاتیک رخ می‌دهد و (۲) روند ردوکس الکتروشیمیایی.

برخلاف نمونه فرایند شارژ و دشارژ دو لایه که تنها بارها می‌توانند از نظر فیزیکی روی سطح ذرات ماده جمع شوند، برای ردوکس الکتروشیمیایی، هر مولکول واکنش دهنده^۳ در مرحله انبوه^۴، یک یا چند بار در ذخیره انرژی شرکت می‌کند. بنابراین ظرفیت شبه‌خازنی برای مکانیسم دو لایه بسیار بزرگتر از ظرفیت ممکن است.

برگشت‌پذیری الکتروشیمیایی ماده ردوکس به کار رفته در یک شبه‌خازن به این معنی است که فرایند ردوکس از رفتار Nerstian پیروی می‌کند. این مواد ردوکس شامل: (۱) مواد فعال الکتروشیمیایی هستند که می‌توانند به شدت روی سطح لایه رسانای الکتریکی مانند یک ذره کربن جذب شوند و (۲) مواد ردوکس حالت جامد که می‌توانند در سطح الکتروود با هم ترکیب یا به هم متصل شوند تا یک لایه الکتروود هیبرید تشکیل شود. به عنوان مثال، جذب روی سطح بستر الکتروود معمولاً به صورت پدیده UPD^۵ پروتون‌ها روی سطح بلوری الکتروود فلزی (Ru، Pt، Rh، Pd، Ir و Ru) مشاهده می‌شود. در نمونه Ru، پروتون‌ها می‌توانند با استفاده از یک فرایند جذب، مشابه رفتار انتقالی در تعامل الکتروودهای باتری لیتیوم، از سطح به شبکه^۶ فلزی منتقل شوند [۲].

مثال دیگر یک مولکول ارگانیک مزدوج^۷ است که دارای یک گروه ردوکس است. این مولکول‌ها می‌توانند به طور برگشت‌ناپذیر روی سطح ذرات کربن جذب شوند و منبع ظرفیت شبه‌خازنی را فراهم سازند. رایج‌ترین ظرفیت شبه‌خازنی

^۱ Reduction-Oxidation

^۲ Inert

^۳ Reactant Molecule

^۴ Bulk

^۵ Underpotential deposition (UPD)

^۶ Lattice

^۷ Conjugated Organic Molecule

ناشی از واکنش ردوکس بر روی مواد اکسید فلزی و پلیمرهای رسانا است که ترکیبی از واکنش‌های پروتونی و جذب در ماتریس پلیمر را نشان می‌دهد. چند نمونه از ظرفیت‌های شبه‌خازنی در جدول ۱-۶ فراهم شده است [۲].

جدول ۱-۶: عملکرد خازنی برخی از نمونه‌های مواد ظرفیت شبه‌خازنی

ظرفیت (فاراد بر گرم)	محدوده ولتاژ (ولت)	مواد
۱۰۰ تا ۳۰۰۰	۰/۷	<i>Nio</i>
۱۵۰۰ تا ۳۵۰	۱/۴	<i>RuO₂</i>
۱۲۰۰ تا ۱۵۰	۰/۹	<i>MnO₂</i>
۷۵	۰/۹	<i>Fe₃O₄</i>
۱۷۰	۰/۸	<i>V₂O₅</i>
۱۰۰۰ تا ۱۱۵	۰/۸	<i>PANI</i>
۲۵۰ تا ۶۰	۰/۸	<i>PEDOT</i>
۴۲۰ تا ۱۵۰	۰/۸	<i>PPy</i>

علاوه بر نیاز به برگشت‌پذیری مواد شبه‌خازنی، مسیرهای واکنش ردوکس نیز باید در یک محدوده عملی از پتانسیل رخ دهند. برگشت‌پذیری و محدوده پتانسیل واکنش به همراه هزینه مواد، محدودیت‌های متداول در بهره‌گیری از رفتار شبه‌خازنی هستند.

برگشت‌پذیری الکتروشیمیایی بدین معنی است که کاهش الکتروشیمیایی^۱ یک ماده شبه‌خازنی در وضعیت اکسایش می‌تواند در پتانسیل الکتروکاتود مشابه اکسایش الکتروشیمیایی^۲ در وضعیت کاهش اتفاق بیفتد. با این حال، در عمل، بیشتر واکنش‌های ردوکس با توجه به سینتیک^۳ محدود واکنش‌ها کاملاً برگشت‌پذیر نیستند، به خصوص اگر واکنش‌ها با سرعت بالایی انجام شوند. برای یک واکنش ردوکس برگشت‌پذیر غیر ایده‌آل به منظور حفظ سرعت مطلوب واکنش، یک اضافه پتانسیل الکتروکاتود^۴ لازم است و منجر به از دست رفتن انرژی واکنش می‌شود. در صورت استفاده از این واکنش ردوکس غیرایده‌آل در یک ظرفیت شبه‌خازنی، اضافه ولتاژ واکنش منجر به تلفات برگشت‌ناپذیر خازنی می‌شود. در شرایط عادی، برگشت‌پذیری یک واکنش ردوکس به برگشت‌پذیری ساختاری و شیمیایی مکانیسم واکنش وابسته است.

^۱ Electroreduction

^۲ Electrooxidation

^۳ Kinetics

^۴ Over-electrode potential

علاوه بر این، برای این که یک ماده شبه‌خازنی برای ذخیره‌سازی مفید باشد، واکنش‌های ردوکس باید در ناحیه پایداری الکترولیت رخ دهند. به عنوان مثال، حتی اگر یک واکنش کاملاً برگشت‌پذیر باشد، میزان ظرفیت شبه‌خازنی ناشی از این واکنش باید در پنجره ولتاژ الکترولیت رخ دهد. در غیر این صورت، این واکنش بی‌فایده خواهد بود [۲].

بزرگ‌ترین مزیت ترکیب مواد شبه‌خازنی ردوکس با مواد دو لایه، افزایش ظرفیت برای بهبود چگالی انرژی است. با این حال چندین چالش برای اتصال^۱ مواد شبه‌خازن با مواد دو لایه در لایه الکتروود، وجود دارد. اولاً تمام واکنش‌های ردوکس دارای تعدادی واکنش‌های جانبی هستند که موجب تخریب چرخه زندگی شارژ و دشارژ می‌شوند. این تخریب مزیت طول عمر زیاد یک سوپرکازن را به خطر می‌اندازد. ثانیاً واکنش‌های ردوکس و جذب فیزیکی که روی الکتروودها اتفاق می‌افتد، اغلب با فرایندی که باعث تجزیه الکترولیت می‌شود رقابت می‌کنند و یا از آنها تغذیه می‌کنند که در نتیجه باعث افت عملکرد به میزان قابل توجه می‌شوند. نتیجه آنکه یک واکنش ردوکس ممکن است با ماده جداساز واکنش دهد و باعث بروز مشکلاتی در طول عمر تجهیز شود. بنابراین، تنوع مواد و چالش‌های آنها، انتخاب مواد صحیح را برای بهینه‌سازی نتایج، مهم می‌نماید [۲].

برای اتصال بهینه باید ظرفیت دو لایه و همچنین ظرفیت شبه‌خازن لایه الکتروود بیشینه شوند. برای دستیابی به این هدف، الکتروودهای کامپوزیت ساخته شده از کربن با سطح بالا برای افزایش جرم رسوب جزء شبه‌خازنی، موثر است. در طراحی و انتخاب اجزاء، ساختار نامتقارن امکان‌پذیر به نظر می‌رسد. با تجزیه و تحلیل دقیق مشخصات عملکردی، می‌توان مواد آند و کاتد جداگانه‌ای را انتخاب کرد که پایداری ولتاژ و ظرفیت بالاتری را نشان دهند. به عنوان مثال در یک محیط اسیدی، الکتروودهای کربن به دلیل قدرت جذب هیدروژن، در ناحیه منفی پایداری بیشتری را نشان می‌دهند. در این روش، به نظر می‌رسد که آند کربن با توجه به ماده کاتدی شبه‌خازنی با اضافه پتانسیل در رژیم^۲ مثبت برای تقویت عملکرد و پنجره پتانسیل، به خوبی کار می‌کند. علاوه بر این، برای تعیین مواد قابل قبول با در نظر گرفتن رژیم‌های بار، شناسایی مشخصات عملکردی و همچنین تعیین مقدار مقاومت‌های ناشی از تجهیزات فارادیک در سیستم، بسیار مهم است [۲].

۱-۳-۱- ظرفیت شبه‌خازنی واسط الکتروود و الکترولیت

۱-۳-۱-۱- اصول الکتروشیمیایی ظرفیت شبه‌خازن

همان‌طور که در بخش قبل نیز ذکر گردید، در یک لایه الکتروود معمولی که شامل دو لایه و مواد ردوکس است، دو فرایند در حین شارژ و دشارژ اتفاق می‌افتد. یکی انباشت بار استاتیک در دو لایه است که ظرفیت دو لایه را ایجاد می‌کند

^۱ Coupling

^۲ Regim

و دیگری آزادسازی یا ذخیره سازی بار ناشی از واکنش ردوکس (برگشت پذیر و یا نیمه برگشت پذیر) است که به ظرفیت شبه خازنی می انجامد [۲].

با فرض این که ذرات ماده ردوکس و یا مکان های واکنش به طور یکنواخت در لایه الکتروود توزیع شوند و اکسیدانت و ردوکتانت نامحلول در الکتروولیت باشند، فرایند ردوکس را می توان به صورت زیر نوشت:



که n ، تعداد کل الکترون های منتقل شده در رابطه (۱۲۳-۱) است. بر اساس تئوری ترمودینامیک الکتروشیمیایی، پتانسیل برگشت پذیر ایجاد شده در الکتروود را از رابطه (۱۲۳-۱) را می توان در قالب رابطه Nernst بیان نمود (۱۲۴-۱).

$$E = E_{O_x/R_d}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{O_x}}{C_{R_d}} \right) \quad 124-1$$

که E_{O_x/R_d}^0 ، پتانسیل استاندارد الکتروود ($25^\circ C, 1 atm$)، C_{O_x} و C_{R_d} ، غلظت O_x و R_d در کل لایه الکتروود ($mol. cm^{-3}$)، E ، پتانسیل الکتروود (V)، R ، ثابت گاز جهانی ($8.314 J/Kmol$) و T ، دما (K) است. اگر حالت اولیه لایه الکتروود فقط شامل (اکسیدانت) O_x با غلظت $C_{O_x}^0$ باشد، مصرف O_x ناشی از واکنش الکتروشیمیایی موجب تولید (ردوکتانت) R_d می شود. بنابراین می توان رابطه (۱۲۴-۱) را به صورت رابطه (۱۲۵-۱) یا (۱۲۶-۱) بازنویسی نمود [۲].

$$E = E_{O_x/R_d}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0 - C_{O_x}} \right) \quad 125-1$$

یا

$$\frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0 - C_{O_x}} = \exp \left(\frac{nF}{RT} \left(E - E_{O_x/R_d}^0 \right) \right) \quad 126-1$$

رابطه (۱۲۶-۱) را می توان به صورت دیگر نیز بیان نمود (رابطه (۱۲۷-۱)).

$$C_{O_x} = C_{O_x}^0 \left(\frac{1}{1 + \exp \left(\frac{nF}{RT} (E_{O_x/R_d}^0 - E) \right)} \right) \quad 127-1$$

رابطه (۱۲۷-۱) نشان می دهد که وقتی پتانسیل الکتروود E با گذشت زمان تغییر کند (به عنوان مثال، در یک آزمایش اسکن پتانسیل خطی) غلظت O_x بر اساس آن تغییر می کند و در نتیجه جریان از الکتروود عبور می کند. چگالی جریان ($i, A/cm^2$) گذرنده از الکتروود از رابطه (۱۲۸-۱) محاسبه می شود [۲].

$$i = \frac{nFAd}{A} \frac{dC_{O_x}}{dt} = nFd \frac{dC_{O_x}}{dt} \quad 128-1$$

که A ، مساحت سطح لایه الکتروود (cm^2) و d ضخامت لایه الکتروود (cm) است. با مشتق‌گیری نسبت به زمان از رابطه (۱۲۷-۱) و سپس جایگزین کردن نتیجه در رابطه (۱۲۸-۱) چگالی جریان به فرم زیر خواهد شد [۲].

$$i = \frac{n^2 F^2}{RT} dC_{O_x}^0 \frac{\exp\left(\frac{nF}{RT} \left(E_{O_x/R_d}^0 - E\right)\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{nF}{RT} \left(E_{O_x/R_d}^0 - E\right)\right)\right]^2} \frac{dE}{dt} \quad ۱۲۹-۱$$

که در رابطه فوق $\frac{dE}{dt}$ نرخ اسکن پتانسیل (V)، که یک ثابت کنترل شده در روش‌های الکتروشیمیایی مانند اسکن خطی و ولتامتری چرخه‌ای (CV) است، می‌باشد. ظرفیت شبه‌خازنی الکتروود وابسته به پتانسیل ناشی از یک واکنش ردوکس در لایه الکتروود ($C_{pc}(E)$, F/cm^2) را می‌توان با رابطه (۱۳۰-۱) بر اساس رابطه (۱۲۹-۱) بیان نمود.

$$C_{pc}(E) = \frac{idt}{dE} = \frac{i}{v} = \frac{n^2 F^2}{RT} dC_{O_x}^0 \frac{\exp\left(\frac{nF}{RT} (E_{O_x/R_d}^0 - E)\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{nF}{RT} (E_{O_x/R_d}^0 - E)\right)\right]^2} \quad ۱۳۰-۱$$

رابطه (۱۳۰-۱) برای یک نمونه واکنش ردوکس برگشت‌پذیر ایده‌آل است. اما با توجه به ساختار ماتریس الکتروود، توزیع مراکز ردوکس واکنش ممکن است یکنواخت نباشد و ارتباط بین مراکز موجب ایجاد یک رفتار شبه برگشت‌پذیر از واکنش ردوکس شود. برای حفظ این رفتار شبه برگشت‌پذیر، فاکتوری که Conway و Gileadi توسعه دادند مورد استفاده قرار می‌گیرد. این فاکتور به شکل $g \frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0} -$ تعریف می‌شود که نشان دهنده تعامل انرژی افقی^۲ (جانبی) است. بنابراین رابطه (۱۲۶-۱) به صورت رابطه (۱۳۱-۱) تغییر می‌کند [۲].

$$\frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0 - C_{O_x}} = \exp\left(\frac{nF}{RT} (E - E_{O_x/R_d}^0) - g \frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0}\right) \quad ۱۳۱-۱$$

همچنین رابطه (۱۲۷-۱) به صورت رابطه (۱۳۲-۱) و رابطه (۱۳۰-۱) به صورت رابطه (۱۳۳-۱) تغییر می‌کنند.

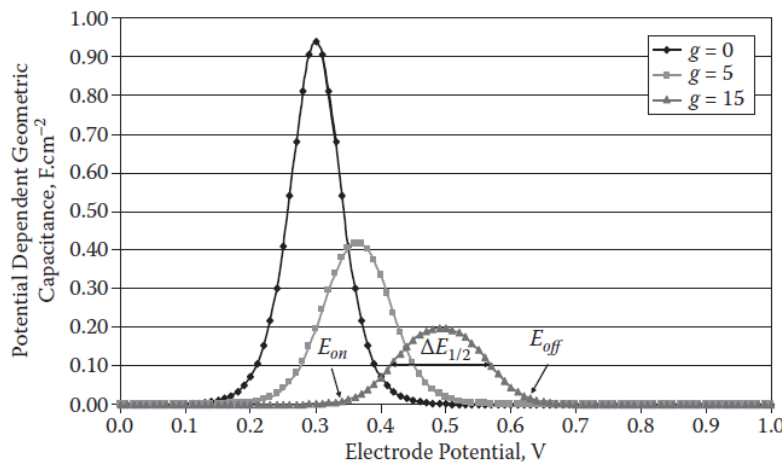
$$C_{O_x} = C_{O_x}^0 \left(\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{nF}{RT} (E_{O_x/R_d}^0 - E) + g \frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0}\right)} \right) \quad ۱۳۲-۱$$

^۱ Cyclic Voltammetry

^۲ Lateral

$$C_{pc}(E) = \frac{n^2 F^2}{RT} d C_{O_x}^0 \frac{\exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E) + g \frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0}\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E) + g \frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0}\right)\right]^2 + g \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E) + g \frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0}\right)} \quad ۱۳۳-۱$$

در صورتی که $g=0$ ، رابطه (۱۳۳-۱) به رابطه (۱۳۰-۱) تبدیل می‌شود و وضعیت با یک واکنش ردوکس کاملاً برگشت پذیر مطابقت دارد. اگر $g > 0$ باشد، واکنش ردوکس شبه برگشت پذیر می‌شود. شکل ۱-۳۱ منحنی‌های $C_{pc} - E$ محاسبه شده را برای سه مقدار مختلف g و مقادیر ثابت $n = 1$ ، $d = 1 \times 10^{-4} \text{ cm}$ ، $C_{O_x}^0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/cm}^{-2}$ ، $E_{O_x/R_d}^0 = 0.3 \text{ V}$ و $C_{O_x}^0/C_{O_x} = 0.5$ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش g ، پیک منحنی کم می‌شود و عرض پتانسیل در نیمه پیک ($\Delta E_{1/2}$) وسیع‌تر می‌شود. این مساله بیانگر این موضوع است که رفتار ردوکس از وضعیت برگشت پذیر ایده‌آل منحرف شده است [۲].



شکل ۱-۳۱: منحنی‌های $C_{pc} - E$ محاسبه شده برای سه مقدار متفاوت g

در واقع ظرفیت شبه‌خازنی بیان شده در رابطه (۱۳۳-۱)، ظرفیت لحظه‌ای است که تابعی از پتانسیل الکتروود است. مقدار میانگین ظرفیت شبه‌خازنی ذاتی ($C_{sp}, F/g$) واکنش ردوکس، به صورت رابطه (۱۳۴-۱) تعریف می‌شود [۲].

$$C_{sp} = \frac{AM_{mw}}{m} \sum_{j=1(E_{on})}^{j=n(E_{off})} C_{pc}(E_j) = \frac{n^2 F^2}{mRT} AdM_{mw} C_{O_x}^0 \sum_{j=1(E_{on})}^{j=n(E_{off})} \left(\frac{\exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E_j) + g \frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0}\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E_j) + g \frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0}\right)\right]^2 + g \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E_j) + g \frac{C_{O_x}}{C_{O_x}^0}\right)} \right) \quad ۱۳۴-۱$$

که A ، مساحت الکتروود (cm^2)، d ضخامت لایه الکتروود، M_{mw} وزن مولکول ماده ردوکس (g)، m ، وزن ماده ردوکس در کل لایه الکتروود (g) و E_{on} و E_{off} به ترتیب پتانسیل‌های آنست^۱ و آفست^۲ شکل موج شکل ۱-۳۱ می‌باشند. مابقی پارامترها معنای مشابه با پارامترهای رابطه (۱-۱۳۲) دارند [۲].

توجه به این نکته لازم است که اختلاف پتانسیل بین آفست و آنست ($E_{off} - E_{on}$) باید تقریباً دو برابر عرض پتانسیل در نصف پیک باشد (یعنی $E_{off} - E_{on} \approx 2\Delta E_{1/2}$). در اندازه‌گیری ظرفیت با استفاده از اسکن خطی CV یا CV، ولتاموگرام بدست آمده مشابه شکل ۱-۳۱ است، به جز محور Y که به جای ظرفیت، چگالی جریان است. با جمع پیک جریان در محدوده پتانسیل $E_{off} - E_{on}$ ، برای بدست آوردن مقدار بار واکنش ردوکس (Q_{pc}, C)، ظرفیت شبه‌خازنی ذاتی را می‌توان از رابطه (۱-۱۳۵) بدست آورد [۲].

$$C_{sp} = \frac{Q_{pc}}{m|E_{off} - E_{on}|} = \frac{Q_{pc}}{2m(\Delta E_{1/2})} \quad ۱۳۵-۱$$

از آنجایی که مقدار $E_{off} - E_{on}$ معمولاً کوچک است (کوچکتر از ۰/۳ ولت)، مقدار ظرفیت شبه‌خازنی ذاتی واکنش ردوکس معمولاً بسیار بزرگتر از دو لایه است. با این حال، سهم آن در ظرفیت کل ممکن است زیاد نباشد، زیرا پنجره ولتاژ عملکردی سوپرکازن بسیار گسترده‌تر از $E_{off} - E_{on}$ است. سهم مقدار بار (Q_{pc}) در ظرفیت کلی الکتروود باید در یک پنجره ولتاژ گسترده‌تر نسبت به پنجره باریک $E_{off} - E_{on}$ تقسیم شود. علاوه بر این، به دلیل این که $E_{off} - E_{on}$ باریک است، شارژ و دشارژ تنها در یک محدوده ولتاژ باریک عمل می‌کند. برای دست‌یابی به پنجره عملیاتی گسترده‌تر، چند واکنش ردوکس که در آن هر واکنش در یک محدوده پتانسیل عمل می‌کند، همکاری می‌نمایند. این سیستم‌ها شامل اکسیدهای فلزی و پلیمرهای رسانای لیست شده در جدول ۱-۶ می‌باشند [۲].

اگر یک لایه الکتروود، شامل مواد دو لایه و شبه‌خازنی باشد، اتصال این دو ماده می‌تواند باعث افزایش ظرفیت کل شود. با این حال، تعامل بین این دو ماده و فرایندهای ذخیره‌سازی متناظر آنها، رفتار تئوری را پیچیده‌تر می‌نماید. برای شرایط ایده‌آل، ظرفیت کل (C^T) این الکتروود باید با مجموع ظرفیت دو لایه (C_{dl}) و ظرفیت شبه‌خازنی (C_{pc}) برابر باشد [۲].

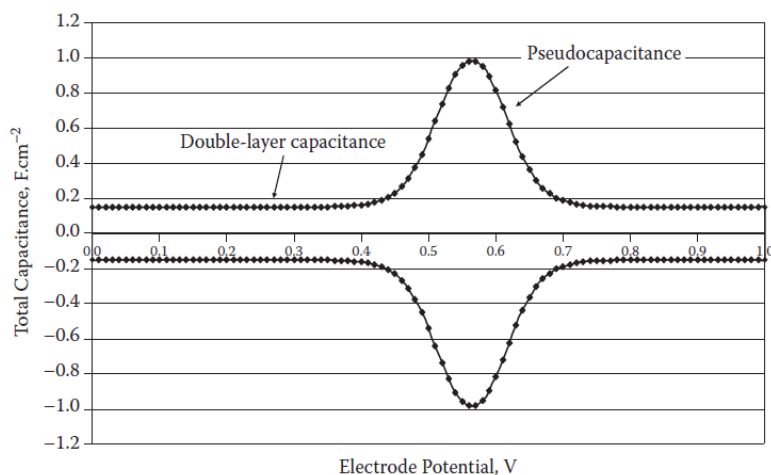
$$C^T = C_{dl} + C_{pc}(E) = C_{dl} + \frac{n^2 F^2}{RT} d C_{Ox}^0 \frac{\exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{Ox/Rd}^0 - E) + g \frac{C_{Ox}}{C_{Ox}^0}\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{Ox/Rd}^0 - E) + g \frac{C_{Ox}}{C_{Ox}^0}\right)\right]^2 + g \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{Ox/Rd}^0 - E) + g \frac{C_{Ox}}{C_{Ox}^0}\right)} \quad ۱۳۶-۱$$

^۱ Onset

^۲ Offset

شکل ۱-۳۲ ظرفیت کل محاسبه شده را به صورت تابعی از پتانسیل الکتروکود هنگامی که پتانسیل از پایین به بالا و از بالا به پایین اسکن می‌شود، نشان می‌دهد ($n = 1$)، $d = 1 \times 10^{-4}$ cm، $C_{O_x}^0 = 1 \times 10^{-2}$ mol/cm، $E_{O_x/R_d}^0 = 0.3$ V و $\frac{C_{O_x}^0}{C_{O_x}} = 0.5$). توجه به این نکته مهم است که خازن دو لایه به صورت مستقل از پتانسیل و با مقدار 0.15 F/cm² برای یک لایه الکتروکود کربن متخلخل رفتار می‌کند.

چند نوع از واکنش‌های ردوکس همچون SUD^۱، جاسازی لیتیم، واکنش‌های زوج ردوکس انبوه و پلیمرهای رسانای الکتریکی می‌توانند باعث ایجاد ظرفیت شبه‌خازن شوند [۲].



شکل ۱-۳۲: ظرفیت کل محاسبه شده به صورت تابعی از پتانسیل الکتروکود

۱-۳-۲- ظرفیت شبه‌خازنی ایجاد شده با UD^۲

UD برای H^+ و سایر فلزات مانند Pd و Cu بر روی سطح مواد پلی کریستالی^۳ مانند طلا و پلاتین، به عنوان نمونه سیستم‌هایی هستند که در توسعه تئوری و عملی ظرفیت شبه‌خازنی استفاده می‌شوند. به عنوان مثال، واکنش H^+ بر روی سطح الکتروکود Pt که توسط CV سطحی در شکل ۱-۳۳ نشان داده شده است را می‌توان به شکل زیر نوشت [۲].



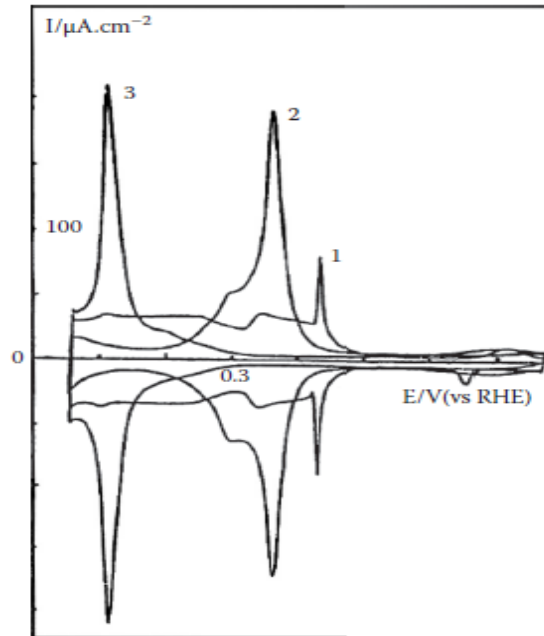
واکنش (۱-۱۳۷) یک واکنش ردوکس برگشت‌پذیر با H^+ در محلول الکترولیت و اتم H در سطح Pt است. اگر کل سطح Pt، به صورت کامل توسط یک لایه از اتم‌های H پوشانده شود، غلظت سطح اشباع شده $Pt - H_{ads}$ می‌تواند به صورت Γ_{Pt}^0 (mol/cm^2) بیان شود. اگر سطح Pt به طور کامل توسط $Pt - H_{ads}$ پوشیده نشود، غلظت سطح

^۱ Surface Underpotential Deposition

^۲ Underpotential Deposition

^۳ Polycrystalline

$Pt - H_{ads}$ می‌تواند به صورت Γ_{Pt-H} (mol/cm^2) بیان شود و سطح Pt که توسط اتم‌های H جذب شده، اشغال نشده‌اند را می‌توان به صورت $\Gamma_{Pt} = \Gamma_{Pt}^0 - \Gamma_{Pt-H}$ (mol/cm^2) بیان نمود. به دلیل برگشت‌پذیری واکنش الکتروشیمیایی (۱-۱۳۷)، رابطه Nernst را می‌توان برای آن نوشت (رابطه (۱۱-۱۳۸)).



شکل ۱-۳۳: تغییرات ولتاژ و جریان UD. Pt(111) (۱)، Pt(100) (۲) و Pt(110) (۳) با هیدروژن در H_2SO_4

$$E = E_{H^+/Pt-H}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{H^+} \Gamma_{Pt}}{\Gamma_{Pt-H}} \right) = E_{H^+/Pt-H}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{H^+} (\Gamma_{Pt}^0 - \Gamma_{Pt-H})}{\Gamma_{Pt-H}} \right) \quad ۱۳۸-۱$$

یا

$$\Gamma_{Pt-H} = \Gamma_{Pt-H}^0 \left[\frac{1}{1 + \frac{1}{C_{H^+}} \exp \left(\frac{nF}{RT} (E - E_{H^+/Pt-H}^0) \right)} \right] \quad ۱۳۹-۱$$

که C_{H^+} غلظت H^+ با واحد mol/dm^3 تعداد الکترون انتقالی n (که در اینجا $n=1$) و $E_{H^+/Pt-H}^0$ پتانسیل الکتروود استاندارد واکنش (۱-۱۳۷) است. ظرفیت شبه‌خازنی (F/cm^2) ناشی از UD H^+ از رابطه (۱-۱۴۰) بدست می‌آید.

$$C_{pc}(E) = -\frac{idt}{dE} = -nF \frac{d\Gamma_{Pt-H}}{dt} \frac{dt}{dE} \quad ۱۴۰-۱$$

$$= \frac{n^2 F^2}{RT} \Gamma_{Pt-H}^0 \frac{C_{H^+} \exp \left(\frac{nF}{RT} (E_{H^+/Pt-H}^0 - E) \right)}{\left[1 + C_{H^+} \exp \left(\frac{nF}{RT} (E_{H^+/Pt-H}^0 - E) \right) \right]^2}$$

با در نظر گرفتن $n = 1$ و $nF\Gamma_{pt-H}^0 = q_{pt-H}^0$ (C/cm^2) که مقدار بار سطح است، هنگامی که کل سطح با یک لایه اتم H پوشانده شود، رابطه (۱۴۰-۱) به صورت زیر تغییر می کند.

$$C_{pc}(E) = \frac{F}{RT} q_{pt-H}^0 \frac{C_{H^+} \exp\left(\frac{F}{RT}(E_{H^+/pt-H}^0 - E)\right)}{\left[1 + C_{H^+} \exp\left(\frac{F}{RT}(E_{H^+/pt-H}^0 - E)\right)\right]^2} \quad ۱۴۱-۱$$

با مشتق گرفتن از رابطه (۱۴۱-۱) نسبت به پتانسیل الکتروود، حداکثر ظرفیت شبه خازنی $(C_{pc})_{max}$ ناشی از جذب هیدروژن و دفع سطح از رابطه (۱۴۲-۱) محاسبه می شود.

$$\frac{dC_{pc}(E)}{dE} = 0$$

در زمانی که

$$E = E_{H^+/pt-H}^0 - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{1}{C_{H^+}}\right)$$

$$(C_{pc})_{max} = \frac{1}{4} \frac{F}{RT} q_{pt-H}^0 \quad ۱۴۲-۱$$

برای H در Pt چند بلوری، مقدار q_{p-H}^0 برابر با $2.1 \times 10^{-4} C/cm^2$ است. با استفاده از این مقدار و مقادیر پارامترهای دیگر همچون $C_{H^+} = 1.0 mol/dm^3$ و $T = 298 K$ ($25^0 C$)، ظرفیت شبه خازنی بدست آمده برابر با $2045 F/cm^2$ در پتانسیل الکتروود استاندارد ($E_{H^+/pt-H}^0$) است که بیش از ۱۰۰ برابر بزرگتر از ظرفیت دو لایه می باشد [۲].

پوشش سطح اشباع شده، سطح اشغال شده و سطح بدون دسترسی اتم های H به ترتیب به صورت θ_{pt}^0 ، θ_{pt-H} و θ_{pt} بیان می شوند [۲].

$$\theta_{pt}^0 = \frac{\Gamma_{pt}^0}{\Gamma_{pt}^0} \quad ۱۴۳-۱$$

$$\theta_{pt-H} = \frac{\Gamma_{pt-H}}{\Gamma_{pt}^0} \quad ۱۴۴-۱$$

$$\theta_{pt} = \frac{\Gamma_{pt}}{\Gamma_{pt}^0} = \frac{\Gamma_{pt}^0 - \Gamma_{pt-H}}{\Gamma_{pt}^0} = 1 - \theta_{pt-H} \quad ۱۴۵-۱$$

رابطه Nernst را مشابه رابطه (۱۳۶-۱) می توان نوشت.

$$E = E_{H^+/pt-H}^0 + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{C_{H^+}(1 - \theta_{pt-H})}{\theta_{pt-H}}\right) \quad ۱۴۶-۱$$

یا

$$\theta_{pt-H} = \frac{C_{H^+} \exp\left(\frac{F}{RT}(E_{H^+/pt-H}^0 - E)\right)}{1 + C_{H^+} \exp\left(\frac{F}{RT}(E_{H^+/pt-H}^0 - E)\right)} \quad ۱۴۷-۱$$

به این ترتیب، رابطه (۱۴۱-۱) را می‌توان به شکل زیر بازنویسی نمود.

$$C_{pc}(E) = \frac{F}{RT} q_{pt-H}^0 \theta_{pt-H} (1 - \theta_{pt-H}) \quad ۱۴۸-۱$$

در رابطه فوق، وقتی که $\theta_{pt-H} = 0.5$ باشد، ماکزیمم ظرفیت شبه‌خازنی بدست می‌آید. نتیجه همان است که با $E = E_{H^+/p-H}^0$ در رابطه (۱۴۱-۱) پیش‌بینی شده است. لازم به ذکر است که رفتار فوق بر اساس جذب و دفع الکتروشیمیایی کاملاً برگشت‌پذیر H^+ بر روی سطح فلز انجام می‌شود [۲].

با افزایش پوشش، دافعه بین اوربیتال‌های جذب شده و فلز رخ می‌دهد. توزیع مجدد الکترون سطح نیز به صورت محلی در طول سطح رخ خواهد داد. بر اساس این فعل و انفعالات، ظرفیت کاهش می‌یابد و در یک پنجره پتانسیل بزرگتر، همان‌طور که در شکل ۱-۳۱ نشان داده شده است، وسعت می‌یابد. افزایش فعل و انفعالات سطح در حین شارژ می‌تواند برگشت‌پذیری ترسیب را کاهش دهد [۲].

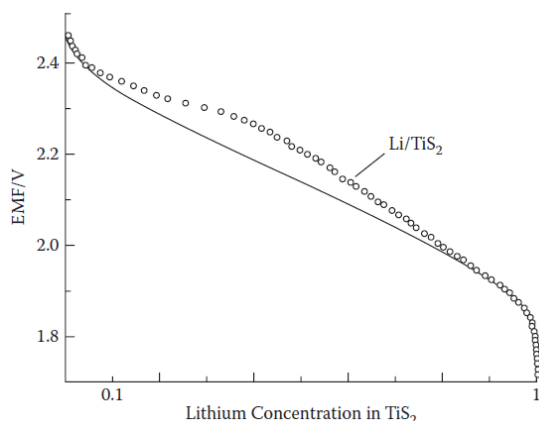
شکل ۱-۳۳ نشان می‌دهد که حتی برای ساختارهای تک کریستالی، حالت‌های متعدد با پیک‌های زیادی در منحنی ایجاد می‌شوند. این بدان معنی است که چند حالت در زیر تک لایه (monolayer) با ساختار سطح شبه پایدار یا با انتقال بار جزئی از آنیون وجود دارد.

همان‌طور که قبلاً نیز به آن اشاره شد، حداکثر ظرفیت خازنی ناشی از این نوع فرایندهای ردوکس در محدوده ولتاژ موجود، که معمولاً برای بیشتر مواد ۰/۶ ولت است، حفظ نمی‌شود. علاوه بر این، محدودیت سطح دو بعدی، هزینه‌های بالای فلزات نجیب و نادر و سطح دسترسی کم، ذخیره انرژی مفید را در مقایسه با سایر مواد شبه‌خازنی کاهش می‌دهد [۲].

۱-۳-۱-۳- ظرفیت شبه‌خازنی ناشی از جاسازی لیتیم

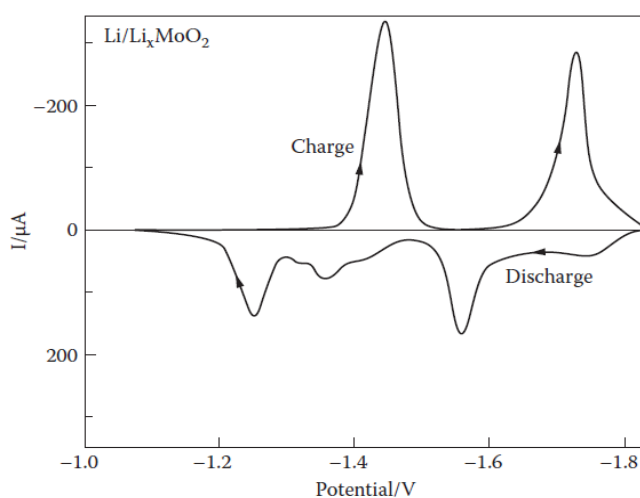
ایده استفاده از مواد کاتدی که قابلیت جاسازی یون لیتیم را دارند، از باطری‌ها به حوزه سوپرکازن‌ها آورده شده است. در یک باتری، لیتیم استخراج شده طی فرایندهای ترمودینامیکی به داخل یک ماده آند گرافیتی هدایت می‌شود و پس از دشارژ، لیتیم واکنش می‌دهد و خود را درون کاتد میزبان جا می‌دهد که از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر است.

کاتد میزبان یک اکسید یا سولفید فلز کریستالی موقت^۱ است (مثل MoS_2 ، TiS_2 و V_6O_{13}). مکانیسم جاسازی کاتد، به یک بار فارادیک یا نیرو محرکه برای جذب کاتیون‌های لیتیم و قرار گرفتن در ساختار شبکه‌ای مواد کاتد، احتیاج دارد. بنابراین پتانسیل الکتروود به صورت خطی با افزایش درصد اشغال (میزان شارژ) مکان‌های شبکه‌ای سه بعدی، افزایش می‌یابد. مثالی از این رفتار در شکل ۱-۳۴ نشان داده شده است.



شکل ۱-۳۴: منحنی دشارژ برای جاسازی لیتیم مثبت (Li^+) به TiS_2 در حین دشارژ الکتروود

ظرفیت شبه‌خازنی جاسازی کاتد در سوپرکازن‌ها می‌تواند از طریق ترکیب با یک الکتروود که در آن لیتیم جاسازی شده، یک الکتروود با لیتیم به عنوان ماده اصلی یا یک الکتروود دو لایه خازنی برای آند مورد استفاده قرار گیرد. ظرفیت برای یک الکتروود TiS_2 می‌تواند تا ۵۰۰ فاراد بر گرم در یک محدوده پتانسیل وسیع برسد و چگالی انرژی بالایی را نیز فراهم نماید. جاسازی، وضعیت آشکار جداسازی در هنگام جذب دارد که در شکل ۱-۳۵ برای ماده میزبان MoO_2 نشان داده شده است [۲].



^۱ crystalline transitional metal oxide or sulfide

شکل ۱-۳۵: CV برای ظرفیت شبه‌خازنی ایجاد شده با جاسازی لیتیم در MoO_2

۱-۳-۴-۱- ظرفیت شبه‌خازنی ایجاد شده با زوجهای ردوکس^۱

۱-۳-۴-۱-۱- ظرفیت شبه‌خازنی ایجاد شده با زوجهای ردوکس حل شده

ظرفیت شبه‌خازنی می‌تواند توسط یک واکنش ردوکس ایجاد شود که در آن O_x و R_d در الکترولیت حل می‌شوند. برای یک واکنش ردوکس برگشت‌پذیر، رابطه Nernst کاربرد دارد. در این حالت، رابطه (۱-۱۳۰) را می‌توان به صورت رابطه (۱-۱۴۹) بازنویسی نمود.

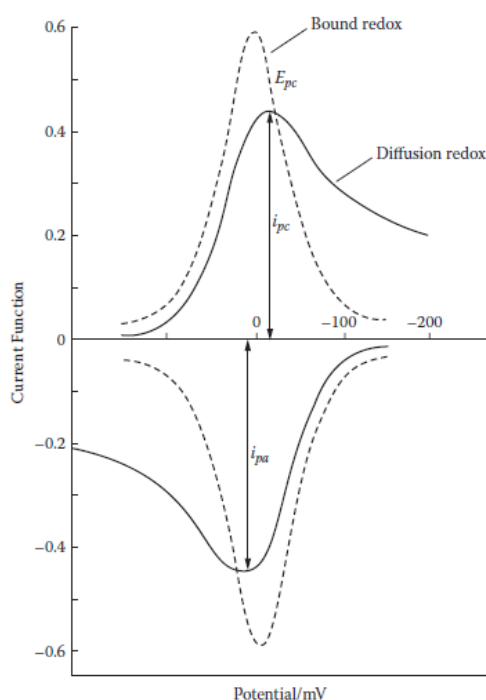
$$C_{pc}(E) = \frac{n^2 F^2}{RT} C_{O_x}^0 \frac{\exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E)\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{nF}{RT}(E_{O_x/R_d}^0 - E)\right)\right]^2} \quad ۱۴۹-۱$$

که در آن $C_{O_x}^0$ غلظت کل محلول ماده ردوکس است. یک سیستم ردوکس تک الکترون با $C_{O_x}^0 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ در پتانسیل $E = E_{O_x/R_d}^0$ (در ۲۵ درجه سانتیگراد و فشار محیط) در نظر گرفته شده است. توجه شود که واحد $C_{pc}(E)$ به جای F/cm^2 رابطه (۱-۱۳۰)، F/cm^3 است. محاسبات بر اساس رابطه (۱-۱۴۹) حداکثر ظرفیت شبه‌خازنی $۴۶۹۷ F/cm^3$ را نتیجه می‌دهد که بسیار بیشتر از ذخیره دو لایه ناشی از الکتروود کربن متخلخل ($20 F/cm^3$ تا ~ 10) است.

رابطه (۱-۱۴۹) نشان می‌دهد که افزایش غلظت راکتانت منجر به افزایش بار ذخیره شده و همچنین تبدیل مایع به یک ذخیره‌ساز قوی می‌گردد. با این حال، پخش زوج‌های ردوکس از محلول الکترولیت به سطح الکتروود یا از سطح الکتروود به محلول الکترولیت موارد مهمی هستند که کاربردهای توان بالا را محدود می‌کنند. نمونه‌ای از سیستم زوج ردوکس حل شده را می‌توان در شکل ۱-۳۶ برای زوج فروسیانید-فری‌سیانید^۲ مشاهده نمود. واضح است که زوج حل شده کنترل پخش را نشان می‌دهند.

^۱ Redox Couples

^۲ Ferricyanide-Ferrocyanide



شکل ۱-۳۶: CV برای ظرفیت شبه‌خازنی زوج فروسیانید-فری‌سیانید در محلول (خط توپر) در مقایسه با فروسیانید متصل به یک کلکتور PVP^۱ (خط تیره)

این مقاومت پخش، به دلیل استفاده از زوج نامحلول در سوپرکازن‌ها می‌باشد. با این حال، هنگامی که توسط یک پلیمر Polyvinylpridine به یک کلکتور طلا متصل می‌شوند، پخش بسیار کمتر می‌شود. این نشان دهنده اهمیت استفاده از زوج‌های ردوکس غیرقابل حل در طراحی‌های برگشت‌پذیر سوپرکازن است. علاوه بر این، محدوده ولتاژ کوچک در دسترس برای یک انتقال، قابلیت ذخیره انرژی را در مقایسه با فلزات واسطه با چند حالت انتقال ردوکس (موجود در ناحیه شارژ پایدار ترکیب مواد الکترولیت فعال)، محدود می‌کند [۲].

۱-۳-۱-۴-۲- ظرفیت شبه‌خازنی ایجاد شده با زوج‌های ردوکس حل نشده

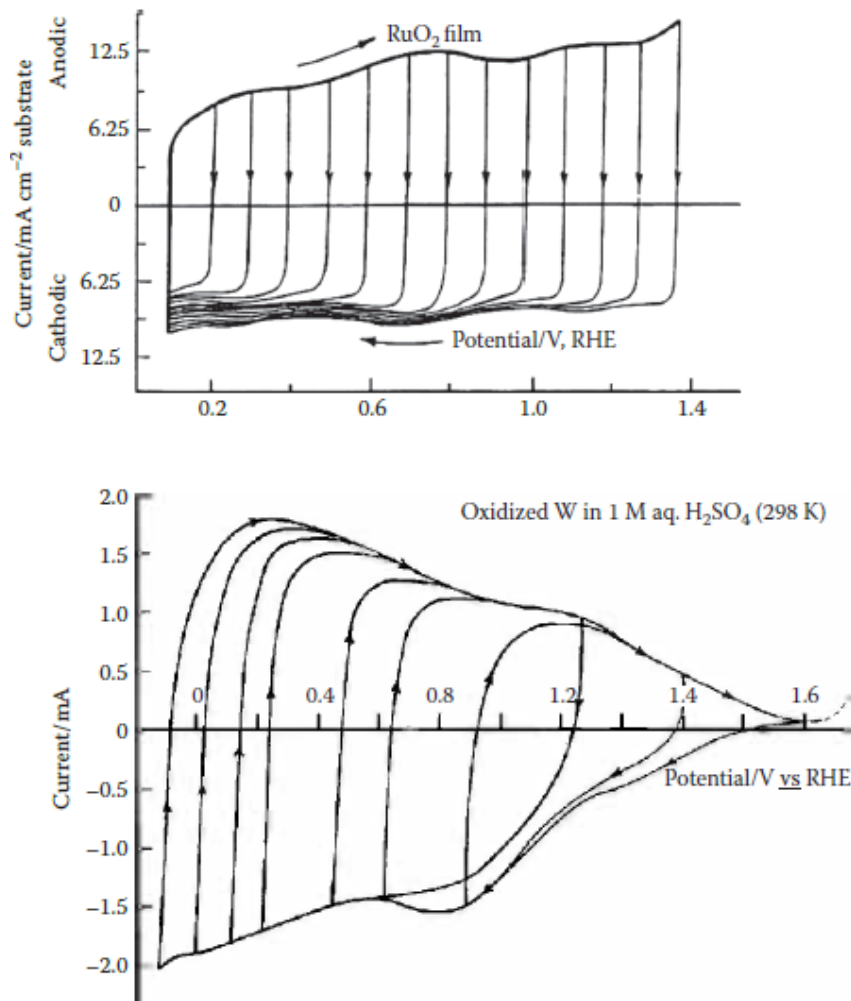
برخی از الزامات مهم برای زوج‌های ردوکس که باید مورد توجه قرار گیرند عبارتند از: (۱) زوج‌های ردوکس باید چندین وضعیت برگشت‌پذیر ردوکس را نشان دهند و در طول یک پنجره پتانسیل بزرگ، پایدار باقی بمانند. (۲) مواد ردوکس باید از نظر الکتریکی رسانایی بالایی داشته و از ساختار قابل دسترسی برای پشتیبانی از عملکرد برخوردار باشند (معمولاً، رسانایی بالا، توزیع سریع بار در ساختار را فراهم می‌نماید) و (۳) سرعت پخش یون‌های متعادل کننده بار (مانند اکسیدهای فلزی) به عنوان پروتون‌های موجود در ماتریس ماده، باید زیاد باشد.

^۱ Polyvinyl Pridine Polymer

بسیاری از فلزات واسطه از جمله Ru، Ir، W، Mo و اکسیدهای Co به عنوان منابع احتمالی ظرفیت شبه‌خازنی برگشت‌پذیر در نظر گرفته شده‌اند. CV ظرفیت ردوکس برگشت‌پذیر RuO_2 در شکل ۱-۳۷ نشان داده شده است. با توجه به خواص الکتروشیمیایی، برگشت‌پذیری قوی، رسانایی بسیار بالا و محدوده پتانسیل گسترده ۱/۴ ولت و ظرفیت بالای RuO_2 ، این ماده به عنوان یک کاندید عالی شناخته شده است. با توجه به سه واکنش ردوکس موجود، محدوده پتانسیل گسترده‌ای ممکن می‌شود ($Ru^{2+} \leftrightarrow Ru^{3+}$, $Ru^{3+} \leftrightarrow Ru^{4+}$, $Ru^{4+} \leftrightarrow Ru^{6+}$). متاسفانه Ru یک فلز نجیب و بسیار گران است.

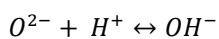
ارزان بودن مواد اکسید نیکل، منجر به مطالعات مورفولوژی‌های^۱ نانو و کریستال مختلف شده است که عملکرد و برگشت‌پذیری بهبود یافته‌ای را از طریق بهبود سطح ایجاد می‌کنند. جدول ۱-۷ تنوع ممکن برای این ماده شبه‌خازنی را نشان می‌دهد و اهمیت پخش داخلی بهینه و رسانایی را با کنترل مورفولوژی و انتخاب ساختار کریستالی صحیح نشان می‌دهد. این جدول همچنین نشان می‌دهد که سرعت رفت و برگشت و یا چگالی جریان نیز در کاربردهای مختلف توان اهمیت دارند. با این وجود، چرخه عمر یک محدودیت اساسی است زیرا ممکن است فاز مواد با گذشت زمان به وسیله فرایندهای فارادیک تغییر یابد و منجر به یک چرخه عمر بسیار کوتاه‌تر از حد ممکن با ظرفیت دو لایه شود. این پیش‌بینی برای بسیاری از مواد ردوکس دیگر از جمله فلزات واسطه که نتایج متغیری را در بین مطالعات مربوط به همان ماده فعال ارائه می‌دهند، صادق است.

^۱ Morphology



شکل ۱-۳۷: CV ظرفیت ردوکس برگشت پذیر RuO_2 (بالا) و اکسید W (پایین) در الکترولیت اسیدی

شایان ذکر است در اکسید فلز، مکانیسم کوپلینگ بین قرارگیری پروتون و انتقال الکترون ردوکس نقش قابل توجهی در تولید ظرفیت شبه خازنی ایفا می کند. به عنوان مثال بسته به ساختار و جنس فیلم الکترو، مکانسیم آب رسانی^۱ به لایه سطحی قابل دسترس به الکترولیت محدود خواهد شد. با این وجود، واکنش های قرارگیری پروتون مسیر حرکت پروتون را افزایش می دهند [۲].



۱۵۰-۱

^۱ Hydration

جدول ۱-۷: مقایسه نتایج تجربی برای زوج‌های ردوکس NiO

الکترولیت	ظرفیت (F/g)	مورفولوژی	فاز	مواد
3 wt% KOH	۱۲۴	گوی متخلخل ^۱	Cubic	NiO
2 M KOH	۱۴۰	ورق نانو ^۲	Cubic	NiO
3 wt% KOH	۵۹۰	فیلم نازک ^۳	Cubic	NiO
1 M KOH	۱۱۱۰	فیلم نازک	Cubic	NiO
6 M KOH	۷۱۰	Petal	Monoclinic	NiO
1 M KOH	۳۹۰	Nanocolumn	Monoclinic	NiO
	۲۸۵	Nanoslice		
	۱۷۶	صفحات نانو		
2 M KOH	۴۱۱	ورق نانو	Cubic	NiO
2 M KOH	۲۰۶	ورق نانو	Cubic	NiO-MWNT
3 M KOH	۲۳۰			NiO-carbon fabric
3 wt% KOH	۳۱۵۲	فیلم نازک	Alpha Ni(OH) ₂	Ni(OH) ₂ بر کربن فعال
6 M KOH	۱۹۴	بی‌قاعده	Beta Ni(OH) ₂	Ni(OH) ₂ بر کربن فعال
6 M KOH	۳۱۵	ذرات نانو	Beta Ni(OH) ₂	Ni(OH) ₂ بر کربن فعال
1 M KOH	۱۳۳۵	ذرات نانو	Beta Ni(OH) ₂	Ni(OH) ₂ بر گرافن

در مورد RuO_2 ، مکانیسم آبرسانی برگشت‌پذیر به پروتون‌ها اجازه می‌دهد تا بین مکان‌های شبکه جابجا شوند و این امکان را فراهم می‌کند که لایه‌های زیر سطحی به آرامی شارژ شوند. برای اکسیدهایی که به صورت الکتروشیمیایی یا توسط سل-ژل^۴ تهیه شده‌اند، مواد تولید شده محتوی آب هستند. اثر تحرک بیشتر از طریق یونیزاسیون آب به دام افتاده در ماتریس هیدراته^۵ فلز برجسته‌تر می‌شود. H^+ و OH^- از مولکول آب یونیزه شده، می‌توانند به مکان‌های شبکه فلز واسطه وارد شوند. مکان‌های هیدراته قوی در مواد توده می‌توانند تحرک را بهبود بخشیده و عملکرد را بهینه کنند.

^۱ Porous ball^۲ Nanoflake^۳ Thin film^۴ Sol-gel^۵ Hydrated

کوپلینگ آبرسانی و انتقال الکترون چند وضعیتی می‌تواند هم‌پوشانی قابل توجهی بین مناطق پتانسیل ایجاد کند و قطعاً در سطح جریان در پنجره پتانسیل نقش دارد. در مورد RuO_2 ، اکسید هیدراته ($RuO_2 + H_2O$) قادر به دستیابی به ظرفیت $750 F/g$ به صورت یک فیلم در مقایسه با $350 F/g$ برای نوع غیرآبی است. ظرفیت بالا و پنجره پتانسیل $1/4$ ولت، منجر به استک خازنی با حداکثر چگالی انرژی $8/3 Wh/kg$ و چگالی توان $30 kW/kg$ شد. مهندسان در پژوهش‌های اخیر با ترکیب کربن سیاه و RuO_2 ، به سلول‌های جداگانه با چگالی انرژی $24 Wh/kg$ و چگالی توان $4 kW/kg$ دست یافته‌اند [۳]. برخی از ترکیبات اخیر با RuO_2 ذرات نانو با تقویت‌های کربنی، F/g 1500 ، $40 Wh/kg$ و $2 kW/kg$ در الکترولیت‌های آبی، از ظرفیت‌های خازنی بالاتری برخوردار هستند [۴]. این نتایج نشان ممکن است ناشی از ظرفیت شبه‌خازنی منتج از زوج‌های ردوکس حل نشده باشد. فرم کلی مکانیسم ردوکس برای هر اکسید فلزی حاوی آب (فلز واسط M از فرم $MO_x - nH_2O$) به صورت رابطه (۱-۱۵۱) است.

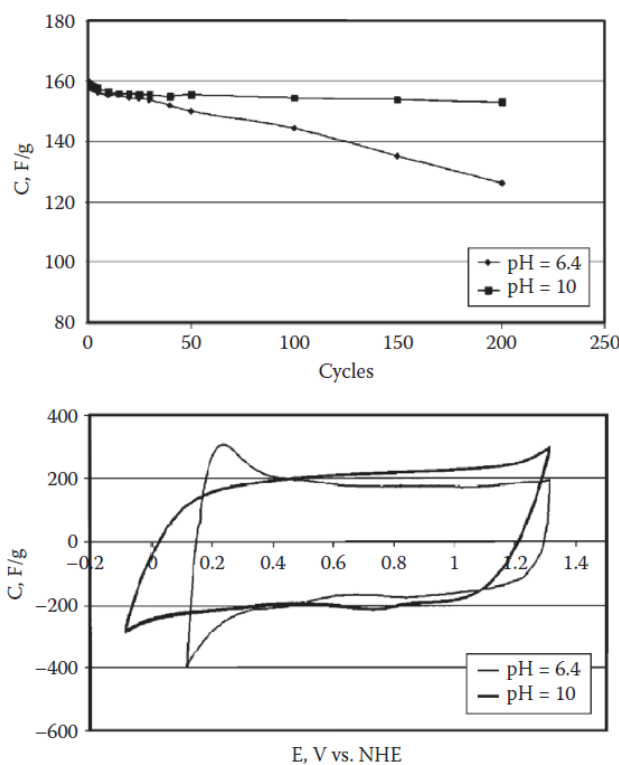


هزینه بالا و سمی بودن RuO_2 ، کاربرد فراگیر آن در سوپرکازن‌ها را محدود می‌کند. Ir حتی گران‌تر و همچنین محدودتر است. سایر مواد ردوکس برگشت‌پذیر مانند W و Co ظرفیت خیلی بالا را با نرخ بار کم نشان می‌دهند اما دارای پنجره‌های پتانسیل کوچکتر هستند ($< 1 V$). به نظر می‌رسد که MnO_2 یک جایگزین ارزان‌تر و کم هزینه‌تر نسبت به RuO_2 است. این ماده تقریبی از منحنی دو لایه مانند، از طریق گذر اکسید از Mn^{+3} به Mn^{+4} که دارای پنجره پتانسیل ۱ ولت است را از خود نشان می‌دهد. با این حال، رسانایی آن بسیار پایین‌تر است و سرعت انتشار کوپلینگ پروتون کندتر است. در نتیجه فقط بخش کوچکی از فیلم‌ها در میدان الکتریکی عکس‌العمل نشان می‌دهند. فیلم‌های ضخیم خالص و الکترودهای کامپوزیت حاوی چسب و افزودنی‌های رسانا فقط می‌توانند به 150 تا 250 فاراد بر گرم برسند. با این حال، فیلم‌های نازک کنترل شده (کوچکتر از چند میکرومتر) بر روی بسترهای رسانا می‌توانند ظرفیت‌های شبه‌خازنی قابل مقایسه در بازه $900-1300$ گرم بر فاراد را بدست آورند، زیرا تمام MnO_2 در فرایند ردوکس فعال است. به دلیل وجود محدودیت‌های کاربرد عملی ظرفیت شبه‌خازنی، تلاش برای ترکیب مساحت زیاد و کربن رسانا با روکش‌های فیلم نازک یا استفاده از نانو ساختارهای کنترل شده به منظور کاهش محدودیت‌های شارژ که باعث محدود شدن سرعت زیاد و انرژی بالای تجهیزات شبه‌خازنی می‌شوند، ادامه دارد. علی‌رغم افزایش اهمیت ساختار، اجتناب از کاهش برگشت‌ناپذیر ناشی از تبدیل فاز، ثبات فیزیکی یا تجزیه در چرخه از اهمیت بیشتری برخوردار است. تجزیه اکسیدانت و راکتانت در طی واکنش ردوکس می‌تواند برگشت‌پذیری سیستم را تا حد زیادی کاهش دهد. تجزیه می‌تواند موجب تغییر ماده الکتروود از حالت حل نشده به حالت حل شده شود. در یک حالت حل نشده، ماده

¹ Electroactive

الکتروود یک مورفولوژی سه بعدی کنترل شده را نشان می‌دهد که با مسیرهای انتقال رسانایی کلکتور جریان مرتبط است. هنگامی که یک واکنش ردوکس مواد را به حالت حل شده تبدیل می‌کند، بار از بین می‌رود. سپس فرایند به شدت از نظر پخش محدود می‌شود و اگر الکتروود برای شارژ در شرایط حل نشده طراحی شده باشد، احتمالاً پخش موجب ایجاد اضافه پتانسیل در مواد و ظرفیت غیرقابل برگشت خواهد شد.

علاوه بر این، فاز بلوری یا مورفولوژی ساختار الکتروود، با برگشت‌ناپذیری از بین می‌رود. در مرجع [۵-۶] نمونه‌ای از این وضعیت برای تجزیه MnO_2 به حالت‌های Mn^{2+} و Mn^{7+} فراهم شده است. ردوکس $Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{2+}$ در ۰/۴۷ ولت در برابر NHE اتفاق می‌افتد، در حالی که واکنش $Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{7+}$ در ۱/۱۹ ولت در برابر NHE در pH خنثی (~6.5) اتفاق می‌افتد. در یک طراحی متقارن، این شرایط پنجره پتانسیل را برای جلوگیری از برگشت‌ناپذیری تنها به ۰/۶ تا ۰/۷ محدود می‌کند. به عنوان مثال شکل ۱-۳۸، کاهش ۳۰۰ سیکل ناشی از نامتعادلی پتانسیل الکتروود را نشان می‌دهد. یک راه حل استفاده از MnO_2 به عنوان الکتروود مثبت نامتقارن است، بنابراین می‌توان از واکنش تجزیه $Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{2+}$ جلوگیری نمود. روش دیگر برای کنترل برگشت‌ناپذیری ناشی از تجزیه، کنترل pH الکتروودیت برای تغییر پتانسیل‌های واکنش است. شکل ۱-۳۸ نشان می‌دهد که با حرکت به شرایط اولیه (pH=10)، ردوکس $Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{2+}$ در ۰/۰۵ ولت در برابر NHE رخ می‌دهد در حالی که $Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{7+}$ در ۱ ولت در برابر NHE رخ می‌دهد. این تغییر موجب می‌شود که طرح‌های متقارن در محدوده پتانسیل ۰/۶ ولت در دسترس برگشت‌پذیر باشند.



شکل ۱-۳۸: بالا: کاهش ظرفیت MnO_2 در دو سطح pH. پایین: CV برای MnO_2 که نشان دهنده تاثیر pH بر کاهش پتانسیل آنست است.

۱-۳-۱-۵- ظرفیت شبه‌خازنی ناشی از پلیمر رسانای الکتریکی^۱ (ECP)

یک رشته^۲ کوچک از پلیمرهای رسانای الکتریکی شامل PEDOT، Ppy و PANI از رفتارهایی برخوردارند که در شرایطی بین مکانیسم دو لایه و ردوکس قرار دارند. بسته به مواد، ممکن است که بار به وسیله انتقال الکترون به پلیمر و با زوج شدن یون ذخیره شود تا بار را پایدار نماید. از سویی دیگر، ماهیت سیستم پلیمر ممکن است رزونانس را در ساختار حلقه پایه پلیمر ایجاد کند و این موجب ایجاد یک جابجایی بار شود که اجازه ایجاد غلظت بیشتر(ناخالصی)^۳ n یا p در پلیمر را می‌دهد. پلیمر تغییر یافته می‌تواند به صورت یک سیستم دو لایه عمل نماید.

در هر دو حالت صدرالذکر، فرایند باید شامل قرار دادن یون در زنجیره‌های سه بعدی پلیمر باشد. به طور کلی، پلیمرها مقادیر ظرفیت خازنی قابل رقابت همراه با مزایایی در هزینه و انواع روش‌های ترسیب را ارائه می‌دهند. پنجره پتانسیل آنها معمولاً در حدود ۰/۷ تا ۰/۸ ولت است و آنها را هم سطح اکسیدهای فلزی قرار می‌دهد. با این حال، تخریب شیمیایی پلیمر و تورم ناشی از اتصال یونی ممکن است چرخه عمر آنها را در مقایسه با ظرفیت شبه‌خازنی برگشت‌پذیر ایجاد شده توسط ردوکس بر روی اکسیدهای فلزی، کاهش دهد.

علاوه بر این، اضافه بار می‌تواند موجب تخریب پلیمر شود و در حالت بدون ناخالصی، رسانایی پلیمر بسیار پایین‌تر است. این رسانایی کم می‌تواند یک حالت بار ایزوله را ایجاد کند که در نرخ‌های بار عملی می‌تواند منجر به تخریب برگشت‌ناپذیر در ساختار پلیمر شود. برای کاهش اثرات حالت ایزوله و آسیب ناشی از تورم، می‌توان پلیمر را با کربن در فیلم‌های نازک و ساختارهای نانو با مساحت بالا (مشابه اکسیدهای فلزی با ظرفیت بالا)، حمایت نمود [۲].

۱-۳-۱-۶- کوپلینگ دو لایه دیفرانسیلی و ظرفیت شبه‌خازنی

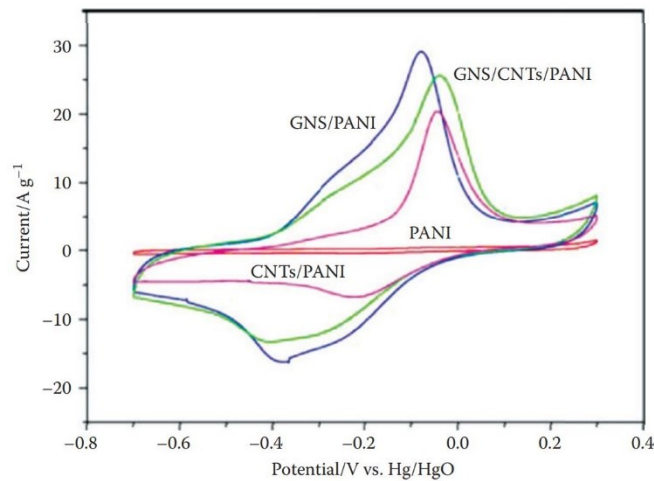
در عمل، یکی از مهم‌ترین فاکتورهایی که باید در بهینه‌سازی خازن در نظر گرفته شود، تعامل بین انتقال بار فارادیک و ذخیره بار دو لایه است. به طور کلی و به صورت تئوری کوپلینگ بین دو نوع خازن امکان‌پذیر است. در الکترودهای اکسید یا کامپوزیت کربن، تعیین کمیت اثرات کوپلینگ به دلیل هم‌پوشانی پتانسیل دشوار است. علاوه بر کوپلینگ بین انواع بار، شناخت این مساله که برخی از بهبودها را می‌توان به افزایش برگشت‌پذیری اجزاء شبه‌خازنی نسبت داد، مهم است. پشتیبانی کربن با رسانایی بالا همچنین به تقویت شکاف مواد شبه‌خازنی فعال کمک می‌کند. نمونه‌ای که امکان مشاهده این رابطه را فراهم می‌کند در شکل ۱-۳۹ آورده شده است. الکتروده خالص PANI نمی‌تواند با سرعت اسکن ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه، به طور موثر شارژ شود. پس از معرفی رسانای گرافن-CNT، PANI قادر به شارژ موثر است اما تعیین سهم بار دو لایه در سیستم دشوار است.

^۱ Electrically Conducting Polymer

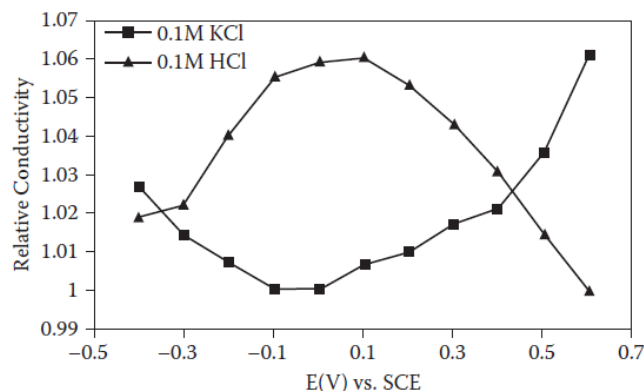
^۲ Suite

^۳ Doping

اثرات کوپلینگ برای الکترودهای کربنی که عاملیت سطحی کمی دارند بسیار قابل توجه است. این عاملیت می‌تواند یک مولفه شبه‌خازنی ایجاد کند که حتی برای کربن‌های با سطح موثر کم، موجب افزایش قابل توجه ظرفیت شود. گروه‌های عملکردی هترو اتم ناشی از روش‌های خاص کربن‌سازی یا واکنش‌های ناخالص، اغلب شامل گروه‌های اکسیژن و نیتروژن هستند. تشخیص این که کدام گروه‌ها بیشترین عملکرد را دارند و یا با چه مکانیسمی، دشوار است. از این نظر، گروه‌های نیتروژن غالباً به سیستم‌های کربن اضافه می‌شوند تا عملکرد را از طریق رطوبت و ظرفیت شبه‌خازنی تقویت کنند. همچنین می‌توان گفت که گروه‌های نیتروژن پیریدینیک^۱ در ساختار کربن می‌توانند موجب افزایش رسانایی شوند. پیوند C=N به گروه پیریدینیک اجازه می‌دهد تا در رزونانس الکترونیکی ساختار حلقه کربن شرکت کنند. برای مثال، با تغییر پتانسیل، رسانایی در محیط اسیدی کاهش می‌یابد. این امر نشان دهنده آن است که واکنش ردوکس اتفاق افتاده و مرکز نیتروژن را از ترکیب کربن خارج نموده است (شکل ۱-۴۰).



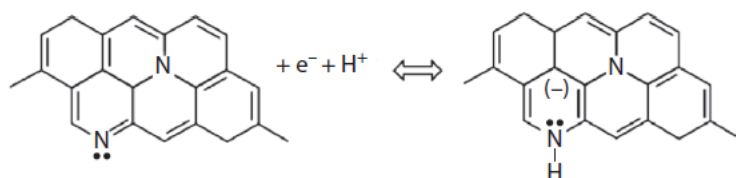
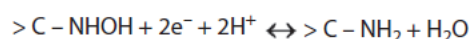
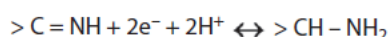
شکل ۱-۳۹: CV کامپوزیت‌های مختلف PANI و تاثیر آن بر عملکرد



شکل ۱-۴۰: وابستگی رسانایی به پتانسیل مواد کربنی غنی از نیتروژن در الکترولیت اسیدی و خنثی

^۱ Pyridinic

واکنش ردوکس گروه‌های مختلف نیتروژن از جمله ردوکس پیریدینیک و سایر فرایندهای انتقال بار می‌تواند منجر به ایجاد ظرفیت شبه‌خازنی بزرگ شود. شکل ۱-۴۱ مسیرهای احتمالی واکنش برای عملکردهای مختلف نیتروژن را نشان می‌دهد. در هر حالت، ساختار حلقه‌ای کربن در هنگام انتقال بار، واسطه را تثبیت می‌کند و در نتیجه یک روند سریع ردوکس را ایجاد می‌نماید. با توجه به کوپلینگ گروه‌های نیتروژن ردوکس با کربن، حتی یک کربن با سطح نسبتاً کم نیز می‌تواند عملکردی از ۱۳۰ تا ۱۷۰ فاراد بر گرم با مساحت سطح تنها $400 \text{ m}^2/\text{g}$ از خود نشان دهد و با کربن فعال تجاری (Norit Super 50) که ۱۲۰ فاراد بر گرم را با $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ نشان می‌دهد، قابل مقایسه شود [۲].



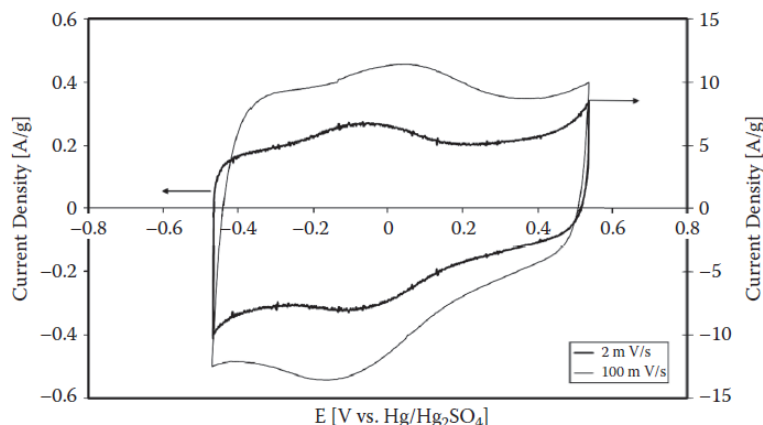
شکل ۱-۴۱: قدرت جذب ردوکس برای نیتروژن-کربن عامل‌دار شده که به پیک‌های ظرفیت شبه‌خازنی در الکترولیت اسیدی کمک می‌کند.

تجزیه و تحلیل برخی از مواد کربن، نمونه‌های مشخص‌تری از کوپلینگ با اجزاء ظرفیت شبه‌خازنی را هنگام قرار گرفتن در معرض یک الکترولیت اسیدی یا پایه نشان می‌دهد. گروه‌های اکسیژن شناخته شده برای کمک به خازن شامل جفت ردوکس همچون کینون^۱، اتر و شبیه پیرون^۲ عامل‌دار شده سطح در امتداد صفحات لبه کربن هستند. پروتون‌های آزاد موجود در محلول اسیدی به وضوح در تشکیل پیکهای شبه‌خازنی در CV در حدود ۰ ولت در برابر $\text{Hg} - \text{HgSO}_4$ وقتی که درصد قابل توجهی از اکسیژن در سطح مواد وجود دارد، همکاری می‌کنند (شکل ۱-۴۲).

ماده غنی از اکسیژن (۱۴ تا ۱۵٪ اکسیژن بعد از تجزیه در اثر حرارت) قادر به دستیابی به ۲۰۰ فاراد بر گرم برای یک مساحت سطح $270 \text{ m}^2/\text{g}$ است. کربنیزه کردن اکسیژن و ماده غنی از نیتروژن، ظرفیت بالای ۲۵۰ فاراد بر گرم در اسید را نشان داده است که در آن ابعاد سطح فقط $750 \text{ m}^2/\text{g}$ بوده است (۹/۶٪ اکسیژن و ۲/۶ درصد نیتروژن). تعاملات ردوکس اکسیژن، به وضوح پتانسیل کوپلینگ بین ظرفیت شبه‌خازنی و زوج یونی در دو لایه را نشان می‌دهد. همچنان عملکرد به میزان تخلخل و موقعیت عاملیت‌ها بستگی دارد. عاملیت قابل توجه اکسیژن، رسانایی مواد را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد و آن را به صورت عایق همانند گرافن در مقابل گرافن اکسید تبدیل می‌کند.

^۱ Quinon

^۲ Pyrone



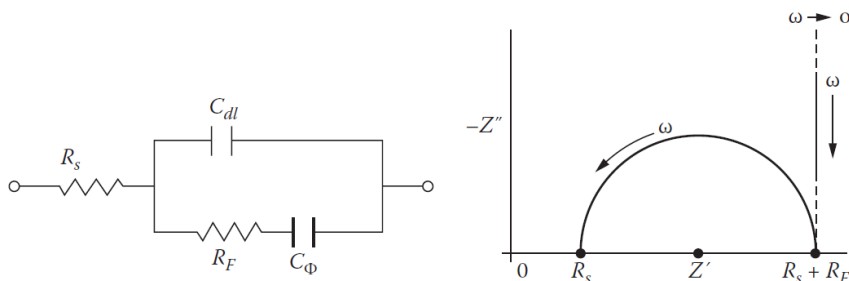
شکل ۱-۴۲: CV مواد کربن غنی شده با عامل‌های اکسیژن فعال سطحی (۱/۷٪ فنول، ۵/۳٪ quinone، ۴/۳٪ کربوکسیلیک) در الکترولیت اسیدی

۱-۳-۲- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و مدارهای معادل

تجزیه و تحلیل مبتنی بر طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی امکان تخمین رفتار فرکانسی، مقدار مقاومت و توانایی مدل‌سازی مدارهای معادل متشکل از شبه‌خازن‌ها را فراهم می‌نماید. مدار معادل برای یک خازن دولایه الکترواستاتیک، همان‌طور که در بخش قبل بررسی شد، شامل مقاومت سری و ظرفیت دو لایه است. علاوه بر این، اغلب یک مقاومت موازی فارادیک ناشی از ناخالصی موجود در کربن وجود دارد. در مورد ظرفیت شبه‌خازن، مقاومت فارادیک یک ارتباط متقابل با انتقال بار وابسته به اضافه پتانسیل دارد.

$$R_f = \frac{dn}{di} \quad ۱۵۲-۱$$

خازن ظرفیت شبه‌خازنی، سری با مقاومت فارادیک است. بر اساس این مقادیر، مدار ساده شکل ۱-۴۳ توسط کانوی^۱ و همکارانش گردآوری شده است [۷]. مشخصات امپدانس برای تعیین R_s و R_f بر اساس نیم دایره شکل فوق است.



شکل ۱-۴۳: چپ: مدار معادل پیشنهادی برای ظرفیت شبه‌خازن غیر متخلخل. راست: نمودار مربوط به طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

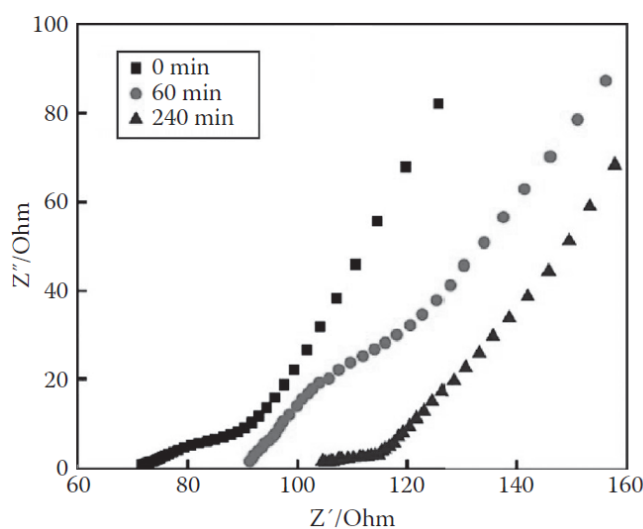
^۱ Conway

$$Z^{-1} = jw(C_{dl} + C_{pseudo}) \quad w \rightarrow 0 \quad \text{وقتی که} \quad ۱۵۳-۱$$

$$Z = jw(C_{dl}) \quad \text{وقتی که} \quad jwC_{dl} \gg \frac{1}{R_f} \quad ۱۵۴-۱$$

توجه به این نکته لازم است که مدار معادل شکل ۱-۴۳ برای الکتروود غیرمتخلخل است. برای الکترودهای متخلخل، مدار معادل ارائه شده به طور قطع وضعیت واقعی را منعکس نمی‌کند. به عنوان مثال طیف‌سنجی‌های امپدانس الکتروشیمیایی در حضور الکتروود متخلخل گرافن- MnO_2 در شکل ۱-۴۴ نشان داده شده است. شکل مذکور بیانگر این موضوع است که مدار معادل شکل ۱-۴۳ برای انعکاس وضعیت واقعی، بسیار ساده است.

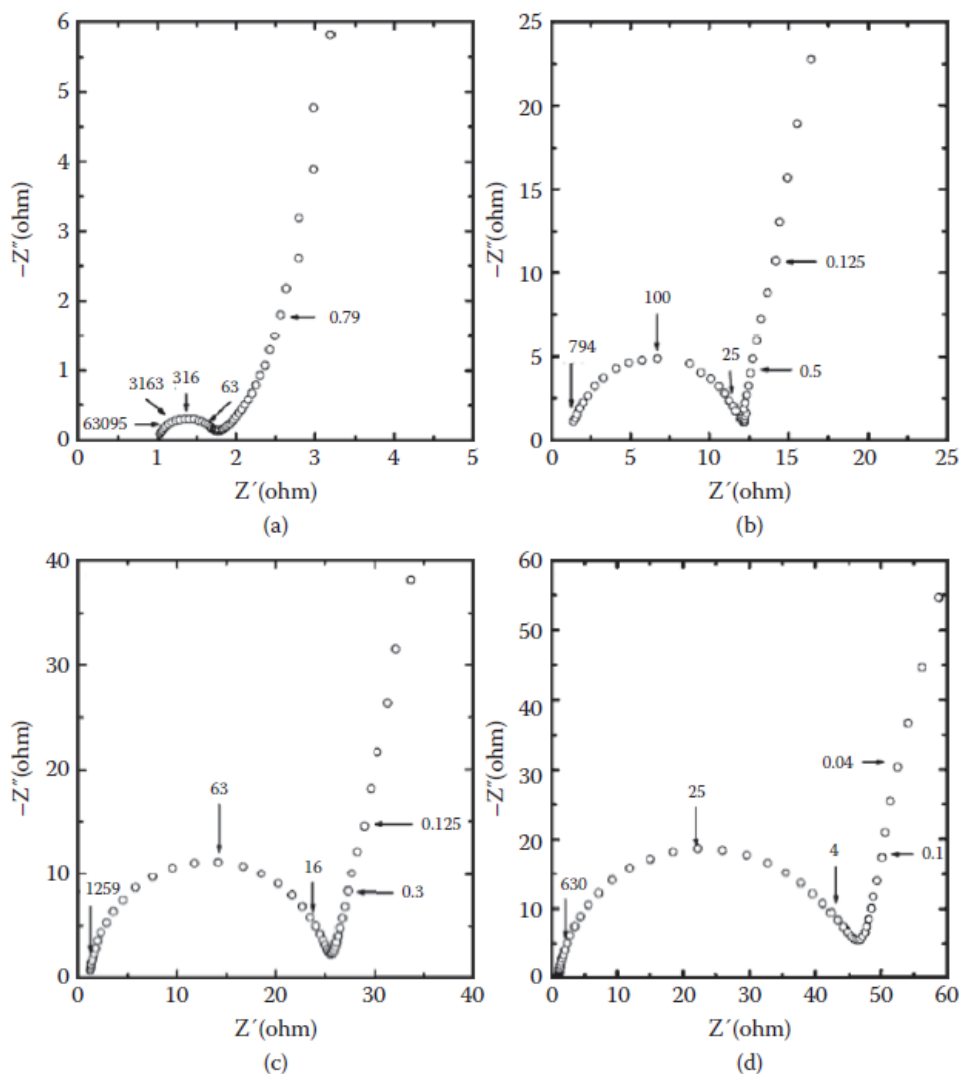
تجزیه و تحلیل عملی ظرفیت شبه‌خازنی به وسیله طیف‌سنجی باید اثرات ساختارهای متخلخل موجود در برخی مواد شبه‌خازنی را در نظر بگیرد. مورفولوژی‌ها مناطق پخش واربرگ^۱ (فازهای ۴۵ درجه) را مشابه مواردی که در تجهیزات دو لایه متخلخل دیده می‌شود، به نمایش می‌گذارند. منطقه از طریق توزیع ظرفیت و مقاومت مختلف بین منافذ موجود در سیستم در اندازه‌های مختلف و فاصله از کلکتور ایجاد می‌شود. طیف‌های شکل ۱-۴۴، واربرگ و انحراف بار دو لایه را با تغییر در ضخامت لایه MnO_2 نشان می‌دهند. شکل ۱-۴۵ منطقه تغییرات امپدانس برای PEDOT روی-استیل را بعد از چند سیکل نشان می‌دهد.



شکل ۱-۴۴: طیف‌سنجی الکتروشیمیایی الکتروود گرافن- MnO_2 برای زمان‌های متفاوت ترسیب الکتريکی MnO_2 ^۲

^۱ Warburg

^۲ Electrodeposition



شکل ۱-۴۵: طیف‌سنجی الکتروشیمیایی الکتروکروم PEDOT-SS در 1M اگزالیک اسید در 0.5 V (پتانسیل مدار باز) بعد از (a) 0.5 V، (b) 200، (c) 500 و (d) 1000 چرخه شارژ و دشارژ (همه مقادیر فرکانس در شکل با واحد هرتز هستند)

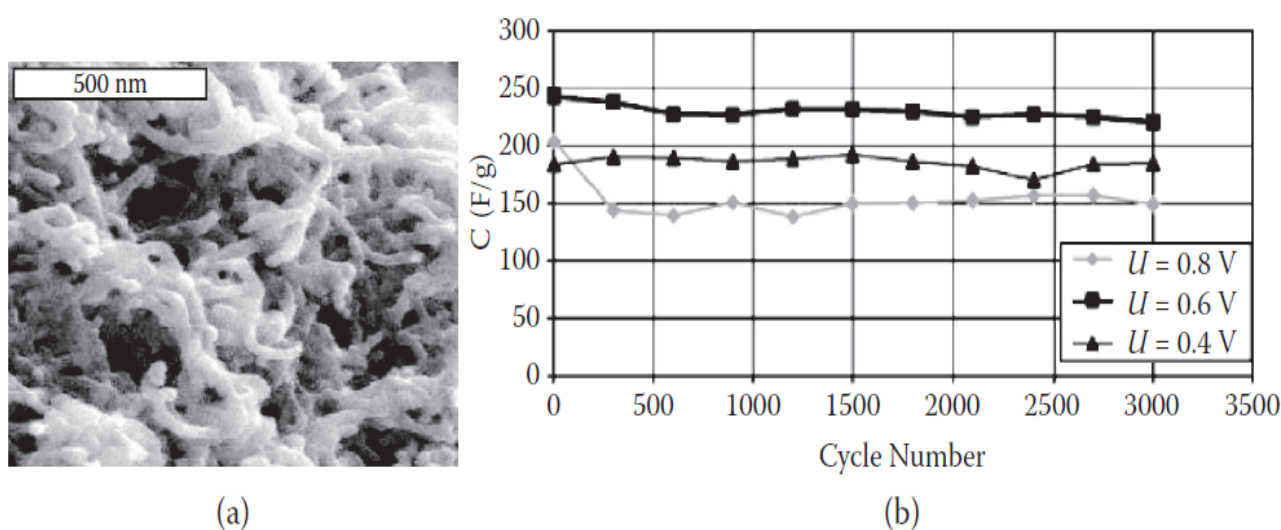
۳-۳-۱- مواد، الکترودها و طراحی‌های سلول

۳-۳-۱-۱- مواد الکترودها

همان‌طور که در بخش‌های قبل ذکر شد، نگرانی از شارژ آهسته و برگشت‌ناپذیر بودن، کاربردهای عملی الکترودهای شبه‌خازنی که به صورت فیلم نازک روی کلکتورهای جریان قرار می‌گیرند را محدود می‌کند. بنابراین انتخاب مواد و طراحی الکترودها، دو پارامتر مهم در دستیابی به چگالی‌های انرژی و توان بالاست. یک نمونه موفق، شبه‌خازن مبتنی بر RuO_2 است که در کاربردهای نظامی استفاده می‌شود و دارای معایبی همچون گران و سمی بودن مواد است. اکسیدهای

دیگر فاقد رسانایی کافی برای عملکرد مناسب هستند. پلیمرهای رسانای الکتریکی می‌توانند ترسیب و پلیمریزه^۱ شوند، اما دارای عیب کنترل پخش هستند. علاوه بر این، فیلم‌های متشکل از پلیمرهای مذکور اغلب به صورت بسته‌بندی و شکننده هستند. در نتیجه، پیاده‌سازی عملی شامل استفاده از کامپوزیت‌ها، به ویژه کامپوزیت‌های مواد شبه‌خازنی با نانولوله‌های کربنی^۲ (CNT) است. از آنجایی که CNTها کارایی مناسبی دارند، گزینه متداول برای مواد پشتیبانی هستند. آنها از نظر مکانیکی قوی هستند و با جلوگیری از آسیب ناشی از تغییرات حجمی در سیکل، به صورت پشتیبان به خوبی عمل می‌کنند. علاوه بر این، آنها به صورت رسانا و نقاط اتصال قوی^۳ برای فیلم‌های نازک اکسید به منظور ترسیب عمل می‌کنند.

ترسیب مواد شبه‌خازنی بر روی الکترود کربن با پوشش کلکتور از طریق رشد ترسیب بخار شیمیایی، ترسیب الکتریکی یا ماده آبکی (دوغاب)، انجام می‌شود. نسبت ابعاد CNT برای ترویج شبکه‌های متخلخل در کامپوزیت که امکان پخش سریع به ظرفیت بالا اجزاء شبه‌خازنی را دارند، مهم است. در نتیجه، الکترود کامپوزیت می‌تواند ظرفیت بالا و قابلیت شارژ و دشارژ در مقیاس عملی را برای طراحی سلول فراهم کند. نمونه‌هایی از PANI در شکل ۱-۴۶ فراهم شده است.



شکل ۱-۴۶: (a) تصویر SEM از پوشش فیلم نازک پلیمر رسانای الکتریکی که با استفاده از پشتیبانی CNT حاصل می‌شود. (b) افزایش تلفات ظرفیت برای PANI با افزایش محدوده سیکل پتانسیل.

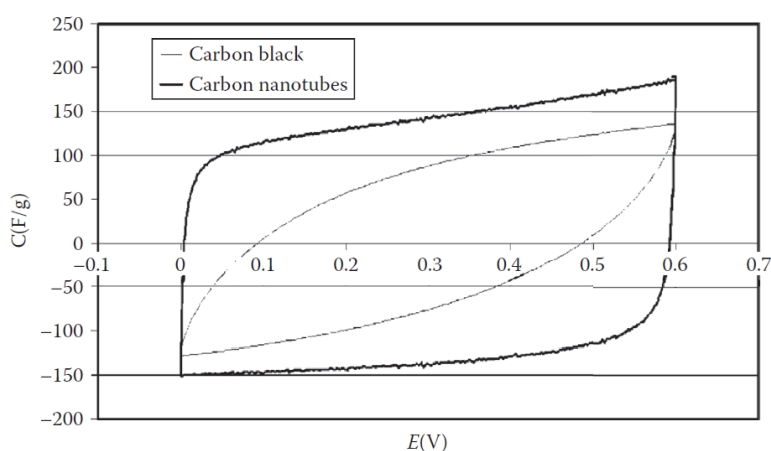
PANI یکنواخت‌ترین ترسیب و مورفولوژی را فراهم می‌کند و منجر به یک ظرفیت $\sim 500 \text{ F/g}$ در پنجره ۱ ولت می‌شود. جالب است که در یک سلول با دو الکترود متقارن، ظرفیت برای مواد به 250 F/g کاهش یافته و پنجره اسکن

^۱ Polymerized

^۲ Carbon Nanotube

^۳ Anchoring Point

با تولید اکسیژن (ناشی از واکنش شیمیایی) و ایزوله کردن بار به $0.6V$ کاهش یافته است. شکل ۱-۴۷ نشان می‌دهد که پنجره ولتاژ برای حفظ طولانی مدت ظرفیت، مهم است. نتایج مشابه برای PEDOT و Ppy بدست آمده است. برای جلوگیری از تخریب قابل توجه آنست، یک پنجره ولتاژ $0.4V$ ولت لازم است. سلول‌های متقارن ساخته شده از کامپوزیت‌های CNT با MnO_2 رفتار شارژ قابل قبولی را در نرخ اسکن عملی در انتهای پایین طیف نشان می‌دهند. شکل ۱-۴۷ نشان می‌دهد که این مساله در تضاد با رسانایی مواد افزودنی کربن سیاه که نشان دهنده مقاومت است، می‌باشد. همچنین این شکل نشان می‌دهد که CNTها در تقویت رسانایی و تخلخل یک شبکه بار برای استفاده مناسب از ظرفیت شبه‌خازنی در دسترس، موثر هستند [۲].



شکل ۱-۴۷: CV که اثرات CNTها را در کامپوزیت پلیمری رسانای الکتریکی در مقایسه با استفاده از افزودنی‌های کربن سیاه برای بهبود کارایی و قابلیت شارژ شبه‌خازن نشان می‌دهد.

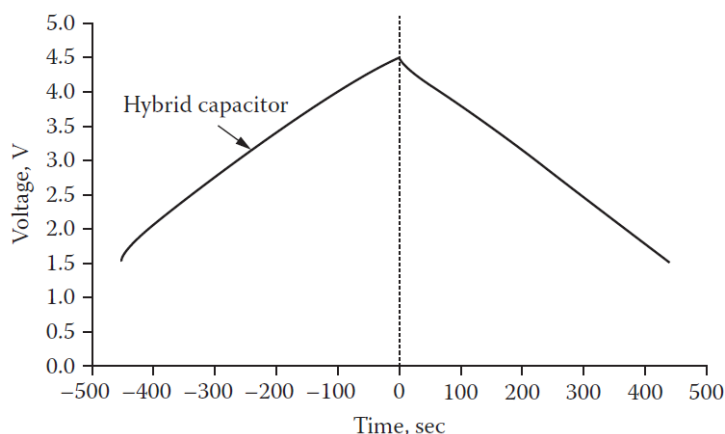
۱-۳-۳-۲- طراحی‌های سلول (مقارن در برابر نامقارن)

به طور کلی، پنجره ولتاژ کم در طراحی‌های مقارن، یک مشکل اساسی برای حداکثر نمودن چگالی انرژی است (یک دلیل کلیدی برای کاربرد ظرفیت شبه‌خازنی). افزایش پنجره‌های ولتاژ کم مواد شبه‌خازنی به منظور کنترل افزایش چگالی انرژی، از طریق چند استراتژی قابل دستیابی است.

یک روش، دور شدن از ظرفیت شبه‌خازنی و بکارگیری سیستم جاسازی لیتیم برای ایجاد یک باتری سوپرکازن هیبریدی است. در این سیستم، گرافیت که یک انتخاب رایج برای سیستم‌های باتری است، یک ماده میزبان با پتانسیل خیلی کم می‌باشد. با انتخاب مناسب جرم الکتروود، یک پتانسیل نیم سلول پایدار برابر با $0.1V$ ولت برای تغییر غلظت در الکتروود می‌تواند حفظ شود (شکل ۱-۴۸). لیتیم ذخیره شده به عنوان یک منبع برای زوج یونی در کاتد عمل می‌کند که کاتد یک ماده دو لایه کربن با کارایی بالا به شکل کربن فعال یا گرافن است.

پس از شارژ اولیه آهسته و چند شرایط شارژ و دشارژ، آند گرافیت پایدار می‌شود و کربن فعال در الکتروود لیتیم تا $5V$ ولت پایدار می‌ماند و پنجره پتانسیل را کنترل می‌کند. در نتیجه سلول می‌تواند به صورت خطی بین $1/5V$ تا $4/5V$ ولت

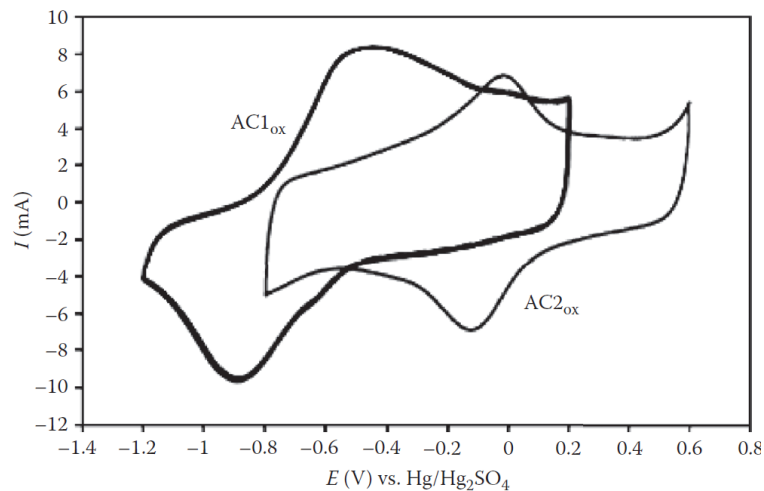
بدون ایجاد مشکل در پایداری آند شارژ شود. سلول طراحی شده ۸۵٪ از ظرفیت خود را بعد از ۱۰۰۰۰ چرخه با حداکثر چگالی انرژی $10 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ و چگالی توان بین ۵۰ تا $100 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ حفظ می‌کند.



شکل ۱-۴۸: عملکرد شارژ و دشارژ سوپرکازن لیتیومی

روش دوم شامل انتخاب مواد الکتروود برای ساختار سلولی به منظور استفاده از آنها به عنوان الکترودهای مثبت یا منفی است. ساخت الکتروود از طرح کامپوزیت CNT با مواد ترسیب شده در محل به وسیله روش‌های شیمیایی یا ترسیب الکتریکی پیروی می‌کند. آنالیز پنجره‌های ولتاژ نشان می‌دهد که پلیمرهای رسانای الکتریکی و کربن‌ها در سیکل واسط اسیدی در ناحیه پتانسیل منفی قرار دارند و آنست تولید هیدروژن را به تاخیر می‌اندازند. در همین زمان، سیکل اکسیدها در مناطق دارای ولتاژ مثبت‌تر، موجب تاخیر در تولید اکسیژن می‌شود. این شرایط یک زوج بهینه ایجاد می‌کند که در یک سلول دو الکتروودی، آند و کاتد در جهات مخالف شارژ می‌شوند (شکل ۱-۴۹).

جدول ۱-۸ افزایش قابل توجه چگالی انرژی و توان ایجاد شده به وسیله پنجره پتانسیل بزرگتر برای ساختارهای مختلف را نشان می‌دهد. تجهیز کربن- MnO_2 در الکتروولیت آبی، پایداری تا ۱۸۵۰۰۰ سیکل را به همراه دارد و عملکرد آن قابل مقایسه با سیستم‌های دو لایه الکترواستاتیک در الکتروولیت‌های آلی (ارگانیک) است. این سیستم همچنین مقیاس‌پذیری پایدار با اندازه‌های کامل ۳۸۰ F و ۲ ولت متشکل از سلول‌های استک سری را نشان داده است. سلول‌های نامتقارن با الکتروولیت آبی موفق به کاهش قابل توجهی در چالش‌های بسته‌بندی و هزینه‌ها می‌شوند و سلول‌ها را ایمن‌تر می‌سازند.



شکل ۱-۴۹: CV مواد کربن فعال با رفتار متفاوت که نشان دهنده ناحیه هم‌پوشانی و پنجره پتانسیل کلی است.

یکی دیگر از تکنیک‌های جالب ساخت، طرح متقارن سلول‌های کربن با عاملیت‌های کنترل شده است. هر الکتروود بر روی یک کربن پیش ساخته شده قرار گرفته و در معرض واکنش‌های مختلف جهت ایجاد ظرفیت شبه‌خازن قرار می‌گیرد. ظرفیت شبه‌خازنی کارایی و مهم‌تر از آن اضافه پتانسیل را افزایش می‌دهد و از تولید گاز جلوگیری می‌کند (شکل ۱-۴۹). این نتایج می‌تواند منجر به ظرفیت بالای $300 F.g^{-1}$ در $1 A.g^{-1}$ شود. ظرفیت بدست آمده از طریق یک پنجره پتانسیل برگشت پذیر $1/6$ ولت پخش می‌شود که چگالی انرژی 10 تا $30 Wh.kg^{-1}$ و سطح توان 10 تا $20 kW.kg^{-1}$ را بدست می‌دهد [۲].

جدول ۱-۸: مشخصات الکتروشیمیایی شبه‌خازن‌های متقارن و نامتقارن مبتنی بر مواد فعال مختلف [۲]

مشخصات سوپرخازن				مواد الکتروود	
$P_{max}(kW/kg)$	ESR (Ω/cm^2)	E (Wh/kg)	V (V)	منفی	مثبت
۱۰/۹	۰/۳۶	۳/۱۳	۰/۵	PANI	PANI
۱۹/۷	۰/۳۲	۲/۳	۰/۶	PPy	PPy
۲۳/۸	۰/۲۷	۱/۱۳	۰/۶	PEDOT	PEDOT
۲۲/۴	۰/۴۴	۳/۷۴	۰/۷	Carbon Maxsorb	Carbon Maxsorb
۴۵/۶	۰/۳۹	۱۱/۴۶	۱	Carbon Maxsorb	PANI
۴۸/۳	۰/۳۷	۷/۶۴	۱	Carbon Maxsorb	PPy
۵۳/۱	۰/۳۳	۳/۸۲	۱	Carbon Maxsorb	PEDOT
۳/۸	۱/۵۶	۱/۸۸	۰/۶	MnO_2	MnO_2
۴۲/۱	۰/۵۷	۵/۸۶	۱/۲	PANI	MnO_2
۶۲/۸	۰/۵۲	۷/۳۷	۱/۴	PPy	MnO_2

^۱ کربن فعال با مساحت موثر قابل توجه

۱۲۰/۱	۰/۴۸	۱۳/۵	۱/۸	PEDOT	MnO ₂
-------	------	------	-----	-------	------------------

۱-۴- اجزاء و مواد مورد استفاده در سوپرکازن‌ها

بهینه‌سازی طراحی سوپرکازن‌ها شامل انتخاب الکترودها، الکترولیت‌ها، جداسازها و درزگیرهای مناسب است. مواد الکترودها برای افزایش قابلیت ذخیره بار باید رسانا و بسیار متخلخل باشند. در سوپرکازن‌ها از الکترودهای متخلخل غیرفلزی به جای صفحات فلزی کازن‌های معمولی استفاده می‌شود. این امر نیاز به صفحات کلکتور جریان را به منظور افزایش هدایت الکترون‌ها در کازن ایجاد می‌کند. کلکتورها باید در بیشترین میزان تماس با لایه الکترودها باشند، در هنگام شارژ و دشارژ پایدار بمانند و برای افزایش انتقال الکترون از رسانایی بالایی برخوردار باشند.

مواد الکترولیت به منظور تامین سریع یون‌های دو لایه به تحرک یون بالا نیاز دارند. بهبود عملکرد الکترولیت نیز به بهینه‌سازی ولتاژهای کاری، سمی شدن، خوردگی و امنیت نیاز دارد. جداسازها باید عایق الکترونیکی باشند تا از اتصال کوتاه بین دو لایه الکترودها جلوگیری کنند و امکان حرکت زیاد یون‌ها از الکترولیت به سطح الکترودها را فراهم کنند. نمونه‌های جداساز استفاده شده در طراحی سوپرکازن‌ها شامل پلیمرهای با منافذ میکرو یا غیربافته، شیشه و مشتقات سلولز می‌باشند. متداول‌ترین آنها جداسازهای پلیمری هستند که شامل پلی الفین‌هایی مانند پلی پروپیلین (PP)، پلی اتیلن (PE)، تفلون، PVdF^۱ و PVC^۲ می‌باشد. انتخاب پلیمر و روش تولید آن بر اساس الکترولیت مورد استفاده متفاوت است.

درزگیرها باید غیررسانا باشند و از نشت یون بین سلول‌های استک جلوگیری نمایند و در برابر تخریب و خوردگی مقاوم باشند. استفاده از درزگیر به نوع سلول بستگی دارد. درزگیرها معمولاً از مواد PE با دمای ذوب پایین یا پلیمرهای چسبناک تنظیم سریع مانند اپوکسی ساخته می‌شوند. درزگیرها اثر مستقیم بر عملکرد ندارند و به کنترل ایمنی و رطوبت کمک می‌کنند. خرابی یک درزگیر می‌تواند منجر به اتصال کوتاه در سلول‌های مجتمع شود.

به طور کلی، انتخاب دقیق و مطابقت مواد می‌تواند منجر به حداقل شدن مقاومت‌ها، جلوگیری از اتصال کوتاه، کاهش مشکلات ایمنی، پشتیبانی از حرکت یون سریع، افزایش ولتاژ عملکردی و افزایش ظرفیت ذخیره بار در سوپرکازن‌ها شود.

مواد الکترودها در سوپرکازن‌ها بر اساس مکانیسم ذخیره‌سازی به دو دسته مواد EDLC و شبه‌کازنی تقسیم می‌شوند. هر ماده در این دسته‌ها مزایا و معایب خاص خود را دارد. مواد EDLC کربن‌هایی هستند که ذخیره بار فیزیکی در واسط بین الکترودها و الکترولیت را فراهم می‌نمایند. مواد کربن فعال (AC^۳) ساخته شده از پیش‌سازهای قیر زغال سنگ،

^۱ Polyvinylidene Fluoride

^۲ Polyvinyl Chloride

^۳ Activated Carbon

استانداردهای صنعتی برای سوپرکازن‌ها هستند، اگرچه مواد جدیدتر و تغییرات فرایند می‌توانند ویژگی‌های مواد AC را تغییر دهند.

تکامل AC با در نظر گرفتن بهبود ساختارهای منافذ و افزایش مساحت موثر با استفاده از کربن AC نمونه، عامل‌دار کردن و تولید AC با استفاده از مواد پیش‌ساز مختلف همچنان موضوعات تحقیقاتی و پژوهشی روز دنیا هستند. کربن‌های پیشرفته‌تر، مانند نانوتیوب‌های کربنی (CNT)، نانوپایزهای کربنی و گرافن، به دلیل ساختارهای صفحه‌گرافیتی، ممکن است انواع مختلفی از خواص بهبود یافته را فراهم نمایند. این کربن‌های پیشرفته همچنین مقیاس‌های بسیار کوچک را حداقل در یک بعد خود ارائه می‌دهند که امکان دسترسی به سطح موثر قابل توجه و بهبود چگالی توان از طریق دسترسی الکترولیت‌های قوی را فراهم می‌کنند.

از مواد شبه‌خازنی به منظور افزایش چگالی انرژی و ایجاد واکنش‌های ردوکس برای ذخیره بار بیشتر استفاده می‌شود. ظرفیت شبه‌خازنی در اکسید فلزات واسطه که می‌توانند به سرعت بین حالت‌های اکسیداسیون شیفت کنند و در پلیمرهای رسانای الکتریکی که بارها را در کنار گروه‌های غیرفعال در زنجیره اصلی پلیمر ذخیره می‌کنند، ایجاد می‌شود.

مواد الکترولیت تجاری در تجهیزات سوپرکازن‌ها به دلیل رسانایی یونی و پنجره‌های ولتاژ متوسط، الکترولیت‌های آلی حاوی نمک‌های کواترنری می‌باشند. حلال‌های اصلی شامل استونیتریل و کربنات پلی‌پروپیلن هستند. الکترولیت‌های آبی نرخ هدایت یونی بسیار بالایی دارند و کنترل آنها ساده‌تر از الکترولیت‌های آلی است، اما در پتانسیل بالا ناپایدار هستند (پنجره پتانسیل آنها به حدود ۱ ولت محدود می‌شود). حلال‌های الکترولیت آبی متداول که در ایجاد مواد الکتروود استفاده می‌شوند شامل اسید سولفوریک، پتاسیم هیدروکسید، پتاسیم کلرید و سولفات‌ها می‌باشند. تلاش‌هایی برای طراحی الکترولیت جدید و بهبود یافته که منجر به ایجاد مایعات یونی شود و قادر به تحمل پنجره ولتاژ بالا (۳ تا ۵ ولت) باشد، انجام شده است. همچنین، تلاش‌هایی به منظور کاهش پیچیدگی بسته‌بندی و به حداقل رسیدن مشکلات خوردگی و ایمنی صورت پذیرفته است.

۱-۴-۱- ساختار و مواد آند و کاتد

۱-۴-۱-۱- الزامات الکتروود در سوپرکازن‌ها

مکانیسم‌های ذخیره‌سازی استاتیک در EDLCها، به طور موثر و با سرعت بالا بارها را روی الکتروود ذخیره می‌کند. برخلاف باتری‌های قابل شارژ، سوپرکازن‌ها خرابی شیمیایی یا ترسیب مجدد^۱ مواد الکتروود در حین کار ندارند. این شرایط، خطر تغییر فاز الکتروود را در حین کار کاهش می‌دهد و عمر طولانی چرخه الکتروود را امکان‌پذیر می‌سازد. ذخیره

^۱ Redeposition

بار استاتیک در EDLC، آند و کاتد را قابل تعویض می‌سازد. برخلاف الزامات خاص الکترودها در بسیاری از باتری‌ها، آند و کاتد EDLC از ماده مشابه تشکیل شده‌اند. اگر ترمینال‌های کلکتور جریان مثبت و منفی و پوشش سلول نیز از مواد مشابه ساخته شده باشند، از نظر تئوری، EDLC هیچ قطب واقعی ندارد. الزامات مهم برای بهینه‌سازی مواد الکترودها در سوپرکازن‌ها شامل موارد زیر است:

- چرخه عمر طولانی و پایدار (> 105)
- حداقل فرایندهای ردوکس برگشت‌ناپذیر
- سطح موثر قابل توجه
- پایداری ترمودینامیکی برای یک پنجره پتانسیل بزرگ عملکردی
- قابلیت کنترل مورفولوژی، اندازه منافذ، اندازه ذرات و توزیع مواد
- رطوبت سطح
- رسانایی الکتریکی بالا
- هدایت حرارتی کافی برای کاهش حرارت سلول
- ویژگی‌های مکانیکی قوی

با توجه به مکانیسم EDLC، می‌توان از مواد ظرفیت شبه‌خازنی برای ذخیره بار و انرژی بیشتر استفاده نمود. مواد شبه‌خازنی تحت واکنش‌های ردوکس برگشت‌پذیر قرار دارند که سریع‌تر از باتری‌ها هستند. چند حالت ردوکس امکان‌پذیر است و هر واکنش در یک ولتاژ خاص که دستگاه شارژ و دشارژ می‌شود، رخ می‌دهد. ردوکس سریع، امکان افزایش چگالی انرژی را فراهم می‌کند در حالی که بخش بزرگی از چگالی توان موجود در الکترودهای EDLC را حفظ می‌کند. اشکال اصلی مواد شبه‌خازنی نسبت به EDLC، چرخه عمر کم‌تر آنها است. در این بین می‌توان الکترودهای کامپوزیت طراحی کرد که در آن مواد شبه‌خازنی روی یک پشتیبان EDLC، رسوب می‌دهند تا یک ساختار بسیار متخلخل ایجاد شود. علاوه بر این، در سلول‌های نامتقارن (که به عنوان هیبریدی نیز شناخته می‌شوند)، می‌توان از مواد شبه‌خازنی در یک الکترودها استفاده کرد در حالی که الکترودهای دیگر الکترودهای خاص EDLC است. طراحی‌های هیبرید به منظور بهینه‌سازی چگالی انرژی و در عین حال حفظ چگالی توان در دسترس خازن‌های مبتنی بر EDLC است. همکاری EDLC و ظرفیت شبه‌خازنی توسط عوامل کلیدی مانند سطح موثر، ساختار، هدایت و تعامل با گروه‌های عملکردی روی سطح ماده، تغییر قابل توجهی می‌نماید.

۱-۴-۲- رسانایی الکتروود

هدایت الکتریکی خوب برای عملکرد سوپرکازن در توان‌های بالا مهم است. در حین دشارژ، بارهای ذخیره شده در مواد باید به طور موثری از طریق لایه‌های الکتروود ضخیم از مدار خارج شوند. انتقال الکترون به کیفیت مسیرهای هدایتی داخل ماده و هدایت ماده مورد استفاده در الکتروود بستگی دارد.

از آنجایی که شارژ ایجاد شده قادر به پاسخگویی به اندازه کافی سریع به بار مورد تقاضا نیستند، توان بالا قابل دستیابی نیست. این امر به این دلیل است که ظرفیت بالا که توسط یک ماده رسانای ضعیف در توان خیلی کم تهیه می‌شود، توان خروجی بسیار پایین‌تر از حد مطلوب خواهد داشت. شارژ انجام شده نمی‌تواند به طور موثر پاسخگوی بار مدار باشد و بر اثر گرمای جریان بار خروجی از بین می‌رود. سرانجام این تجهیزات دیگر قادر به پاسخگویی به تقاضای توان نخواهد بود و سوپرکازن دیگر نمی‌تواند برای مدت طولانی هیچ گونه باری را ذخیره کند. برای الکتروودهای با رسانایی ضعیف، این مساله در چگالی جریان بسیار پایین‌تر اتفاق می‌افتد.

در خازن‌های معمولی از فلزات بسیار رسانا به عنوان مواد الکتروود استفاده می‌شود که قابلیت دستیابی به توان بالا را دارند. با این حال، در سوپرکازن‌ها از کربن‌ها به عنوان اجزاء الکتروود فعال استفاده می‌شود. توجه به این نکته لازم است که تمام کربن‌ها به اندازه کافی رسانا نیستند تا بتوانند از عملکرد توان بالا پشتیبانی کنند. صفحات گرافیتی بسیار رسانا هستند اما دمای مورد استفاده در فرایندهای فعال‌سازی برای جلوگیری از بازسازی کامل به گرافیت نامتخلخل، محدود است.

تعادل بین رسانایی کربن فعال و تخلخل در واقع به معنای عملکرد خازنی بهتر است. نتیجه این است که بسیاری از مواد کربن فعال فاقد رسانایی کافی برای پشتیبانی از هدایت جریان در لایه الکتروود هستند. برای محدود کردن دامنه رسانایی کربن، کلکتورهای فلزی به عنوان پشتیبان لایه کربن استفاده می‌شوند. علاوه بر این، هنگامی که کربن فعال قادر به رسانایی موثر در مسافت‌های کوتاه نیست، از افزودنی‌های کربنی طراحی شده برای افزایش رسانایی الکتروود (به عنوان مثال کربن سیاه و سوپر P) استفاده می‌شود.

۱-۴-۳- سطح موثر الکتروود برای طراحی خازن‌های دولایه الکترواستاتیک

افزایش سطح الکتروود نقش مهمی در عملکرد آن دارد. مساحت بزرگتر اجازه می‌دهد تا یون‌های الکتروولیت بیشتری در سطح الکتروود سازمان‌دهی شوند. منافذ و کانال‌های بزرگتر در لایه الکتروود باعث افزایش دسترسی و سرعت سازمان‌دهی یون‌ها روی منافذ الکتروود از توده الکتروولیت می‌شوند. مساحت نقش مهمی در انتخاب مواد برای لایه‌های الکتروود و الکتروولیت دارد. ساختار منافذ مواد متغیر است (منفذ ماکرو^۱ $50\text{ nm} <$ ، منفذ متوسط^۲ $50\text{ nm} >$ و منفذ

^۱ Macroporous

^۲ Mesoporous

میکرو^۱ ($2\text{ nm} >$) و قابلیت کنترل سطح منافذ موجود، موجب افزایش بهینه‌سازی بین توان قابل دسترسی و حداکثر ظرفیت ذخیره بار می‌شود.

حداکثر نمودن سطح الکتروود، بیشترین تعداد مکان فعال را در ماده ایجاد می‌کند و کارایی سوپرخازن را بهبود می‌بخشد. شایان ذکر است آنالیز مساحت سطح با گازی انجام می‌شود که می‌تواند در منافذی که برای یون‌ها بسیار کوچک هستند، نفوذ کند، بنابراین ممکن است سطوح مسدود شده وجود داشته باشد. منافذ مسدود شده یا پیوند محکم صفحات مانع از سامان‌دهی یون‌ها در سطح می‌شوند که می‌تواند به دلیل نظم کم یا کانال‌های متلاشی شده در الکتروود باشند. برای جلوگیری از انسداد، مواد معمولاً با ساختارهای دوره‌ای یا کانال‌های با منافذ ماکرو بزرگ طراحی می‌شوند. فعال‌سازی شیمیایی با KOH یکی دیگر از راه‌های افزایش سطح موثر با باز کردن منافذ و ایجاد موارد جدید در مواد کربن است. با این حال، اگر منافذ ماکرو خیلی بزرگ باشند، آنها به بی‌اثرهای ماکروسکوپی تبدیل می‌شوند که از مساحت موثر سطح، جدا می‌شوند.

۱-۴-۱-۴- ساختار منافذ برای طراحی خازن‌های دولایه الکترواستاتیک

در گذشته، سطح مطلوب شامل ساختارهای منافذ ماکرو برای افزایش جریان یون‌ها و ساختارهای منافذ متوسط برای به حداکثر رساندن سطح بود و ورود یون‌ها به منافذ میکرو، محدود بود. قفس^۲ حلال نسبتاً بزرگ در اطراف یون‌ها، ورودی منافذ کوچکتر را مسدود می‌نماید. شکل ۱-۵۰ نشان می‌دهد که هرچه اندازه منافذ به محدوده زیر ۵ نانومتر کاهش یابد، ظرفیت آن نیز کاهش می‌یابد [۲].

مدل صفحه موازی استاندارد ظرفیت (قابل استفاده برای ناحیه IV شکل ۱-۵۰) برای منافذ زیر ۵ تا ۱۰ نانومتر (ناحیه III) شروع به شکست می‌کند (رابطه ۱-۱۵۵).

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} \quad 1-155$$

محاسبه انحنای منافذ، مدل‌سازی دقیق ناحیه III را امکان‌پذیر می‌سازد که ظرفیت در آن به طور پیوسته کاهش می‌یابد (رابطه ۱-۱۵۶).

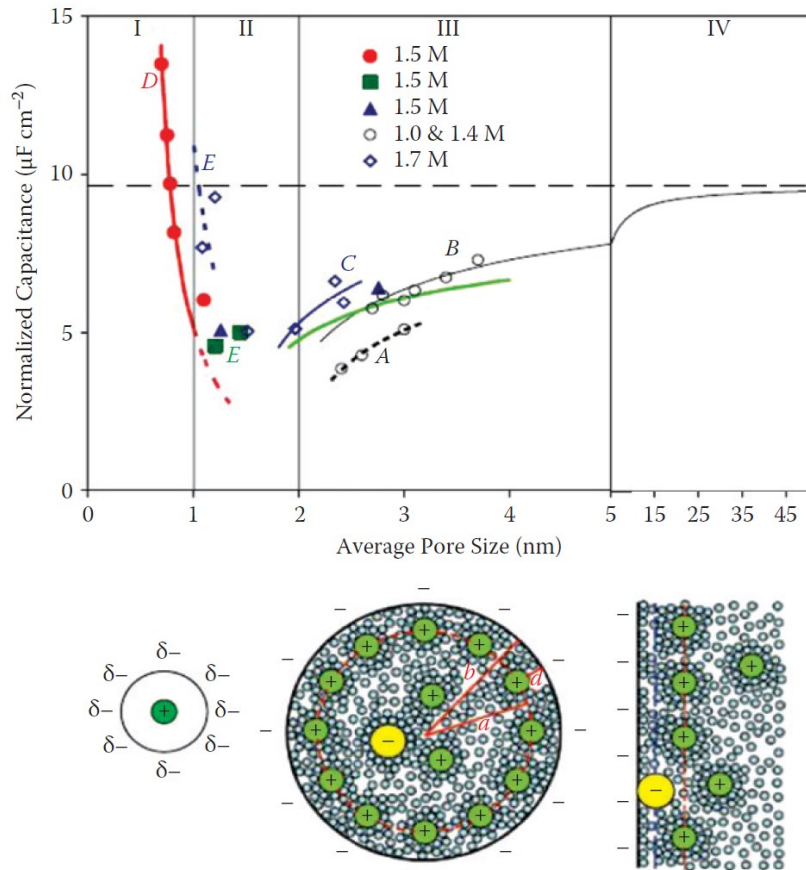
$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{b \ln\left(\frac{b}{b-d}\right)} \quad 1-156$$

در رابطه ۱-۱۵۶، b، شعاع منافذ، A، مساحت الکتروود، d، فاصله بین سطح منفذ و یون، ϵ_0 ، نفوذپذیری در خلاء و ϵ_r نفوذپذیری نسبی الکتروولیت است. با این حال، برای منافذ زیر ۱ نانومتر افزایش قابل توجهی در ظرفیت مشاهده

^۱ Microporous

^۲ Cage

می‌شود. این افزایش ظرفیت زیر ۱ نانومتر مربوط به یون‌هایی است که قفس حلال خود را شکسته و وارد منافذ میکرو می‌شوند و به مکانیسم ذخیره‌سازی دو لایه کمک می‌کنند. ساختار یک منفذ می‌تواند به صورت یک سیم الکتریکی در یک استوانه (سیلندر)، مدل شود (رابطه (۱-۱۵۷)). مدل‌های شکل ۱-۵۰ می‌توانند ظرفیت دقیق در اندازه منافذ را تخمین بزنند.



شکل ۱-۵۰: ظرفیت با یون‌های مختلف در استونیتریل برای سازه‌های مختلف کربن آزمایش شده است. کربن با منافذ متوسط نمونه (A, B)، کربن فعال شده (C)، کربن حاصل از کاربید^۱ منافذ میکرو (D, F) و کربن فعال شده منافذ میکرو (E). تصاویر پایین از راست به چپ، مدل EDLC مسطح با انحنا ناچیز، EDLC با منافذ و انحنا غیرقابل چشم‌پوشی و مدل سیم یونی تک در منفذ استوانه‌ای را نشان می‌دهند.

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{b \ln\left(\frac{b}{a_0}\right)} \tag{۱-۱۵۷}$$

در رابطه (۱-۱۵۷) a_0 اندازه موثر یون بدون قفس حلال آن است. قفس حلال وقتی شکسته می‌شود که از نظر ترمودینامیکی مطلوب باشد که یون لایه قفس حلال را از دست داده و وارد منفذ میکرو شود [۲]. شبیه‌سازی‌ها نشان

^۱ Carbide

داده، انرژی اضافی لازم برای ورود به منافذ میکرو کوچکتر از ۱ نانومتر ناشی از نیروی بین مولکولی است [۸]. این ایراد انرژی کم را می‌توان با پتانسیل محرکه^۱ خازن در هنگام شارژ برطرف نمود. این کشف نشان می‌دهد برای بهبود ساختارهای با منافذ میکرو با اندازه نانومتر یا کمتر از نانومتر به منظور افزایش ظرفیت الکتروود پتانسیل مشخصی لازم است. علاوه بر این پیچیدگی طراحی منافذ قابل تنظیم مورد نیاز برای بهینه‌سازی ساختار الکتروود برای کاربردهای EDLC آشکارتر می‌شود. بنابراین، ساختار منافذ و انتخاب مواد برای الکتروولیت‌ها می‌توانند مشخصات عملکردی، مزایا و معایب را به طور قابل توجهی تغییر دهند.

از دیگر خصوصیات مهم که باید در خازنهای دولایه الکترواستاتیک مورد توجه قرار گیرد، نظم و فاصله منافذ است. در الکتروشیمی کلاسیک، زمان انتقال یون رابطه درجه دو با طول انتقال دارد. ساختار منظم منافذ، مسیرهای پخش مطمئن و کوتاه بین محل‌های ذخیره فراهم می‌کند، اما منافذ دارای عیب، نظم منافذ را به هم می‌زنند و موجب افزایش فاصله بین منافذ و پراکندگی یون می‌شود. فاصله منافذ نامنظم و پراکندگی یون، از سرعت انتقال یون می‌کاهد و یون‌های قابل دسترس کمتر و توان کمتر را نتیجه می‌دهد. پراکندگی نیز می‌تواند به دلیل رطوبت سطحی کم بین الکتروود ایجاد شود. بسته به مشخصات حلال الکتروولیت، می‌توان ناخالصی‌های آب دوست^۲ یا آب گریز^۳ یا گروه‌های عاملی را به مواد اضافه نمود.

۱-۴-۵- اثرات عاملیت^۴ بر EDLC‌ها

گروه‌های عاملی کوچک روی مواد لایه الکتروود، مانند ذرات کربن، مرطوب شدن با الکتروولیت را بهبود می‌بخشند و موجب افزایش نفوذ حلال در منافذ کوچک مواد الکتروود می‌شوند. به عنوان مثال ناخالصی‌های نیتروژن و گروه‌های عاملی اکسیژن می‌توانند با تغییر در اثرات سطحی، قابلیت مرطوب شدن در سیستم‌های آبی را بهبود بخشند. علاوه بر این، هترواتم‌های^۵ فعال، مانند اکسیژن و نیتروژن، مواد کربنی با پیوند کوالانسی اسیدی بسیار پایدار (اکسیژن، گیرنده الکترونی) یا کاراکتر اصلی (نیتروژن، دهنده الکترونی) را ایجاد می‌کنند که یک جزء شبه‌خازنی را در بالای ظرفیت EDLC نشان می‌دهند.

پوشش‌های اکسید فلزی و نیتريد فلزی ظرفیت شبه‌خازنی (ترسیب شده و جذب شده بر روی پشتیبان‌های کربن) نیز در افزایش حداکثر چگالی انرژی ممکن در سوپرکازن‌ها موثر هستند. ناخالصی‌های اکسیژن مانند کربوکسیل، کربونیل و هیدروکسیل می‌توانند موجب بهبود رطوبت سطح و سطح موثر باز برای افزایش ظرفیت و توان شوند.

^۱ Driving Potential

^۲ Hydrophilic Dopants

^۳ Hydrophobic

^۴ Functionalization Effects

^۵ Heteroatoms

کربن‌های فعال شده می‌توانند با گروه‌های اکسیژن از طریق فعال شدن بخار در طی فرایند کربنیزه کردن یا از طریق واکنش‌های فعال‌سازی ثانویه، ترکیب شوند. گروه‌های عاملی زیاد اکسیژن، شبکه پیوند π گرافیت مواد را تخریب می‌کنند و رسانایی مواد را به مقدار زیادی کاهش می‌دهند. در کربن‌های فعال، این حالت می‌تواند در درجه حرارت و غلظت‌های فعال‌سازی بیش از حد بالا رخ دهد [۲].

اکسید گرافن یا ماده پیش‌ساز گرافن، حاوی تعدادی زیادی از گروه‌های اکسیژن است که توسط یک واکنش اکسیداسیون شدید از توده گرافیت ایجاد می‌شوند. ماده پیش‌ساز تا زمانی که با یک روش کاهش قوی (بوروهیدرید سدیم، دمای بالا و هیدرازین^۱) کاهش یابد، عایق است و هدف آن حذف عامل‌های اکسیژن و بازگرداندن صفحه گرافیت برای ایجاد گرافن چند لایه رسانا برای استفاده در سوپرکازن است.

گروه‌های عاملی نیتروژن را می‌توان با استفاده از محلول آمونیاک یا مواد پیش‌ساز که شامل ترکیبات نیتروژن مانند ملامین، پلی‌اکریلونیتریل^۲ یا polyvinylpyridine است، با مواد کربنی ترکیب کرد. نیتروژن می‌تواند پیوندهای کووالانسی قوی با کربن ایجاد کند و به دلیل اندازه قابل مقایسه و الکترون‌های والانس^۵، خواص الکتریکی و شیمیایی کربن را تنظیم نماید. ناخالصی‌ها می‌توانند به صورت پیوندهای پیریدینیک، پیرولیک^۳ و کواترنری^۴ آشکار شوند که تعداد زیادی الکترون به شبکه گرافیت π در ساختار کربن افزوده و سطح و خصوصیات کاتالیزوری ساختارهای کربن را تغییر می‌دهند.

تئوری‌های ارائه شده حاکی از آن است که ناخالصی‌های نیتروژن، بار مثبت موجود در اتم‌های کربن مجاور را افزایش می‌دهند. در مرجع [۹] اثرات نیتروژن بر عملکرد سوپرکازن در زمان بررسی اثرات نیتروژن بر گرافن‌های چند لایه با هدف دستیابی به ظرفیت بالا ($1 A \cdot g^{-1}$ در $250 F \cdot g^{-1}$)، افزایش ویژگی آب دوست، ادامه عملکرد در سرعت‌های بالا و پایداری ظرفیت افزایش یافته برای بیش از ۱۰۰۰۰ سیکل، نشان داده شده است.

بلانگر و همکاران در مرجع [۵] پیشنهاد افزایش عملکرد از طریق ظرفیت شبه‌خازنی ایجاد شده با استفاده از شیمی دی‌آزونیوم^۵ برای پیوند کووالانسی گروه‌های عاملی خاص به سطح کربن را ارائه دادند. نمک‌های دی‌آزونیوم، شکل کلی نشان داده شده مطابق با ۱-۵۳ را دارند. گروه R نهایی را می‌توان برای قابلیت‌های سطحی آب دوستی (مثل COOH)، آب‌گریزی (مثل CF_3) یا فعالیت الکتریکی (مثل NO_2) انتخاب نمود.

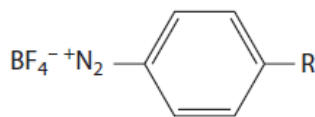
^۱ hydrazine

^۲ polyacrylonitriles

^۳ pyrrolic

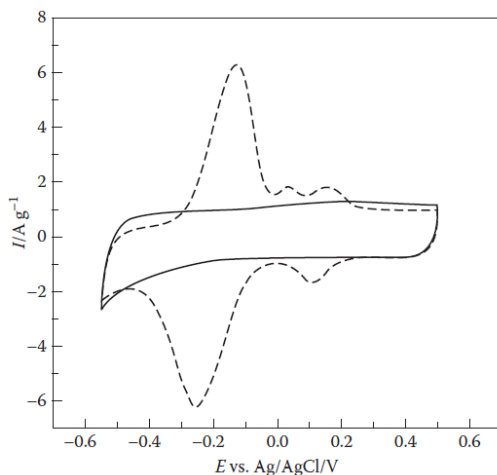
^۴ quaternary

^۵ diazonium

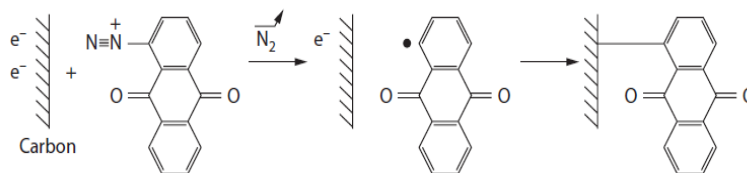


شکل ۱-۵۱: نمای کلی نمک دی‌آزونیوم

^۱AQ یک کاتیون دی‌آزونیوم است که یک پیک ظرفیت شبه‌خازنی بزرگ (شکل ۱-۵۲) را در محدوده مورد استفاده (۰/۰۵- تا ۰/۳۵ ولت) بدست می‌دهد. کاتیون با واکنش ^۲AAQ حل شده در استونیتربیل با تزریق tertiary butylnitrite در زمان‌های مختلف، تشکیل می‌شود. وقتی که نیتروژن از کاتیون جدا می‌شود، پیوند اتفاق می‌افتد و رادیکالی را ایجاد می‌کند که به کربن متصل می‌شود (شکل ۱-۵۳). از طرف دیگر، پیوند آزو پایدار (C-N=N-C) می‌تواند قبل از تشکیل رادیکال، شکل گیرد.



شکل ۱-۵۲: مقایسه CV برای AC پارچه‌ای اصلاح نشده و پیک ظرفیت شبه‌خازنی ایجاد شده با افزودن گروه عاملی AQ به سطح کربن.



شکل ۱-۵۳: مکانیسم واکنش برای اصلاح شیمیایی کربن به وسیله کاهش خود به خودی کاتیون‌های دی‌آزونیوم AQ

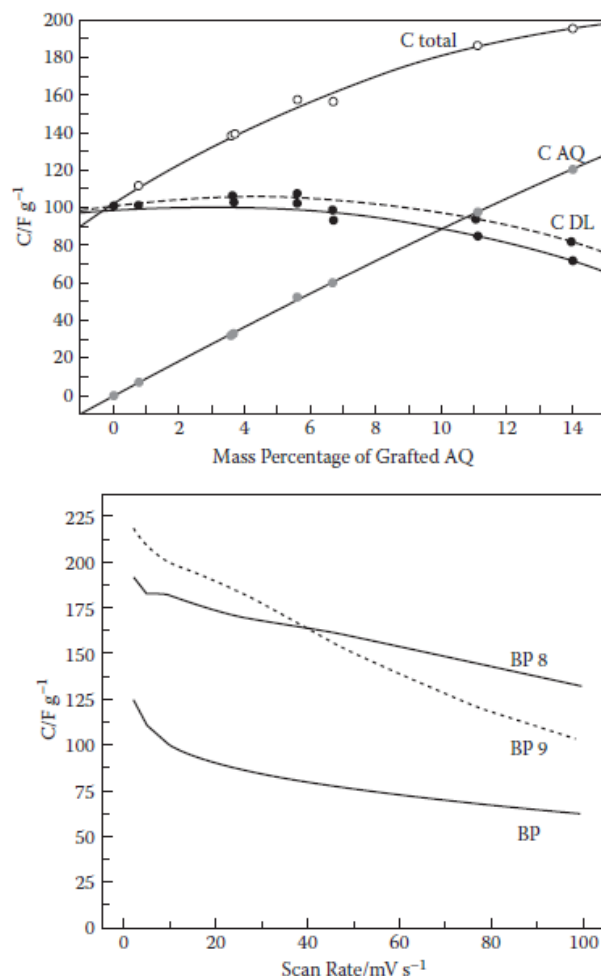
^۱ Anthroquinone(AQ)

^۲ Aminoanthroquinone

حضور عامل‌های AQ در کربن، فرصتی را برای واکنش‌های اکسیداسیون در هر یک از مکان‌های حضور اکسیژن در هر گروه AQ فراهم می‌کند. با تغییر زمان واکنش، قبل از این که پیک ظرفیت شبه‌خازنی ایجاد شده توسط AQ شروع به هم‌پوشانی با پتانسیل تولید هیدروژن الکترولیت آبی کند، عامل‌دار کردن تا حداکثر مقدار عملی ۱۱ تا ۱۴ درصد می‌رسد. گروه‌های عاملی بزرگ AQ، سیستم‌های منافذ موجود در کربن‌های فعال را مسدود می‌کنند و مساحت سطح را به مقدار قابل توجهی کم می‌کنند که منجر به کاهش ظرفیت EDLC می‌شوند. با این حال، مولفه EDLC ظرفیت هنوز حدود ۷۵٪ از ظرفیت خود را با بارگذاری ۱۱ wt% AQ حفظ می‌کند (بخش بالایی در شکل ۱-۵۴).

علاوه بر مولفه EDLC بزرگ باقیمانده، یک مولفه شبه‌خازنی ناشی از عاملیت‌ها نیز که تقریباً ظرفیت خازن را در هر دو سرعت اسکن کم (10 mV.s^{-1}) و زیاد (100 mV.s^{-1}) دو برابر می‌کند، ایجاد می‌شود (بخش پایین در شکل ۱-۵۴). اکسیداسیون مضاعف یک ظرفیت بزرگ در محدوده پیک به طور متوسط 370 F.g^{-1} برای ۱۱ wt% AQ است که بیش از ۳ برابر 120 F.g^{-1} تولید شده توسط پارچه‌های کربنی فعال اصلاح نشده است. این ظرفیت بالا در ناحیه ولتاژ باریک^۱، مواد اصلاح شده با AQ را برای الکترودهای مثبت طرح‌های سلولی نامتقارن، مناسب می‌سازد [۲].

^۱ Narrow Voltage Region



شکل ۱-۵۴: بالا: طرح ظرفیت کل، ظرفیت AQ و ظرفیت EDLC پارچه AC اصلاح شده به صورت تابعی از عملکرد بارگذاری AQ. پایین: پایداری ظرفیت کل برای CV در افزایش نرخ اسکن که BP، BP8 و BP9 به ترتیب 0 wt%، 11 wt% و 14wt% را نشان می‌دهند.

۱-۴-۱-۶- مقاومت سری در طراحی خازن‌های دولایه الکترواستاتیک

مقاومت سری (ESR) ناشی از مقاومت داخلی مواد خازن است و در اتلاف انرژی تأثیر می‌گذارد. مقاومت سری معادل موجب انحراف از خازن ایده‌آل خالص (فاز ۹۰ درجه و بدون مقاومت) می‌شود که نشان دهنده مقاومت اهمی تولید شده در دی‌الکتریک است. در فرکانس‌های خیلی زیاد، یک تاخیر فاز اتفاق می‌افتد زیرا آرامش مولکولی دی‌الکتریک از نظر سینتیک محدود است و پلاریزاسیون نمی‌تواند با سرعت کافی اتفاق بیفتد. در سوپرکازن‌ها، تلفات دی‌الکتریک در دو لایه فقط در فرکانس‌های بالاتر از ۱۰۰ مگاهرتز اتفاق می‌افتد و این بدان معناست که تلفات اهمی غالب نیستند. مقاومت‌های ESR بزرگتر به دلیل ماهیت ساختار متخلخل و طراحی سلول‌های چند جزئی ایجاد می‌شوند. عوامل موثر بر ESR عبارتند از:

- مقاومت تماس خارجی
- مقاومت محلول الکترولیت
- مقاومت انتقال جداساز به دلیل پراکندگی و هدایت یون ناکافی
- مقاومت الکتروود داخلی به دلیل هدایت ناکافی الکترونی
- مقاومت تماس درون ذرات داخلی
- مقاومت تماس الکتروود-کلکتور

مقدار موثر ESR از یک طرح نایکویست امیدانس حقیقی در برابر موهومی گرفته شده است. از آنجایی که در فرکانس‌های زیاد نزدیک به بی‌نهایت خازن اتصال کوتاه می‌شود، امیدانس موهومی به سمت صفر میل می‌کند. ESR را می‌توان از تاخیر فاز یا امیدانس حقیقی در فرکانس بالا بدست آورد. از طرف دیگر ESR را می‌توان از افت ولتاژ مشاهده شده در جریان ثابت دشارژ تعیین نمود. همان‌طور که در بخش‌های قبل نیز ذکر شد، ESR موجود در سوپرکازن یک عامل بسیار مهم در عملکرد آن است.

تلفات توان به دلیل مقاومت، گرمای قابل توجهی را ایجاد می‌کند که می‌تواند توان عملیاتی خروجی و مشخصات عملکردی را محدود نماید. با افزایش عمر تجهیز، مقاومت سری افزایش می‌یابد. ادامه کار تجهیزات در دماهای زیاد یا توان زیاد، عدم خنک‌کنندگی مناسب، آلودگی از طریق نشت گاز یا نفوذ آن موجب افزایش سرعت تخریب و ESR خواهد شد و همچنین کارایی و طول عمر تجهیز را کاهش می‌دهد.

۱-۴-۱-۷- مواد مورد استفاده در الکتروودهای خازن‌های دولایه الکترواستاتیک

۱-۴-۱-۷-۱- کربن‌های فعال

رسانایی خوب، پایداری شیمیایی و سطح موثر قابل توجه کربن‌ها، آنها را به مواد مناسب برای الکتروودهای دو لایه در سوپرکازن‌های مدرن تبدیل نموده است. با این حال، کربن انواع مختلفی دارد که همه آنها به عنوان مواد الکتروود قابل استفاده نیستند. کربن فعال شده (AC)، مواد کربنی با استاندارد صنعتی و سطح موثر زیاد می‌باشند. این مواد به دلیل هزینه متوسط و آماده‌سازی آسان بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند.

می‌توان مواد AC را از تعدادی مواد پیش‌ساز از طریق کربنیزه کردن و بازپخت (آنیلینگ) دما بالا در یک فضای بی‌اثر، تولید نمود. مواد پیش‌ساز، قیرها^۱ یا رزین‌های بدست آمده از زغال سنگ و نفت هستند که دارای ویژگی‌های تغییرات فاز مایع و امکان تنظیم در حین گرافیتیزه کردن^۲ می‌باشند که منجر به ایجاد منافذ میکرو بسیاری می‌شود.

^۱ Pitches

^۲ Graphitization

به طور کلی، ظرفیت تنها به سطح موثر زیاد وابسته نیست و ساختار منافذ هم بسیار مهم می‌باشند. منافذ متوسط برای ایجاد سینتیک کافی پخش یون به منظور پشتیبانی از توان و مساحت بالا مهم هستند (۲۰ تا ۵۰٪ پیشنهاد شده است). تعداد منافذ میکرو سطح، امکان ایجاد فضای بزرگ برای ذخیره‌سازی را فراهم می‌کنند اما تحرک یونی را محدود می‌سازند. همچنین منافذ ماکرو برای فراهم نمودن کانال‌های یونی با توان بالا مهم هستند.

دیگر پیش‌سازهای کربن از ترکیبات ساختاری بیشتری همچون چوب، پلیمرها و پوسته‌های سخت استفاده می‌نمایند که در طول کربنیزه کردن فازهای مایع را نشان نمی‌دهند و بنابراین هم‌ترازی و استحکام را حفظ می‌کنند. کربن‌های حاصل از زیست توده طبیعی دارای حفره‌های بزرگ ذاتی در ساختار طبیعی مواد هستند و موجب کاهش ناحیه حجمی زیاد مورد نیاز سوپرخازن‌ها می‌شوند. جدول ۱-۹ پودرهای کربن فعال در دسترس همراه با مشخصات آنها را لیست می‌کند. آزمایش ظرفیت مواد کربن موجود در لیست نشان داد که فعال‌سازی KOH منجر به بالاترین ظرفیت $F.g^{-1}$ ۱۵۴ در الکترولیت آلی شده است [۲].

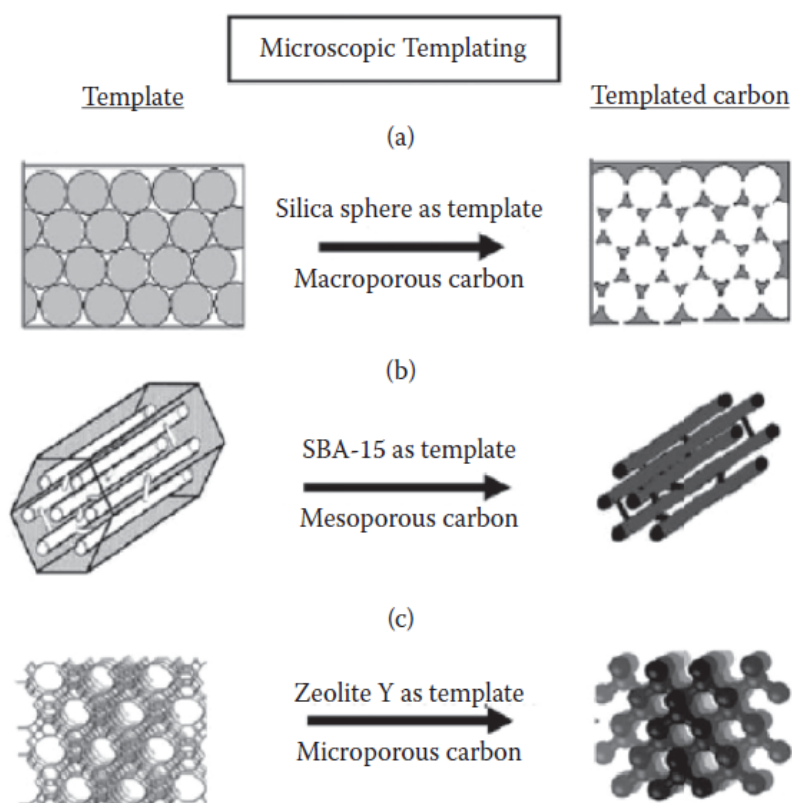
کربن‌های فعال اغلب می‌توانند در سیستم‌های الکترولیت آبی به ظرفیت ۱۰۰ تا $F.g^{-1}$ ۲۰۰ و در مواد آلی (ارگانیک) به ۵۰ تا $F.g^{-1}$ ۱۵۰ برسند. جدول ۱-۹ عملکرد کربن فعال در الکترولیت‌های آلی را نشان می‌دهد و بیان می‌نماید که (۱) مساحت موثر قابل توجه کربن فعال ارتباط مستقیمی با عملکرد بالاتر ندارد و (۲) مواد پیش‌ساز و مکانیسم‌های فعال‌سازی برای عملکرد الکتروشیمیایی مهم هستند.

جدول ۹-۱: پودرهای مختلف کربن فعال تولید شده از طریق روش‌های مختلف و عملکرد آنها در حلال آلی [۲]

ظرفیت (F/g)	اندازه متوسط منافذ (nm)	BET SA (m^2/g)	کشور	فرایند فعال‌سازی	پیش‌ساز	کربن
۲۸	۴/۱۴	۴۰۲	ایالات متحده	--	Resorcinol Formaldehyde	Grade 1 Cloth
۹۰	۱/۹۴	۱۳۱۸	ژاپن	بخار	رزین فنولیک	RP-15
۱۵۴	۱/۹۲	۲۰۴۰	ژاپن	KOH	Mesophase pitch	NK-260
۸۲	۲/۹۹	۱۶۲۲	ایالات متحده	شیمیایی	Mixed hardwoods	Nuchar RGC
۸۱	۲/۰۵	۱۹۸۹	هند	بخار	Coconut shell	Supra 50
۸۶	۲/۰۴	۲۰۵۳	ایالات متحده	کربن دی‌اکسید	Sucrose	TDA-1
۸۸	۲/۴۶	۱۹۰۷	ایالات متحده	کربن دی‌اکسید	Filtration carbon	Generation 1

۱-۴-۱-۷-۲- کربن‌های فعال نمونه

با پیشرفت فناوری الکتروود کربن، محققان در تلاش برای دستیابی به ساختارهای کربن پیشرفته که دارای منافذ و رسانایی بیشتر هستند، می‌باشند. منافذ بسته تولید شده طی فرایند فعال‌سازی کربن موجب کاهش قابلیت سرعت شارژ و ظرفیت‌های ذخیره‌سازی کلی می‌شوند. سیستم‌های نمونه به منظور ایجاد تغییرات در ساختارهای کربن و رفع کمبودها پیشنهاد شده‌اند. این سیستم‌ها شامل منافذ متوسط سیلیکا یا زئولیت نمونه می‌باشد که در شکل ۱-۵۵ نشان داده شده است. نتایج مطالعات سیستم‌های نمونه، ظرفیت بیشتر از ۳۰۰ فاراد بر گرم را نشان داده است [۱۱-۱۰]. هزینه نمونه‌ها در حال حاضر استفاده از آنها را محدود می‌نماید. با استفاده از روش‌های تولید بهتر و هزینه کمتر، این روش‌ها ممکن است با گذشت زمان در کاربردهای تجاری ذخیره‌سازی انرژی مورد استفاده قرار گیرند.

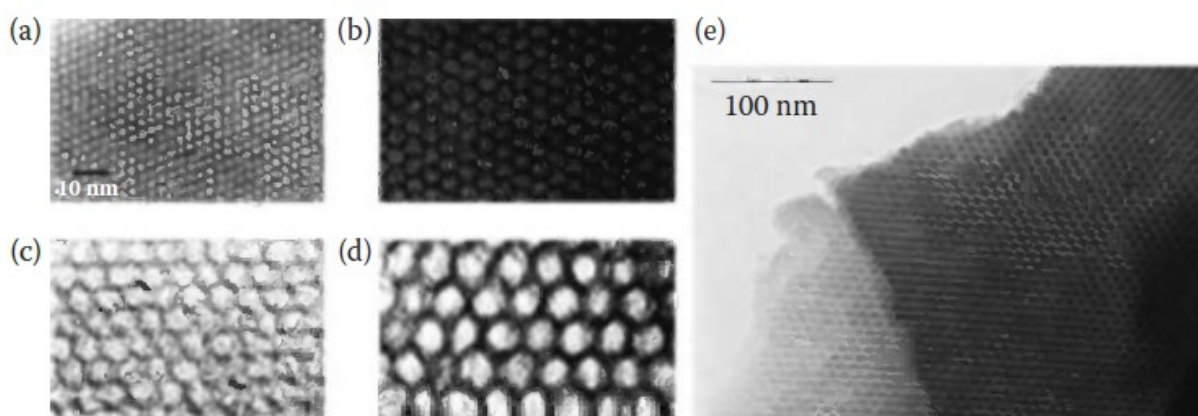


شکل ۱-۵۵: نمونه‌ها برای انواع منافذ [۱۱-۱۰]

کربن‌های دارای زئولیت با توجه به سطح موثر زیاد و محدوده وسیع ساختارهای متخلخلشان، عملکرد بالا و بدون فعال‌سازی گسترده دارند. در مرجع [۱۲] از زئولیت X ($670 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)، اندازه منافذ $1/4$ نانومتر) و ۸ ساعت ترسیب بخار شیمیایی (CVD) برای معرفی کربن نمونه استفاده شده است. نمونه بدست آمده CNX-2 ($2700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) از ظرفیت $158 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (در $0/25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$) و چگالی انرژی $25 \text{ Wh} \cdot \text{g}^{-1}$ در الکترولیت آبی برخوردار است. با توجه به ماهیت منظم ساختار منافذ، بیش از ۹۷٪ از ظرفیت در نرخ $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ حفظ شد. زئولیت می‌تواند ساختار متخلخل کربنی متراکم ($1/07 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) را ایجاد نموده و ظرفیت خازنی حجمی را در مقایسه با مواد کربن فعال شده، بهبود بخشد.

در مرجع [۱۳] سنتز کربن نمونه (Y850) از زئولیت Y و با استفاده از استونیتریل با ناخالصی نیتروژن معرفی شده است. Y850 مساحت سطح $1800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ و ظرفیت $146 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ در الکترولیت آلی دارد. در مرجع [۱۴] ظرفیت $168 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ در الکترولیت آلی با استفاده از زئولیت X با منافذ استیلن با روکش CVD به عنوان پیش‌ساز کربن بدست آمده است. همچنین در مرجع [۱۰] نشان داده شده است که کربن‌های نمونه با مساحت سطح کمتر ($1680 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) هنوز هم می‌تواند کارایی خوب $300 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ را در الکترولیت‌های آبی به دلیل دسترسی به منافذ میکرو برای ذخیره‌سازی، نشان دهند.

ساختارهای کربن با منافذ متوسط تولید شده با نمونه MCM-48 و SBA-15 می‌توانند کانال‌های هدایت یونی بزرگتری تولید کنند (شکل ۱-۵۶). کانال‌های یونی به الکترولیت اجازه دسترسی به سطح منافذ میکرو کربن پیش‌ساز را می‌دهند و عملکرد بهتری نسبت به سطح برابر از کربن فعال دارند. در مرجع [۱۵] از کربن MCM-48 برای تولید ظرفیت $115 F.g^{-1}$ در الکترولیت آلی استفاده شده است. علاوه بر این، پژوهشگران با استفاده از نمونه SBA-15 با ناخالصی نیتروژن در کربن به ظرفیت $182 F.g^{-1}$ در الکترولیت آبی دست یافتند [۱۶]. محققان کربن حاصل از SBA-15 (۳ نانومتر) با ظرفیت $98 F.g^{-1}$ در الکترولیت آلی با نرخ اسکن $10 mV.sec$ را فراهم نمودند [۱۱]. همچنین از کربن CMK-3 تولید شده توسط SBA-15 (با منافذ ۸ نانومتر) برای دستیابی به ظرفیت $132 F.g^{-1}$ با استفاده از الکترولیت نیون انعطاف‌پذیر، استفاده شده است [۱۷].



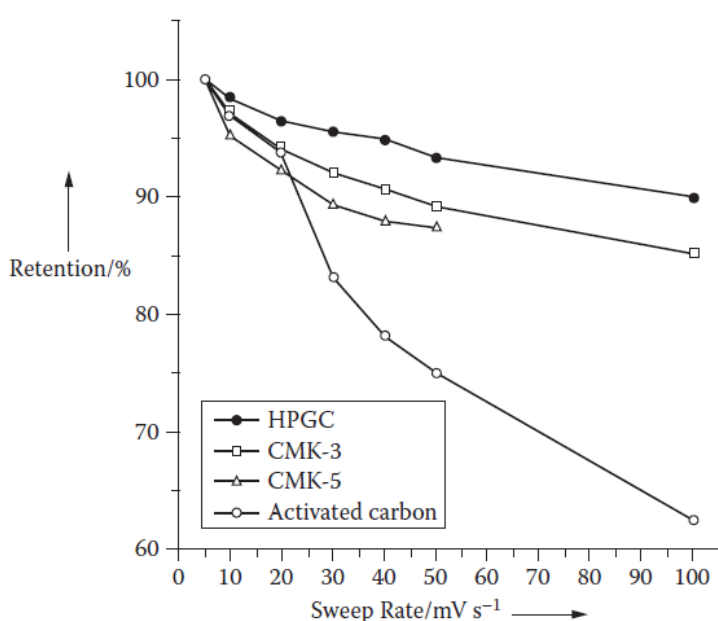
شکل ۱-۵۶: تصاویر TEM^۱ MCM-41 با اندازه‌های منافذ بین ۲ نانومتر (a) تا ۱۰ نانومتر (d) [۱۵]

از نانو کره‌های سیلیکا نیز می‌توان برای کربن‌های نمونه استفاده نمود. پژوهشگران نانو کره‌های ۲/۷ نانومتری تولید کردند که مساحت کربن با منافذ متوسط $2400 m^2.g$ را بدست داد [۱۸]. مواد کروی شکل کربنی به ترتیب ظرفیت‌های $222 F.g^{-1}$ و $180 F.g^{-1}$ را در الکترولیت‌های آبی و آلی نتیجه داده‌اند. ظرفیت در الکترولیت آلی به مقدار اندکی کوچک‌تر از الکترولیت آبی است و منجر به چگالی انرژی بالای $62/8 Wh.kg^{-1}$ در چگالی توان کم $1 kW.kg^{-1}$ می‌شود. با این حال، چگالی انرژی بالا به سرعت از بین می‌رود و منجر به انرژی متوسط $9 Wh.kg^{-1}$ در چگالی توان بالا $30 kW.kg^{-1}$ می‌شود.

با توجه به نتایج حاصل از نمونه‌های مختلف منافذ میکرو و ماکرو، مشخص است که کربن‌های نمونه می‌توانند مشخصات بهتری در مقایسه با مواد کربنی فعال از خود نشان دهند اما هنوز ضعف پشتیبانی از چگالی انرژی بالاتر در

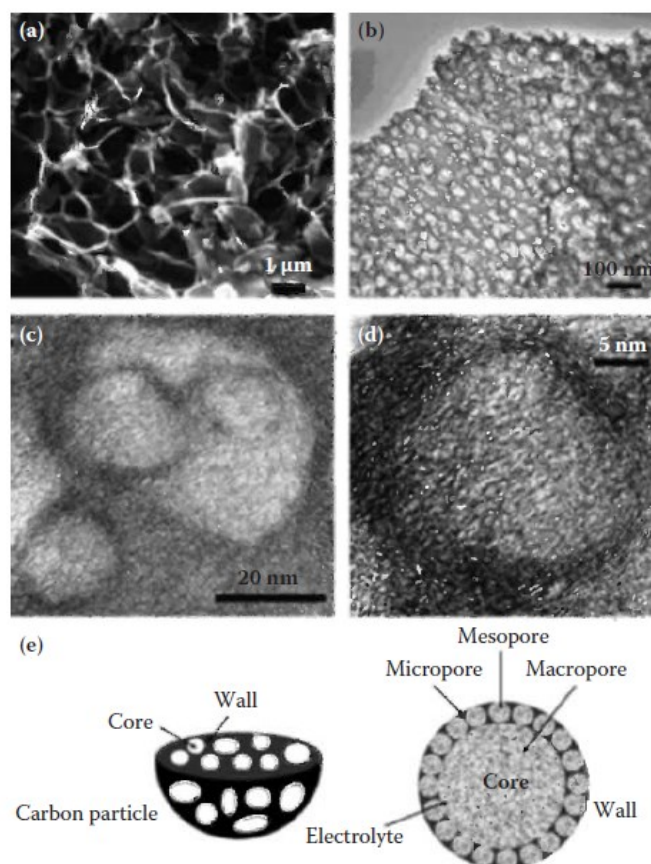
^۱ Transmission Electron Microscope

توان خروجی بالا در منافذ ماکرو وجود دارد. به منظور بهبود این وضعیت، کربن نمونه HPGC توسعه داده شد که حفظ ظرفیت بهتری را نشان می‌دهد (شکل ۱-۵۷) و عملکرد الکتروود در توان بالا را بهبود بخشیده است [۱۹]. مواد HPGC ترکیبی از منافذ میکرو، ماکرو و متوسط نشان داده شده در شکل ۱-۵۸ می‌باشند. ساختار کامپوزیت می‌تواند مسیرهای پخش کوتاه برای الکتروولیت ایجاد کند تا وارد دیواره‌های منافذ میکرو شوند و چگالی انرژی بالای $22/9 \text{ Wh.kg}^{-1}$ را در یک الکتروولیت آلی تولید نمایند. علاوه بر این، دسترسی به منافذ این امکان را فراهم می‌کند تا چگالی انرژی حتی برای نرخ توان بالای 23 kW.kg^{-1} بیشتر از 20 Wh.kg^{-1} باقی بماند. این مثال، نوید الکتروودهای EDLC با ساختارهای منافذ بهبود یافته^۱ (اصلاح شده) را برای بدست آوردن چگالی توان و انرژی بالا می‌دهد.



شکل ۱-۵۷: حفظ عملکرد خازنی با افزایش نرخ جاروب و توان برای انواع مواد کربنی [۱۹]

^۱ Refined



شکل ۱-۵۸: (a) تصویر SEM^۱ از هسته‌های منافذ ماکرو HPGC. (b) تصویر TEM از دیوارهای منافذ متوسط (c) تصویر TEM نشان دهنده منافذ میکرو (d) تصویر TEM از دیوارهای منافذ متوسط گرافیت (e) ساختار سلسله مراتبی سه بعدی [۱۹]

۱-۴-۱-۷-۳- نانوتیوب‌های کربن

کربن‌های پیشرفته‌تر به دلیل پتانسیل آنها در کنترل ساختارها و خصوصیات بهبود یافته در مقایسه با کربن فعال، بیشتر مورد توجه هستند. نانوتیوب‌های کربنی (CNTs)، نانو ساختارهای استوانه‌ای هستند که ساختارهای تقریباً یک بعدی دارند (شکل ۱-۵۹). استوانه‌ها از دیوارهای کربن گرافیتی به شکل‌های تک دیواره^۲ (SWNTs)، دو دیواره^۳ (DWNTs) و نانوتیوب‌های چند دیواره^۴ (MWNT) تشکیل شده‌اند. شعاع استوانه آنها نانومتر است در حالی که طول آنها می‌تواند به مقیاس میلی‌متر برسد. صفحات گرافیتی در یک CNT، بسته به نوع CNT، تیوب‌های کربنی رسانای الکتریکی (رسانایی به اندازه 1000 S.cm^{-1}) تولید می‌کنند. یک آرایه منظم یا یک لایه مرکب در هم تنیده شده از CNT دارای

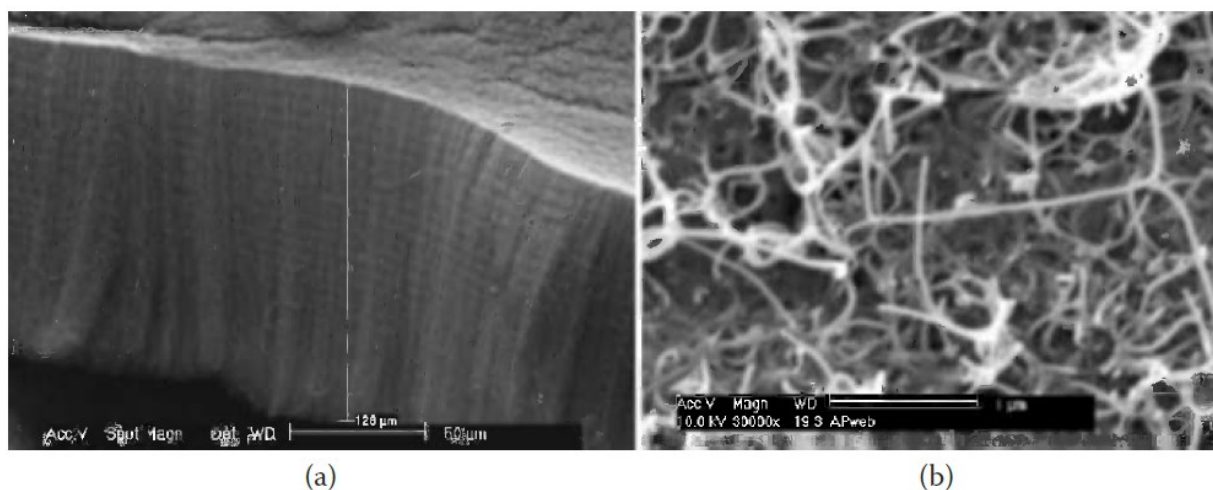
^۱ Scanning Electron Microscope

^۲ Single Wall

^۳ Double Wal

^۴ Multiwall

سطح دسترسی بالایی است که منجر به هدایت یونی بالا می‌شود. ترکیب سرعت پخش یون و هدایت الکتریکی بالا، تجهیزاتی با توان بالاتر از الکترودهای AC ایجاد می‌کند [۲].

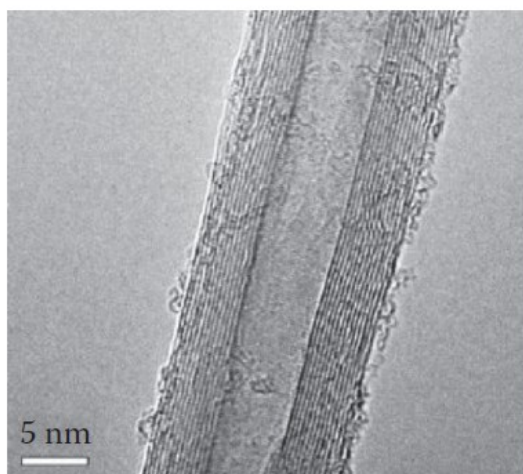


شکل ۱-۵۹: مقایسه (a) آرایه الکترودهای CNT منظم و (b) ماتریس CNT مرکب

پژوهشگران در مرجع [۲۰] چگالی توان الکترودهای CNT مبتنی بر کاغذ را تعیین نمودند. CNTها بر روی کاغذ مالیده می‌شوند و از طریق نیروهای واندروالسی^۱ قوی به فیبرهای سلولزی کاغذ جذب می‌شوند و یک الکتروده قوی، متخلخل و رسانا شکل می‌دهند. با در نظر گرفتن تنها وزن ماده CNT فعال، تجهیز حداکثر چگالی توان $kW \cdot kg^{-1}$ و ۲۰۰ و حداکثر چگالی انرژی $Wh \cdot kg^{-1}$ ۳۰ حاصل می‌شود. در مرجع [۲۱] نشان داده شد که فیلم‌های CNT هم‌تراز، می‌توانند یک منحنی CV مستطیل شکل در سرعت اسکن بالای $1 V \cdot s^{-1}$ را حفظ کنند. در حالی که مواد AC آزمایش شده با همان سرعت، مقاومت زیادی را نشان می‌دهند.

الکترودهای آرایه‌ای MWNT تولید شده، پتانسیل CNTها را برای خازن‌های توان بالا نشان می‌دهد [۲۲]. در چگالی جریان کم، MWNTها به دلیل مساحت سطح کم، ظرفیت خازنی کم $F \cdot g^{-1}$ ۱۵ را از خود بروز می‌دهند. تصویر TEM شکل ۱-۶۰ یک MWNT تنها با دیوارهای گرافیتی بسیار رسانا و فاصله محکم بین آنها را نشان می‌دهد که سطح موثر را محدود می‌کند. با این حال، ترکیب مقاومت سری معادل بسیار کم در الکتروده ($ESR, 1.9 \Omega cm^2$) و رسانایی یونی بالا، الکتروده MWNT را قادر به حفظ $F \cdot g^{-1}$ ۱۲ یا $Wh \cdot kg^{-1}$ ۲/۲ برای چگالی جریان بالای $A \cdot g^{-1}$ ۲۰۰ و چگالی توان $kW \cdot kg^{-1}$ ۱۲۵ می‌نماید. هنگامی که پارچه AC با نرخ بالاتر از $A \cdot g^{-1}$ ۱۰ شارژ شود، مقاومت زیاد مانع از ایجاد هر گونه انرژی یا ظرفیت خازنی در الکتروده می‌شود. در این حالت حداکثر توان تجهیز برابر با $MW \cdot kg^{-1}$ ۳/۲ است [۲۲].

^۱ Van der Waals



شکل ۱-۶۰: تصویر TEM از MWNT بدون پوشش استفاده شده برای سوپرکازن‌های توان بالا. مساحت سطحی کم در اثر فاصله محکم بین دیوارهای کربن گرافیت ایجاد شده است [۲۲]

CNTها با استفاده از روش‌های مختلف همچون دشارژ جرقه^۱، CVD، مونوکسید کربن با فشار بالا (HiPco) و کندگی لیزری^۲ ساخته می‌شوند. کندگی لیزری معمولاً SWNT ایجاد می‌کند اما بسیار گران‌تر از تکنیک‌های CVD و دشارژ جرقه است. از طرفی، روش CVD امکان کار در دمای پایین و افزایش پتانسیل برای حرکت به مقیاس‌های بالاتر مورد نیاز به منظور کاهش هزینه‌های بالای CNT را فراهم می‌نماید.

تمام استراتژی‌های تولید CNT به دلیل فرایندهای انرژی بالا، خالص‌سازی گسترده، مسائل مقیاس‌پذیری و کنترل اندازه مورد نیاز برای تجاری‌سازی، گران هستند. هزینه بالا به ویژه برای SWNTها یک عامل محدود کننده برای کاربرد آنها در سوپرکازن‌هاست. یکی دیگر از محدودیت‌های مهم در مورد استفاده از CNTها، سطح موثر کمتر از $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ آنها در مقایسه با مواد AC است. تولید HiPco تجاری منحصراً SWNTهایی را تولید می‌کند که سطح موثر آنها تا $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ برسد. این سطح موثر هنوز خیلی کمتر از مواد AC است [۲].

سطح موثر قابل توجه در صفحات گرافیت به چند دلیل مشاهده نشده است. اول، MWNTها و DWNTها مساحت سطح کمتری را نسبت به SWNT نشان می‌دهند. فاصله بین لایه‌ای محکم، سطح ساختارهای چند دیواری را به دیوار خارجی تیوب محدود می‌کند. همچنین CNTهای منفرد به دلیل وجود نیروهای قوی واندروالسی بین صفحات اساسی خود به هم پیوند می‌خورند. درهم تنیدگی بیشتر CNTها می‌تواند در چرخه عمر الکتروود رخ دهد و ظرفیت را به مقدار قابل توجهی کاهش دهد.

^۱ Arc Discharge

^۲ Laser Ablation

بسته‌های CNT^۱ از دسترسی الکترولیت به همه تیوب‌ها به غیر از خارجی‌ترین تیوب جلوگیری می‌کنند و موجب کاهش سطح فعال مواد می‌گردند. برای بهینه‌سازی سطح در دسترس، باید گام‌هایی در جهت جداسازی بسته‌ها با استفاده از سونیکاسیون^۲، افزودن تثبیت کننده‌ها یا جداسازها^۳ برداشته شود. مشابه ACها می‌توان از اکسیداسیون الکتروشیمیایی با KOH برای افزایش سطح موثر و ظرفیت CNTها استفاده شود. اکسیداسیون با باز کردن نانوتیوب‌ها و در معرض قرار دادن سطح داخلی بیشتر، موجب افزایش سطح می‌گردد. اکسیداسیون بیش از حد یا غلظت زیاد جداسازها می‌تواند بر کارایی CNT اثرات منفی بگذارد، بنابراین باید بهینه‌سازی خواص نیز در نظر گرفته شود.

در مرجع [۲۳] نشان داده شد که ظرفیت خازنی SWNT در KOH به $180 F.g^{-1}$ می‌رسد. نمونه دیگر در مرجع [۲۴] ظرفیت SWNT ۱۰۲ فاراد بر گرم را در محیط اسیدی نشان می‌دهد. الکترودهای CNT ساخته شده با ماده فعال MWNT بسته به سطح موثر، کیفیت CNT و نوع آن، محدوده ظرفیت کمتری بین ۵ تا $135 F.g^{-1}$ را نشان می‌دهند. این امر حکایت از آن دارد که حتی SWNTهایی که سطح موثر متوسطی دارند در صورتی که ظرفیت گراویمتری^۴ در نظر گرفته شود، کارایی کمتری از مواد AC دارند.

با این حال، ظرفیت گراویمتری پایین CNTها با چگالی بسته‌بندی بالاتر آنها جبران می‌شود. ACها همچنین دارای مشکل کاهش ظرفیت با سرعت بیشتری نسبت به CNTها در نرخ‌های عملکردی بالا می‌باشند، زیرا هدایت یونی و الکتریکی کمتری دارند. در نتیجه، CNTها در الکترودهای توان بالا عملکرد بهتری دارند. رسانایی بالاتر به همراه ابعاد بزرگ‌تر، آستانه نفوذ^۵ کمتری (۰ تا ۰.۴٪ برای CNT) را در مقایسه با افزودنی‌های کربن سیاه رسانا (۳ تا ۱۵٪) امکان‌پذیر می‌سازد.

نمونه‌ای از این مورد در مرجع [۲۵] فراهم شده است که افزودن درصد کمی از CNTها به AC، منجر به مقاومت کمتر و ظرفیت بالاتر $180 F.g^{-1}$ ، در مقایسه با $130 F.g^{-1}$ در هنگام استفاده از چسب سیاه کربن گردید. نفوذ کم به این معنی است که در الکترودهای CNT به منظور کاهش مقاومت الکتروود داخلی نیازی به افزودنی کربن نیست. علاوه بر این، مقاومت ورق برای فیلم‌های مبتنی بر CNT مقدار کم ۱ تا $10 \Omega.cm^2$ است و این نکته بیانگر آن است که کلکتورهای جریان فلز سنگین نیاز به رسانایی در طول الکتروود ندارند.

در نتیجه می‌توان تجهیزات کاملی را با وزن مرده کمتر و عملکرد گراویمتری بهبود یافته طراحی نمود. رسانایی یونی قوی در تمام الکترودهای CNT در هم تنیده می‌تواند کلکتورهای جریان سبک و رسانا برای الکترودهای شبه‌خازنی ایجاد کند. پژوهشگران در مرجع [۲۶]، یک فیلم CNT خیلی منظم با سطح موثر کم ($100 m^2.g^{-1}$) و ظرفیت مبنای

^۱ Bundled CNT's

^۲ Sonication: استفاده از انرژی صوت برای تحریک ذرات درون یک نمونه

^۳ Dispersants

^۴ Gravimetric

^۵ Percolation Threshold

EDLC $5 F.g^{-1}$ ایجاد نمودند. با این حال، اتصال قوی نانوذرات MnO_x به CNTها و ساختارهای رسانا، عملکرد $245 F.g^{-1}$ (از جمله جرم کلکتور CNT) را در یک چگالی جریان خیلی زیاد ($155 A.g^{-1}$) و همچنین پایداری بیشتر از 2500 سیکل امکان‌پذیر می‌کند.

CNTهای هم‌هنگ عمودی یا "جنگل‌های"^۱ ایجاد شده توسط CVD می‌توانند دارای ساختار بسیار منظم باشند و این مساله منجر به هدایت یونی بالاتر در مقایسه با الکترودهای CNT مبتنی بر فیلم می‌شود. افزایش چگالی دسته‌ها، ظرفیت خازنی حجمی را بهبود می‌بخشد. فرایند CVD بهتری توسط پژوهشگران مرجع [27] توسعه یافته است. بهبودیافتگی شامل اضافه کردن آب به محفظه CVD در حین ترسیب است که می‌تواند فعالیت و طول عمر کاتالیزورهای فلزی برای رشد را افزایش دهد. رشد فوق‌العاده، جنگل‌های SWNT با ارتفاع میلیمتر تولید می‌کند. این روش بسیار کارآمد است و دارای زمان رشد کوتاه تنها 10 دقیقه و عملکرد SWNT با 99/9٪ خلوص و بدون مراحل تصفیه بیشتر است.

مشابه CVD استاندارد، هم‌هنگی عمودی CNTها با استفاده از یک میدان الکتریکی بالا در حین رشد، انجام می‌شود. هنگامی که رشد CNT کامل شد، هم‌هنگی بیشتر از طریق روش "اثر فشرده‌سازی"^۲ ناشی از غوطه‌ور شدن یک الکتروود CNT در حلال رخ می‌دهد. این اثر ناشی از کشش سطحی حلال و تعاملات واندروالسی CNTها است. فرایند رشد فوق‌العاده، سطح موثر $1000 m^2.g^{-1}$ را فراهم و اکسیداسیون الکتروشیمیایی را قادر به حذف نوکهای CNT می‌سازد که در نتیجه آن سطح موثر می‌تواند به $2200 m^2.g^{-1}$ برسد.

در مرجع [28] نشان داده شده است که میزان بالای اکسیداسیون ناشی از دمای بیش از 500 درجه سانتیگراد با سوزاندن CNTها و ایجاد بسته‌های سنگین موجب کاهش کارایی می‌شود. یک فرایند بهینه‌سازی شده جهت تولید CNT متصل به کلکتور فلزی با سطح موثر بیشتر از $2000 m^2.g^{-1}$ بکار می‌رود. به حداقل رساندن بسته‌ها می‌تواند منجر به دسترسی 80 درصدی سطح به یون‌های الکتروولیت شود. الکتروود CNT حاصل، ظرفیت بالای $115 F.g^{-1}$ ($24/7 Wh.kg^{-1}$) را در الکتروولیت‌های آلی با چگالی جریان $1 A.g^{-1}$ نشان داده است. حداکثر چگالی توان محاسبه شده به $98/9 kW.kg^{-1}$ می‌رسد و به دلیل تراکم بسته‌های CNT، حداکثر چگالی توان حجمی $60/1 kW.L^{-1}$ تعیین شده است.

۱-۴-۷-۴-۱- کربن پیاز مانند^۳ (OLC)

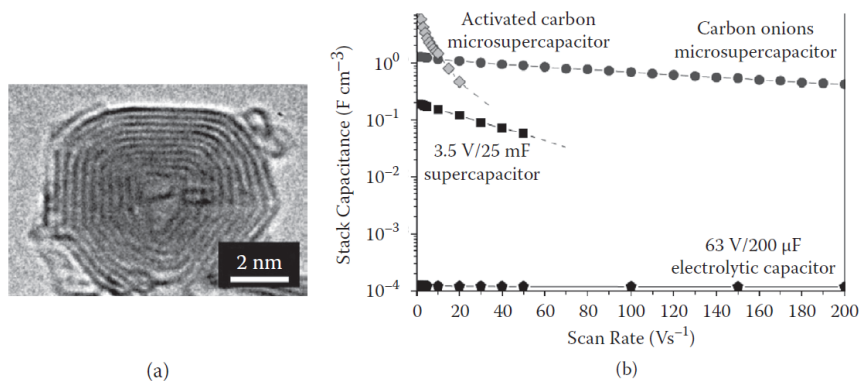
OLC از پوسته‌های گرافیتی هم‌مرکز شبه‌کروی تشکیل شده است. OLCها دارای سطح موثر متوسط برابر با $500 m^2.g^{-1}$ هستند و از انفجار پودرهای الماس در دمای 1800 درجه سانتیگراد تولید می‌شوند. این میزان سطح

^۱ Forests

^۲ Zipping Effect

^۳ Onion-Like Carbon (OLC)

موثر در مقایسه با مواد AC دارای ارزش کمتری است اما ذرات کروی منظم شده کوچک در OLC می‌توانند از تشکیل شبکه متخلخل مانند آنچه که در مواد AC با سطح موثر زیاد دیده می‌شود جلوگیری کنند. علاوه بر این، انحنا پیوسته، کانال‌های با منافذ متوسط برای دسترسی الکترولیت‌ها را تضمین می‌کند و از مشکلات پیوند رایج در CNTها جلوگیری می‌نماید. این بدان معناست که مساحت سطح کاملاً در دسترس الکترولیت است. شکل ۱-۶۱ نشان می‌دهد که مسافت انتقال بار (کمتر از ۱۰ نانومتر) از طریق دیوارهای کربن کوتاه و منظم است.

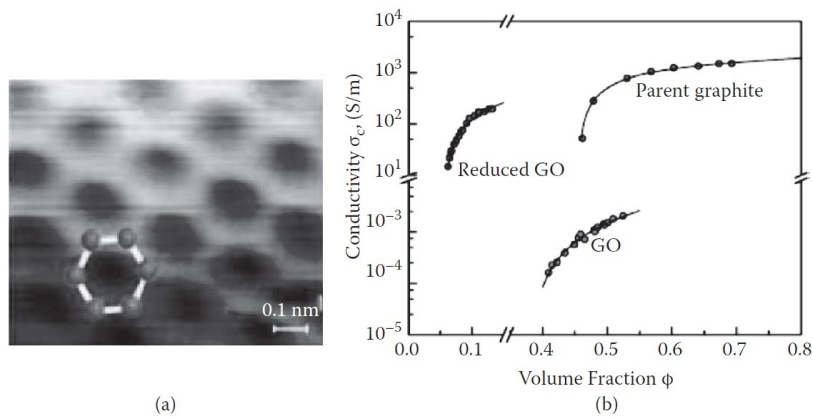


شکل ۱-۶۱: (a) تصویر TEM از سطح مقطع OLC (قطر ۲ تا ۱۰ نانومتر). (b) مقایسه تجهیز نشان داده شده در (a) با دیگر تجهیزات سوپرکازنی AC و خازن‌های الکترولیت که بالاترین انرژی را در بین طرح‌های خازن سنتی نشان می‌دهد.

در مرجع [۲۹] به منظور تست کارایی تجهیز، الکترودهای متصل شده به روش ترسیب الکتروفوریتیک^۱ بر روی ویفر شیشه‌ای پوشیده از طلا قرار گرفتند تا OLC با AC مقایسه شود. الکتروفوریتیک هنگامی که ذرات باردار به صورت قابل پیش‌بینی و بر اساس نیروی الکتریکی اعمال شده (۱۲ mV پتانسیل زتا^۲ برای OLC) در محلول حرکت می‌کنند، اتفاق می‌افتد. برای پایدار نمودن مواد کربن، یون‌های Mg^{+} به محلول اضافه شده و به صورت یک چسب عمل می‌کنند. الکترودهای حاصل به وسیله ولتامتری چرخه‌ای (CV) تست شده‌اند (بخش b شکل ۱-۶۲). در نرخ‌های اسکن بالا، الکترودهای مبتنی بر OLC عملکرد بهتری از AC دارد زیرا تاخیر یونی در کربن بی‌نظم می‌تواند عملکرد AC را کاهش دهد در حالی که متوسط توان افزایش یافته است. علاوه بر این، روش ترسیب الکتروفوریتیک امکان استفاده از الگوهای کاربردی مواد EDLC برای مدارهای یکپارچه را فراهم می‌کند.

^۱ Electrophoretic Deposition

^۲ Zeta Potential



شکل ۱-۶۲: (a) تصویر STM ساختار شبکه‌ای اتمی ورق‌های گرافن که ترتیب کریستال با برد طولانی و ساختار حلقه شش ضلعی را نشان می‌دهد. (b) مقایسه میزان هدایت مواد گرافیتی کاهش یافته و اکسیده با Parent گرافیت رسانا

۱-۴-۱-۷-۵- گرافن

گرافن یک ماده کربن پیشرفته جدید با مورفولوژی منحصر به فرد است که آن را از سایر مواد موجود در بازار EDLC متمایز می‌کند. گرافیت یک ساختار کربن بسیار منظم است که از بسیاری از ورق‌های استک محکم تشکیل شده است که به دلیل پیوند π - π قوی بین صفحات مشبک پایه گرافن، سطح تقاطع آنگستروم را نشان می‌دهد. یک ورق گرافن شامل بسیاری از اتم‌های کربن است که در یک شبکه کریستالی دویبعدی بزرگ قرار گرفته‌اند (بخش a شکل ۱-۶۲). هنگامی که با استفاده از انرژی فیزیکی یا شیمیایی به لایه‌های کمتری جدا می‌شوند (گرافن تنها یا چند لایه)، این ماده ویژگی‌های متفاوت‌تری از حالت توده گرافیت از خود نشان می‌دهد.

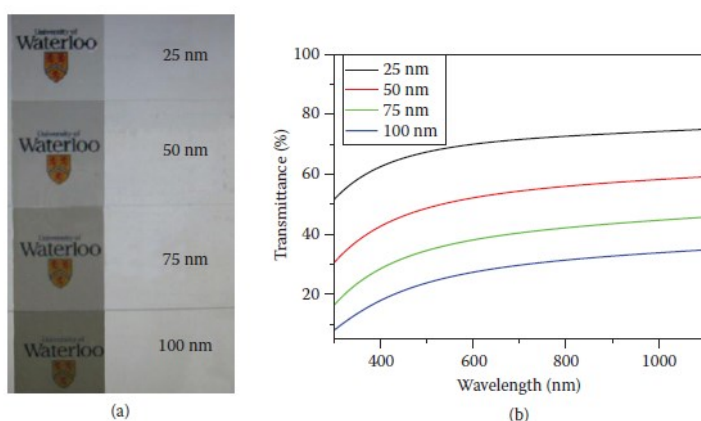
گرافن از نظر مکانیکی مقاوم است و یک اثر هال کوانتومی را در دمای اتاق به نمایش می‌گذارد و تحت رسانایی بالستیک حامل‌های بار در طول صفحات پایه (basal planes) قرار می‌گیرد که منجر به رسانایی خوب در مواد می‌شود. پژوهشگران مرجع [۳۰] نشان دادند که هدایت گرافن کاهش یافته شیمیایی در طول صفحه اصلی آن به مقدار $S \cdot m^{-1}$ ۲۰۰ می‌رسد که نزدیک به توده گرافیت است (بخش b شکل ۱-۶۲). رسانایی بالا به کاهش مقاومت داخلی مواد کمک می‌کند و موجب افزایش توان مشابه CNTها، می‌شود.

مهم‌ترین ویژگی‌ها برای بازار سوپرخازن‌ها شامل قابلیت گرافن برای رسیدن به سطح موثر تئوری بیشتر از $2630 \text{ m}^2 \cdot g^{-1}$ گرافیت والد و فاصله منافذ بسیار منظم در سراسر شبکه کریستالی است. با توجه به ضخامت اتمی، فاصله انتقال پخش ناچیز است که منجر به مقاومت یونی کم می‌شود. سطح موثر قابل توجه در ورق‌های گرافنی، می‌تواند حداکثر ظرفیت خازنی تئوری تا $550 \text{ F} \cdot g^{-1}$ را فراهم سازد [۲].

ترکیبی از رسانایی الکتریکی خوب، مقاومت داخلی کم و سطح موثر قابل توجه موجب می‌شود تا گرافن به یک ماده قابل رقابت در بازار EDLC تبدیل شود. با این حال، مانند CNTها جمع و کنترل‌های ضعیف در مقیاس ماکرو^۱، پتانسیل کامل مواد گرافن را محدود می‌کند. استک‌سازی مجدد از ورق‌های گرافن ممکن است با گذشت زمان در حین بازپخت و خشک کردن اتفاق بیفتد که منجر به کاهش سطح موثر می‌شود. پژوهشگران مرجع [۳۱] اولین گروهی بودند که از گرافن کاهش یافته شیمیایی^۲ (CMG) در سوپرخازن‌ها استفاده نمودند. آنها یک گرافن CMG تولید کردند که سطح موثر $705 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ داشت و ظرفیت‌های $107 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ در KOH و $100 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ در استونیتریل را با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای با نرخ اسکن $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ نشان می‌داد.

بسیاری از مواد مبتنی بر گرافن ظرفیت ۱۰۰ تا $200 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ را نشان می‌دهند که عملکرد بهتری نسبت به تجهیزات CNT در الکترولیت آبی بشمار می‌رود. بیشتر الکترودهای EDLC از لایه‌های مواد ضخیم استفاده می‌کنند که مات و نسبتاً شکننده هستند. به عنوان مثال، در مرجع [۳۲] پژوهشگران، گرافنی با لایه‌های انعطاف‌پذیر، یکنواخت و با ضخامت ۲۵ نانومتر تولید کردند که دارای حداکثر شفافیت نوری ۷۰٪ و ظرفیت خازنی $135 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ است (شکل ۱-۶۳). تکنیک‌های مبتنی بر تغییر ساختار نیز به منظور افزایش کارایی گرافن در سوپرخازن‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در مرجع [۳۳]، کاربرد فعال‌سازی حرارتی KOH از مواد AC به مواد گرافن بررسی شد. مشابه فعالیت آن در مواد AC، KOH مساحت سطح گرافن‌های TEGO و MEGO را به وسیله بازسازی ساختار کربن، در معرض قرار دادن ورق‌های گرافنی پنهان و تولید منافذ اضافی به $3100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ افزایش داد.

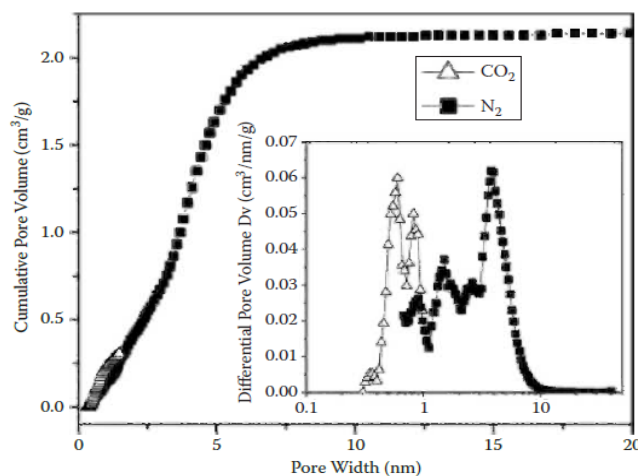
پودر MEGO وزن شده و با KOH به منظور تحمل یک واکنش فعال‌سازی ثانویه ($800^\circ \text{C}, 400 \text{ torr}, 1 \text{ hr}$)، مخلوط شد که در نتیجه آن سطح موثر به میزان قابل توجهی افزایش یافت و دیواری با منافذ میکرو ($\sim 0.8 \text{ nm}$) و متوسط ($\sim 0.4 \text{ nm}$) ایجاد شد (شکل ۱-۶۴). در نتیجه، ظرفیت $165 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ در الکترولیت آلی حاصل شد [۳۳].



شکل ۱-۶۳: (a) نمایش شفافیت فیلم نازک در گرافن (b) طیف انتقال UV فیلم‌های گرافن نازک با ضخامت‌های مختلف [۳۲]

^۱ Macroscale

^۲ Chemically Reduced Graphene (CMG)



شکل ۱-۶۴: منحنی توزیع اندازه منافذ دیفرانسیلی ایجاد شده توسط فعال‌سازی KOH گرافن MEGO [۳۳]

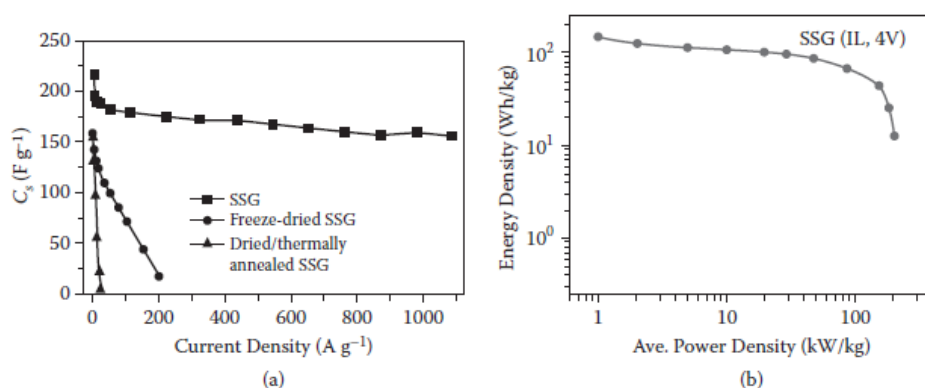
مرجع [۹] اثرات صفحات گرافن با ناخالصی نیتروژن را به منظور افزایش تعاملات الکترونیکی محلی و بهبود اتصال با یون‌ها در محلول مورد مطالعه قرار داده است. از خواص پلاسمایی برای آغشته‌سازی ورق‌های صفحات پایه گرافن به عامل‌های نیتروژن استفاده شده است. وجود عامل‌های نیتروژن می‌تواند موجب اتصال متقاطع در طول صفحه گرافن و ایجاد ورق‌های گرافن چروکیده با سطح انحنای زیاد شود. زمان بهینه قرار گرفتن در معرض پلاسما ۱ دقیقه است که می‌تواند منجر به عملکرد بالای $250 F.g^{-1}$ (در $1 A.g^{-1}$) در الکترولیت آبی شود. حتی در چگالی جریان بالای $30 A.g^{-1}$ ، عملکرد همچنان در مقدار $175 F.g^{-1}$ حفظ می‌شود.

مرجع [۳۴] به بررسی منبع پدیده استک‌سازی مجدد در مواد گرافنی که عملکرد ماده را محدود می‌کند، پرداخته است. اصلاح گرافن به جای بهبود عملکرد، موجب آسیب غیرقابل برگشت و فروپاشی در زمان کاهش سطح رطوبت به سطح بحرانی، می‌شوند. پژوهشگران مرجع [۳۴] با مرطوب نگه داشتن ماده فعال پس از واکنش و در حین ذخیره‌سازی، یک فیلم گرافن حل شده را سنتز کردند. تست عملکرد نشان داد که فیلم می‌تواند ظرفیت $156 F.g^{-1}$ را در نرخ جریان دشارژ $1080 A.g^{-1}$ در یک الکترولیت آبی H_2SO_4 حفظ کند. در نرخ جریان $1 A.g^{-1}$ ظرفیت فیلم مرطوب به $190 F.g^{-1}$ رسید. گرافن خشک شده حرارتی^۱ افت کامل ولتاژ را به دلیل مقاومت نشان داد که مانع از افزایش ظرفیت بیشتر از مقدار $10 A.g^{-1}$ می‌شود. گرافن‌های خشک شده انجمادی^۲ با محدود کردن مسیرهای فروپاشی منافذ در حین فاز خشک کردن، بهتر می‌شوند، اما هیچ یک از دو نمونه بالا، عملکرد انرژی بالای الکترود گرافن مرطوب را نشان نمی‌دهند.

^۱ Thermally dried graphene

^۲ Freeze-dried graphene

با توجه به هدایت یونی بالای گرافن و فاصله انتقال کوتاه بین ورق‌های حل شده، الکتروود در یک الکترولیت مایع یونی که دارای یک پنجره عملکردی پایدار ۴ ولت بود، آزمایش شد [۳۴]. با استفاده از مایع یونی، حداکثر چگالی انرژی و پیک توان 150 Wh.kg^{-1} و 770 kW.kg^{-1} بدست آمد. شکل ۱-۶۵ نشان می‌دهد که چگالی انرژی برای توان متوسط 50 kW.kg^{-1} بالای 100 Wh.kg^{-1} باقی می‌ماند. توان بالا و پایداری انرژی نشان دهنده اهمیت مرطوب نگه داشتن نمونه گرافن بین مراحل ترکیب (سنتز) به منظور حفظ عملکرد و تخلخل است.



شکل ۱-۶۵: (a) عملکرد خازن گرافن شیمیایی کاهش یافته در طیف وسیعی از چگالی‌های جریان برای روش‌های مختلف استفاده شده (b) طرح راگونی نشان دهنده عملکرد انرژی بالا و چگالی توان متوسط در الکترولیت مایع یونی [۳۴]

۱-۴-۱-۶-۷-۱-۴-۱- نانوفیبرهای کربنی^۱ (CNFs)

CNFها فیبرهای توخالی بلند تشکیل شده از ورق‌های گرافن منظم شده هستند. CNFها به دو نوع گرافیتی زیاد^۲ و گرافیتی کم^۳ تقسیم می‌شوند. CNFهای گرافیتی بسیار منظم به وسیله کاتالیتیک^۴ CVD و با استفاده از یک کاتالیزور فلزی مانند نیکل، آهن یا ذرات کبالت در محلول (به منظور تقویت رشد CNF) تولید می‌شوند. از طرف دیگر، کاتالیزورهای ثابت روی پشتیبان می‌توانند برای ایجاد یک آرایه CNF گرافیتی زیاد استفاده شوند. CNFهای گرافیتی زیاد رسانایی قوی 1000 mS.cm^{-1} دارند، اما وجود صفحات گرافیتی استک شده در دیوارهای تیوب برای آنها عیب بشمار می‌رود.

استک‌سازی منجر به سطح موثر کم بین ۱۰ تا $50 \text{ m}^2.g^{-1}$ می‌شود و ظرفیت را در بازه ۱ تا 10 F.g^{-1} محدود می‌سازد. علاوه بر این، استک‌های محکم و پایدار دیوارهای گرافیتی از فعال شدن موثر CNF جلوگیری کرده و موجب کاهش مزایای روش‌های تولید بسیار گرافیتی در سوپرکازن‌ها می‌شوند. CNFهای کم گرافیتی عمدتاً بی‌نظم (بی‌شکل)

^۱ Carbon Nanofibers(CNFs)

^۲ highly graphitic

^۳ lowly graphitic

^۴ catalytic

هستند و با کربنیزه کردن پیش‌سازهای پلیمری ایجاد می‌شوند. یک روش تولید، استفاده از ترکیبات پلیمری و حذف یک پلیمر در طول کربنیزه کردن برای تولید یک نمونه بافت CNF^۱ با سطح موثر ۱۰۰ تا $m^2.g^{-1}$ ۵۰۰ است. با این حال، کاهش در مشخصات گرافیتی، رسانایی و ظرفیت را به 100 mS.cm^{-1} و زیر 100 F.g^{-1} در الکترولیت آبی محدود می‌کند. یک جایگزین موثر استفاده از الکتروریسی^۲ است. بعد از کربنیزه کردن، نانوفیبرهای پلیمری بافته می‌توانند ایجاد شوند [۲].

پلیمرهای الکتروریسی شده دارای نقص مولکولی اندک هستند، بنابر این تاب‌آوری را بهینه می‌سازند و نظمی ایجاد می‌کنند که منجر به رسانایی بیشتر (700 تا 1000 mS.cm^{-1}) پس از کربنیزه کردن در دمای بین 700 تا 800 درجه سانتیگراد می‌شود. مشخصه بی‌نظمی CNFها امکان عامل‌دار کردن و فعال‌سازی شکل گرافیتی کم را فراهم می‌سازد. CNFهای مبتنی بر PAN گرافیتی کم با بخار فعال‌سازی ($1100\text{ m}^2.g^{-1}$) در 750 درجه سانتیگراد ترکیب شده که ظرفیت 120 F.g^{-1} را در 1 A.g^{-1} در الکترولیت KOH را بدست می‌دهد [۳۵].

در مرجع [۳۶] الکتروریسی فیبرهای CNF با استفاده از مخلوط پلیمری حاوی رزین فنولیک و پلی اتیلن (PE) چگالی بالا بررسی شده است. مخلوط کربنیزه شده در دمای 800 درجه سانتیگراد نانوفیبرهای کربنی با سطح موثر $450\text{ m}^2.g^{-1}$ (700 mS.cm^{-1}) را تولید نمود و سپس KOH در دمای 750 درجه سانتیگراد فعال شد تا سطح موثر به $1500\text{ m}^2.g^{-1}$ برسد. فعال‌سازی KOH موجب کاهش رسانایی به مقدار 400 mS.cm^{-1} و افزایش ظرفیت به 180 F.g^{-1} در 1 A.g^{-1} در الکترولیت KOH شد. در مرجع [۳۷] از بافت‌های در دسترس ایجاد شده توسط فیبرهای بلند برای استخراج کامپوزیت CNF با PANI استفاده شد. ظرفیت پایه CNFهای غیرفعال مدیریت شده 310 F.g^{-1} در H_2SO_4 و 2 A.g^{-1} و هدایت الکتریکی 950 mS.cm^{-1} بود. عملکرد بهبود یافته به احتمال زیاد به دلیل بهبود روش لایه به لایه برای جمع‌آوری نانوفیبرها بوده است. ورق CNF (10 تا $15\text{ }\mu\text{m}$) تولید شده به روش لایه به لایه الکترولیتی هیچ افزودنی کربن سیاه رسانا نیاز ندارد و بسیار انعطاف‌پذیر می‌باشد. بعد از یک پلیمریزاسیون مخلوط سریع ساده، نانوذرات PANI به طور یکنواخت الکتروود را پوشش داده و ظرفیت را به مقدار 638 F.g^{-1} افزایش می‌دهند و همچنین 90% ظرفیت را بعد از 1000 سیکل حفظ می‌نمایند.

نرخ ترسیب ثابت که موجب ایجاد لایه‌های یکنواخت و پردازش ساده محلول‌های پلیمری اقتصادی می‌شوند، CNFها را گزینه مناسبی برای کاربردهای صنعتی می‌نماید. توانایی کنترل کیفیت و الگوی ترسیب نیز از مزایای قدرتمند برای بهبودهای پس از تولید در کیفیت و بهینه‌سازی توان است. ترسیب الکتروریسی فیبرها موجب سازگاری CNF با تکنیک‌های تولید برخط و رول به رول می‌شود. برای افزایش کارایی و بهبود مقیاس‌پذیری، نازل‌ها می‌توانند چند برابر شوند و این موجب افزایش ارزش CNFها در کاربردهای صنعتی می‌گردد.

^۱ CNF web template

^۲ Electrospinning

۱-۴-۱-۸- مواد شبه‌خازنی

۱-۴-۱-۸-۱- مرور کلی ذخیره‌سازی

الکترودهای شبه‌خازنی با واکنش‌های فرادیک برای ذخیره بار از طریق واکنش‌های ردوکس در پنجره‌های پتانسیل خاص در حین شارژ و دشارژ همراه هستند. ظرفیت شبه‌خازنی به دلیل ویژگی افزایش انرژی ذخیره شده در مقایسه با مواد EDLC کربن، مورد توجه است. واکنش‌های ردوکس در لایه سطحی الکتروود رخ می‌دهند که لایه‌های نازک آن برای عملکرد موفق مواد شبه‌خازنی مهم هستند. مواد شبه‌خازنی در الکتروودها به منظور بهبود چشمگیر چگالی انرژی با روش ذخیره‌سازی شیمیایی (بر خلاف گرادیان‌های یون فیزیکی که بار را در الکتروودهای مبتنی بر EDLC ذخیره می‌کنند) مورد استفاده قرار می‌گیرند.

انرژی بالاتر در ذخیره‌سازی شیمیایی با چالش‌های حفظ توان و کنترل پایداری یک ماده شبه‌خازنی همراه است. مشابه مسائل مربوط به سیکل در باتری‌ها، استفاده سوپرکازن‌ها از ظرفیت شبه‌خازنی به دلیل تغییرات شیمیایی ثابت در مواد، بسیار مشابه پیکربندی برگشت‌ناپذیر است. پیکربندی دوباره مواد الکتروود منجر به از بین رفتن مورفولوژی با دقت انتخاب شده، کاهش ظرفیت و کاهش چرخه عمر می‌گردد.

الکتروودهای مبتنی بر EDLC می‌توانند بیش از نیم میلیون سیکل کامل (شارژ و دشارژ) را طی کنند، در حالی که باتری‌های انرژی بالا ممکن است چند صد تا چند هزار سیکل شارژ را مدیریت نمایند. یکی از چالش‌های طراحی الکتروودهای ظرفیت شبه‌خازنی جلوگیری از به خطر افتادن عمر چرخه یا سیکل است. انتخاب الکتروود نیز می‌تواند محدوده ولتاژ عملکردی، واکنش‌پذیری و توان خروجی کل یک سیستم را تحت تاثیر قرار دهد و علاوه بر این عمر چرخه یک ماده شبه‌خازنی و عملکرد آن را تغییر دهد. به طور ذاتی وجود واکنش‌های ردوکس و ذخیره انرژی زیاد، از استفاده بیش از نیم میلیون سیکل که در تجهیزات EDLC امکان‌پذیر است، جلوگیری می‌کند. با این حال، انتظار می‌رود که ۱۰۰۰۰۰ سیکل برای بسیاری از کاربردهای سوپرکازن کافی باشد و این مهم با طراحی مناسب الکتروود قابل دست‌یابی است [۲].

واکنش‌های شبه‌خازنی شامل ترسیب کاهش پتانسیل (UPD) و انتقال الکترون جزئی از جذب شیمیایی^۱ آنیون در تمام سوپرکازن‌ها وجود دارد و درصد کمی از ذخیره بار را به خود اختصاص می‌دهد. با این حال، در شبه‌خازن‌ها، این فرایندها می‌توانند درصد بیشتری از ظرفیت کلی را به خود اختصاص دهند. مهم‌تر از همه، واکنش‌های ردوکس بین سطحی^۲ شامل فیلم‌های نازک اکسید واسطه مقدار زیادی بار را از طریق حالت‌های اکسیداسیون سطحی در دسترس،

^۱ Chemisorption

^۲ Interfacial

ذخیره می‌کنند. برخی از مواد اکسید فلز واسطه بهتر، وضعیت‌های اکسیداسیون یا جذب چندگانه را در محدوده عملکرد نشان می‌دهند و موجب افزایش بیشتر انرژی ذخیره شده ظرفیت شبه‌خازنی می‌گردند.

در پلیمرهای رسانا، با افزودن ناخالصی امکان جابجایی یون در سراسر الکتروود فراهم می‌شود و ناخالصی افزوده شده یون‌های الکتروولیت را در معرض یونهای بیشتری در مقایسه با واسطه سطحی مواد قرار می‌دهد. در نتیجه ظرفیتی ایجاد می‌شود که می‌تواند به بیش از ۱۰ برابر مواد کربنی برسد. متاسفانه، جذب یون به داخل مواد الکتروود هنگام اکسیداسیون منجر به برآمدگی و کشش در سطح مواد می‌شود. تنش داخلی می‌تواند منجر به جابجایی مواد، ترک‌ها، کاهش تماس با بستر و جابجایی ساختارهای کریستالی به موقعیت‌های با انرژی مطلوب‌تر شود.

این تغییرات می‌توانند سطح موثر و دسترس‌پذیری یون را برای سیکل‌های شارژ بعدی کاهش دهند. برای مقابله با چالش‌های ظرفیت شبه‌خازنی، لایه‌های نازک مواد به دفعات روی پشتیبان‌های کربن استفاده می‌شوند که ضمن ایجاد فضای لازم برای برآمدگی مواد بدون ایجاد آسیب، سطح موثر قابل توجهی را فراهم می‌نمایند. مورفولوژی کریستال پایدار همچنین برای مقاومت در برابر تخریب در طول زمان مهم است.

۱-۴-۱-۸-۲- اکسیدهای فلزات واسطه

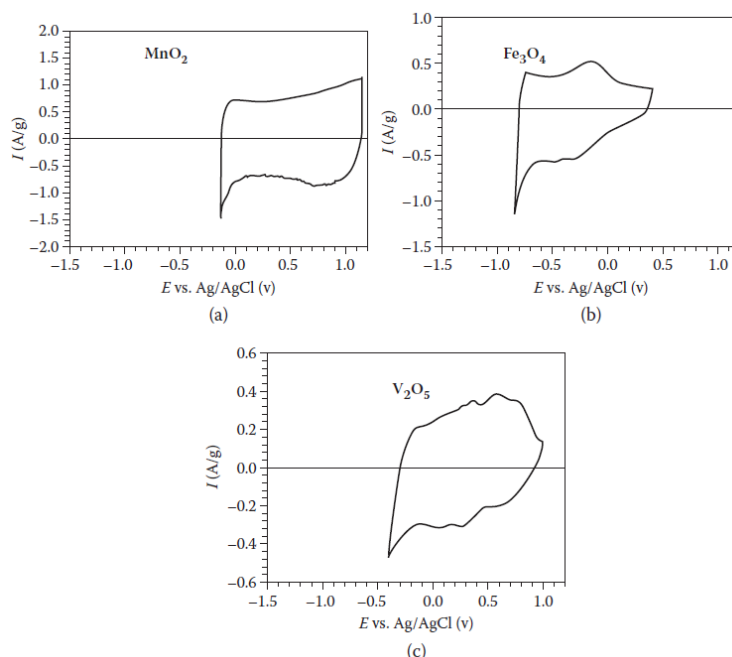
اکسیدهای فلزات واسطه همچون روتنیم (RuO_2)، آهن (Fe_3O_4)، وانادیوم (V_2O_5)، قلع (SnO_2) و منگنز (MnO_2) به طور گسترده در تحقیقات و کاربردهای ظرفیت‌های شبه‌خازنی استفاده می‌شوند. اکسید مواد شناخته شده دارای چندین حالت اکسیداسیون در پتانسیل‌های خاص هستند و انتخاب مواد با چند حالت پایدار در یک پنجره پتانسیل الکتروولیت، امکان توسعه حداکثر ظرفیت را فراهم می‌سازد.

یکی دیگر از مزایای اکسیدهای فلزی کریستالی رسانایی بالای آنهاست که موجب انتشار بار در امتداد ساختار شبکه‌ای لایه‌های سطحی نازک می‌شوند. با این حال، رسانایی اکسیدهای فلزی آبدار که بی‌شکل (غیربلوری) هستند، معمولاً کمتر است. می‌توان از طریق تبلور، رسانایی را افزایش داد، اما این امر با حذف آب و از بین بردن فاصله منافذ در ساختار ماده، سطح فعال را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد.

دی‌اکسید روتنیم (RuO_2) به دلیل این که بسیار برگشت‌پذیر است، از ظرفیت بسیار بالایی برخوردار است و عمر سیکل خوبی را نشان می‌دهد، بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد. واکنش سریع ردوکس RuO_2 مطابق رابطه (۱-۱۵۸) است و شامل سه حالت اکسیداسیون ($0 \leq b \leq 2$) در یک پنجره پتانسیل ۱/۲ ولت است.



توانایی مواد اکسید کننده برای انتقال از حالتی به حالت دیگر، هم‌پوشانی پنجره‌های شارژ را امکان‌پذیر می‌سازد و موجی می‌شود جریان ثابت در سراسر پتانسیل عملیاتی فراهم شود. تجهیزات مبتنی بر RuO_2 عملکرد قوی $F.g^{-1}$



شکل ۱-۶۶: CV الکترودهای کامپوزیت با لایه‌های مختلف اکسید فلزات واسطه در K_2SO_4 [۳۹]

نتایج تست عملکرد الکترودها در جدول ۱-۱ آورده شده است. V_2O_5 بالاترین ظرفیت ویژه را نشان می‌دهد اما دارای سیکل عمر ضعیف است. ظرفیت تنها بعد از چند صد سیکل به طور چشمگیری محو می‌شود. ظرفیت بالا، پایداری سیکل بهتر و پتانسیل ماده الکتروود مثبت برای کامپوزیت‌ها، منگنز را به جایگزین در حال ظهور برای RuO_2 تبدیل می‌کند.

MnO_2 ایمن‌تر است و هزینه کمتری نسبت به روتنیم دارد. سنتز معمولاً با ترسیب الکتروشیمیایی به منظور ایجاد رفتار خازنی بهینه و جلوگیری از تجمع ذرات متداول انجام می‌شود. یک مطالعه بر روی انواع مختلف ترسیب الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که ترسیب پتانسیو دینامیکی^۱، MnO_2 با بالاترین عملکرد را تولید می‌کند. یک سری از حالت‌های اکسیداسیون یک منحنی شبه مستطیل شکل مشابه EDLC ایجاد می‌کنند [۴۰].

جدول ۱-۱: عملکرد الکترودهای کامپوزیت اکسید فلزات واسطه با استفاده از الکترولیت K_2SO_4 ارزیابی شده با CV [۳۹]

ظرفیت ویژه (F/g)	تغییرات ΔU در تقابل با Ag/AgCl (V)	ساختار بلوری	BET (m^2/g)	ترکیب
۱۵۰	۰ تا ۱	بی‌نظم	۲۰۰	MnO_2
۷۵	-۰/۷ تا ۰/۲	آهن مغناطیسی	۲۰۰	Fe_3O_4
۱۷۰	-۰/۲ تا ۱	بی‌نظم	--	V_2O_5
۱۳۰	-۱/۳ تا ۰/۸	--	۲۸۰۰	AC

^۱ Potentiodynamic

محدودیت‌های استفاده از MnO_2 شامل عدم وجود حالت‌های اکسیداسیون در دسترس در ولتاژ منفی و برگشت‌ناپذیری واکنش کاهش از منگنز (IV) به منگنز (II) است که منجر به انحلال مواد الکتروود منفی در ولتاژ سلول ۰/۵ ولت در طی سیکل شارژ می‌شود. با توجه به تغییرات اندک در مکانیسم الکتروود، الکتروود منگنز مثبت مجموعه‌ای از واکنش‌های کاهش از منگنز (III) به منگنز (IV) را نشان می‌دهد که پایدار و برگشت‌پذیر هستند. این ترکیب نشان دهنده استفاده عملی از MnO_2 در سیستم‌های هیبریدی که از الکتروودهای مثبت شبه‌خازنی با الکتروودهای منفی مختلف استفاده می‌کنند، می‌باشد [۲].

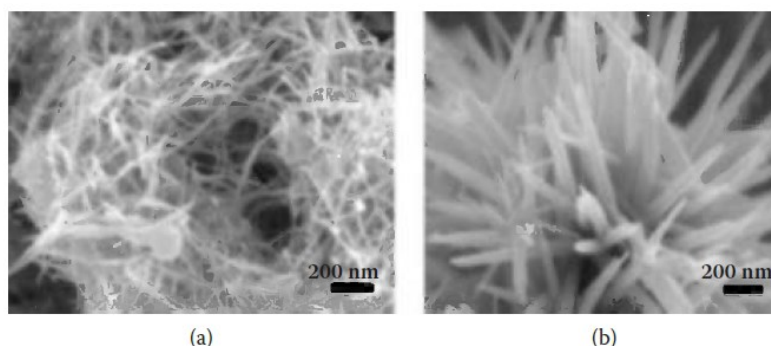
شکل و ضخامت لایه از پارامترهای مهم در توسعه الکتروودهای MnO_2 هستند. فیلم‌های خالص MnO_2 دارای ظرفیت شبه‌خازنی کمتر ($150 F.g^{-1}$) نسبت به RuO_2 ($600 F.g^{-1}$) در الکتروولیت آبی هستند. ظرفیت MnO_2 با رسانایی الکترونیکی ضعیف محدود می‌شود. علاوه بر این، ارزیابی تنش اکسیداسیون در فیلم‌های ضخیم‌تر نشان می‌دهد که فقط چند لایه بالای مواد به دلیل محدودیت دسترسی مورد استفاده هستند. این بیانگر این موضوع است که ظرفیت بالای MnO_2 در بارگذاری جرم عملی یا توان بالاتر به راحتی حاصل نمی‌شود.

استفاده از زیرلایه‌های کربن یا فلز با ترسیب فیلم نازک کنترل شده (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) از MnO_2 نشان می‌دهد که عملکرد حداکثر $1200 F.g^{-1}$ برای بارگذاری جرم کم، ممکن است. در مرجع [۵] نشان داده شده که ظرفیت MnO_2 هنگام بارگذاری جرم کم (۵ تا $30 \mu g.cm^{-2}$) می‌تواند به ۹۰۰ تا $1380 F.g^{-1}$ برسد.

کنترل سنتز هیدروترمال MnO_2 می‌تواند لایه‌های نازکی از مواد کریستالی با معماری‌های نانو مانند سیم‌های نانو، کره‌های توخالی نانو، میل‌های نانو، نانو تسمه^۱ و nanourchins ایجاد کند. مورفولوژی و نوع کریستال ($\alpha - MnO_2$ ، $\beta - MnO_2$ ، $\gamma - MnO_2$ ، $\delta - MnO_2$ و $\xi - MnO_2$) توسط دما، PH، نسبت مول و مدت زمان واکنش کنترل می‌شوند. در مرجع [۴۱] نشان داده شد که لایه‌های نازک ۱۷ نانومتری از $\delta - MnO_2$ نانوگل‌ها^۲ حداکثر ظرفیت خازن $260 F.g^{-1}$ را در جریان کم $170 mA.g^{-1}$ نشان می‌دهند. تحقیقات نشان داده که nanourchinها (PH پایه) و تسمه‌ها (PH اسیدی) دارای حداکثر ظرفیت‌های $161 F.g^{-1}$ و $262 F.g^{-1}$ در $250 mA.g^{-1}$ می‌باشند [۴۲]. با این حال، عملکرد این مواد تنها $199 F.g^{-1}$ و $121 F.g^{-1}$ برای جریان دشارژ $1 A.g^{-1}$ در الکتروولیت آبی قابل مقایسه با الکتروودهای EDLC می‌باشد (شکل ۱-۶۷). با وجود مورفولوژی‌های مختلف، عملکرد MnO_2 بی‌نظم، برتری دارد.

^۱ Nanobelts

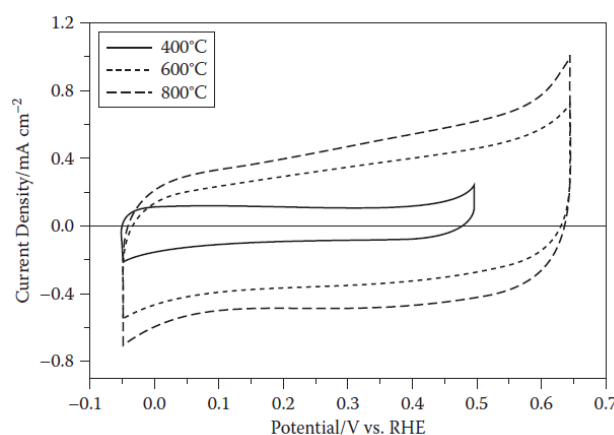
^۲ Nanoflowers



شکل ۱-۶۷: تصاویر SEM از مواد کریستالی MnO_2 با مورفولوژی‌های (a) تسمه و (b) Urchin

۱-۴-۱-۸-۳- نیتريدهای فلزات واسطه

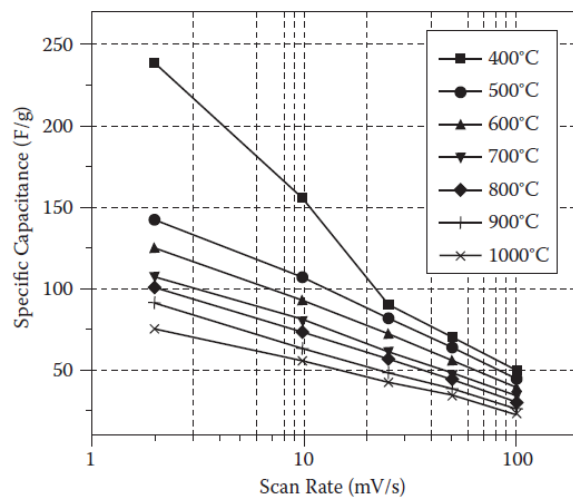
نیتريدهای فلزی، مواد فلز واسطه (تیتانیوم، وانادیوم و مولیبدن) هستند که برای مطالعات ظرفیت شبه‌خازنی مورد توجه قرار گرفتند، زیرا در مقایسه با اکسیدهای واسطه، رسانایی الکترونیکی بالایی دارند. پژوهشگران پس از بررسی نیتريد مولیبدن (MO_xN)، به این نتیجه رسیدند که این ماده دارای رفتار خازنی قابل مقایسه با دی‌اکسید روتنیم است [۴۳]. شکل ۱-۶۸ نشان می‌دهد که با ترسیب مواد در 800°C درجه سانتیگراد، عملکرد بهینه شده است. با این حال، فیلم MO_xN دارای مشکل تجزیه الکترولیت در 0.7V ولت است که کاربرد عملی آن را محدود می‌نماید.



شکل ۱-۶۸: CV فیلم MO_xN الکترود ترسیب شده در دماهای مختلف [۴۳]

پژوهشگران نانوکریستال‌های وانادیوم نیتريد ($VN_xO_yCl_z$) و تیتانیوم (TiN_xCl_y) سنتز شده از طریق یک فرایند دو مرحله‌ای درون یک گلاو باکس را به منظور محدود کردن سطح بالای حساسیت هوای ارائه شده توسط پیش‌سازها، آزمایش نمودند [۴۴-۴۵]. پیش‌سازهای کلرید فلزی در کلروفورم حل شدند و سپس تحت تاثیر آمونیاک قرار گرفتند تا

قبل از تبلور در دمای بالا بین ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، پودر نیتريد ایجاد شود. فیلم‌ها بر روی یک کلکتور نیکل با استفاده از خمیری حاوی ۸۵٪ نیتريد، ۵٪ کربن رسانا و ۱۰٪ چسب PVdF در یک حلال NMP^۱ تهیه شدند. هر دو ماده نیتريد اندازه کوچکتر، میزان نیتروژن بالاتر و سطح موثر بیشتری را در دمای کمتر از ۴۰۰ درجه سانتیگراد نشان دادند. رسانایی در ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد بالاتر بود، اما ظرفیت به طور قابل توجهی در دماهای بالاتر از ۴۰۰ درجه سانتیگراد کاهش یافت (شکل ۱-۶۹). تیتانیوم نیتريد مقادیر ظرفیت متوسط $150 F.g^{-1}$ را در الکترولیت آبی بدست داد. با این حال، ظرفیت بالای نمایش داده شده TiN در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد، بعد از ۴۰۰ سیکل به مقدار ۷۲ درصد کاهش یافت، در حالی که TiN سنتز شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد و بالاتر پایدار می‌باشد [۴۵-۴۴].



شکل ۱-۶۹: ظرفیت ویژه نانوکریستال‌های TiN سنتز شده در دماهای ترسیب مختلف و نرخ‌های اسکن متفاوت در 1 M KOH

وانادیوم نیتريد از رسانایی الکتریکی بالایی ($1.67 \times 10^6 S.m^{-1}$) در مقایسه با رسانایی محدود پودرهای وانادیوم اکسید برخوردار است ($V_2O_5 - nH_2O, 1 \times 10^{-4} S.m^{-1}$). بر خلاف نیتريد تیتانیوم که هیچ گونه عامل اکسیژنی را نشان نمی‌دهد، توسط طیف‌سنجی FTIR تایید شده که نیتريد وانادیوم یک لایه اکسیژن ($V_2O_5, 0.5 nm$) بر روی سطح کروی کریستال نیتريد خود دارد ($400^\circ C sample: 6.33 nm crystal size, 38 m^2.g^{-1} BET area$). پودرهای نیتريد حاوی اکسید، دارای رسانایی سطح بالا ($8 \times 10^3 S.m^{-1}$) و بسیار نزدیک به دی‌اکسید روتنیوم ($2.8 \times 10^3 S.m^{-1}$) هستند. لایه اکسید منجر به افزایش عملکرد خازنی نیتريد وانادیوم می‌شود (شکل ۱-۶۹) [۴۴]. در نرخ اسکن پایین حداکثر ظرفیت بیش از $1300 F.g^{-1}$ مشاهده می‌شود و در نرخ‌های بالاتر از $100 mV.sec^{-1}$ ، عملکرد همچنان $550 F.g^{-1}$ را نشان می‌دهد. این مقدار از سایر مقادیر گزارش شده ($350 F.g^{-1}$ در $5 mV.sec^{-1}$)

^۱ N-Methylpyrrolidone

برای اکسید وانادیوم بسیار بهتر است. نرخ‌های اسکن بالاتر از $2 V.sec^{-1}$ برای الکتروکود نیتريد وانادیوم هنوز $F.g^{-1}$ را نشان می‌دهند. این نکته بیانگر آن است که نیتريد وانادیوم می‌تواند چگالی توان بالا داشته باشد. مشکلات پایداری به دلیل انحلال لایه اکسید منجر به کاهش قابل توجه در ظرفیت اصلی بعد از ۱۰۰۰ سیکل می‌گردد. با این حال، با کنترل PH الکتروولیت، ظرفیت پایدار $400 F.g^{-1}$ برای بیشتر از ۱۰۰۰ سیکل در الکترودهای نیتريد وانادیوم مشاهده شده است [۴۴].

۱-۴-۱-۸-۴- پلیمرهای رسانا

پلیمرهای رسانا دسته دیگری از مواد شبه‌خازنی را تشکیل می‌دهند. رایج‌ترین آنها شامل PPy^۱، PANI^۲ و PEDOT^۳ هستند. این گروه به دلیل کم هزینه بودن و سهولت در سنتز از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. این ترکیبات می‌توانند از طریق EPD^۴ به طور مستقیم بر روی مواد کلکتور پلیمریزه شوند. از طرف دیگر، پلیمریزاسیون می‌تواند در امولوسیون‌های مواد فعال سطحی^۵ انجام شود تا ذرات با اندازه و شکل خاص تولید شود. مکانیسم ذخیره‌سازی پلیمر رسانا شامل تجمع بار از طریق تعاملات ناخالصی پروتون در سراسر زنجیره اصلی این مواد است (شکل ۱-۷۰).

در نتیجه میزان جذب^۶ مستقیم بار و دشارژ سریع ذاتی در یک سوپرکازن، پلیمرهای رسانا با گذشت زمان در معرض برآمدگی و ترک قرار می‌گیرند. سستی^۷ ماتریس پلیمر می‌تواند منجر به کاهش زیاد برگشت‌ناپذیر در طی چند صد چرخه اول شود. به منظور کاهش اثر سستی، باید از شارژ کندتر استفاده شود. مزیت اصلی این مواد این است که مقادیر بالای ظرفیت ویژه $400 F.g^{-1}$ را می‌توان در کل ماده و نه فقط در سطح ماده بدست آورد.

کار پژوهشگران بر روی PANI و کامپوزیت‌های گرافن، منجر به یک الکتروکود خازنی به اندازه $1000 F.g^{-1}$ در یک الکتروولیت آبی شد [۴۶]. همچنین تحقیقات مشابه نشان داد که ترکیب مواد افزودنی CNT به تقویت تراوش^۸ و استحکام مکانیکی در طی فرایند افزودن ناخالصی کمک می‌کند و الکتروکود را قادر می‌سازد که ۹۴٪ از ظرفیت اصلی را بعد از ۱۰۰۰ چرخه (قابل مقایسه با حفظ زیر ۵۰٪ بدون افزودنی CNT) حفظ کند.

کنترل ویژگی‌های مقیاس نانو الکترودهای پلیمری موجبات پیشرفتهای عملکردی را به دلایل ذیل فراهم ساخته

است:

^۱ Polypyrrole (PPy)

^۲ Polyaniline

^۳ Poly-(3,4)-ethylenedioxythiophene

^۴ Electrophoretic Deposition

^۵ Surfactant

^۶ Uptake

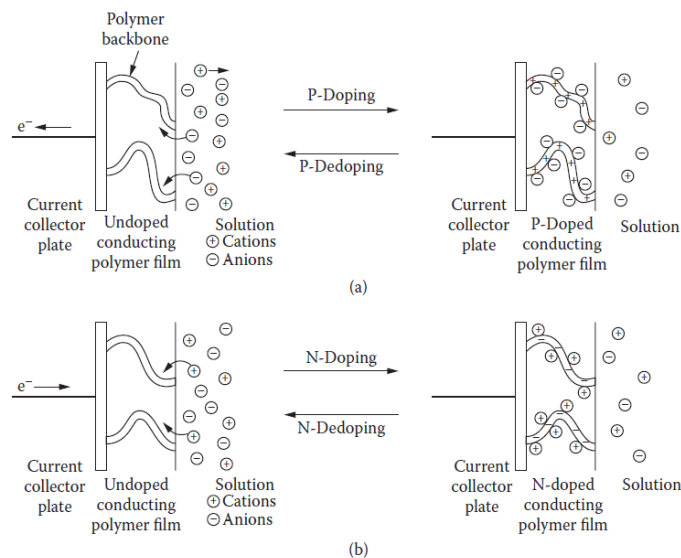
^۷ Relaxation

^۸ Percolation

(۱) سطح موثر بیشتر که موجب افزایش تماس با الکترولیت می‌شود و نرخ بار از طریق میزان جذب بار بهتر در پلیمر افزایش می‌یابد.

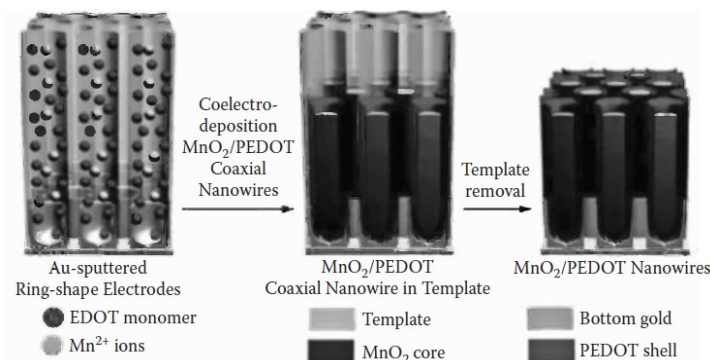
(۲) طول مسیر کوتاه، انتقال سریع‌تر یون‌ها به زنجیره اصلی پلیمر را فراهم می‌کند.

(۳) فضای بیشتر و مواد کمتر موجب کاهش کشیدگی ناشی از عملکرد شده و عمر چرخه را بهبود می‌بخشد.



شکل ۱-۷۰: افزودن ناخالصی P (a) و ناخالصی n (b) به پلیمرها در هنگام شارژ و دشارژ آنها [۲]

در مرجع [۴۷] الکتروود کامپوزیتی از PEDOT و MnO_2 طراحی و ساخته شده است. برای ایجاد نانوسیم‌های کواکسیال با پوسته‌های PEDOT و هسته‌های MnO_2 از یک نمونه آلومینیوم آند شده^۱ به همراه یک مرحله از فرایند ترسیب همزمان^۲ الکتروشیمیایی استفاده شده است (شکل ۱-۷۱). ساختار مواد را می‌توان با تغییرات ولتاژ ترسیب، کنترل کرد که نتیجه آن پایداری مکانیکی پلیمر است. با این حال، تنها ظرفیت $185 F \cdot g^{-1}$ در نرخ بار $25 mA \cdot cm^{-2}$ بدست آمد. رسانایی لایه نازک پلیمر زیاد است و محدودیت عملکرد ناشی از رسانایی کم هسته MnO_2 است.

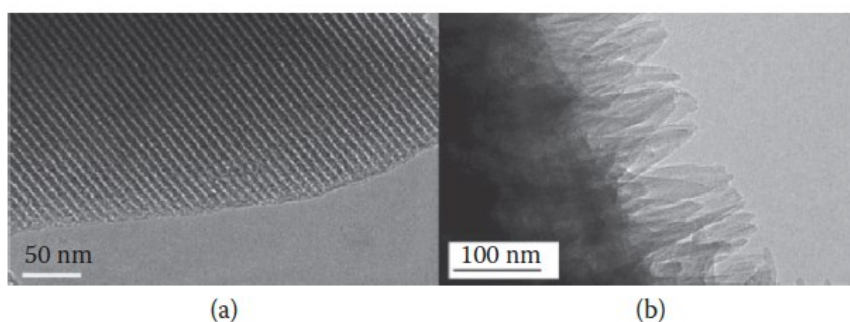


^۱ Anodized

^۲ Co-Deposition

شکل ۱-۷۱: مراحل ترسیب همزمان الکتروشیمیایی نانوسیم‌های $MnO_2 - PEDOT$ [۴۷]

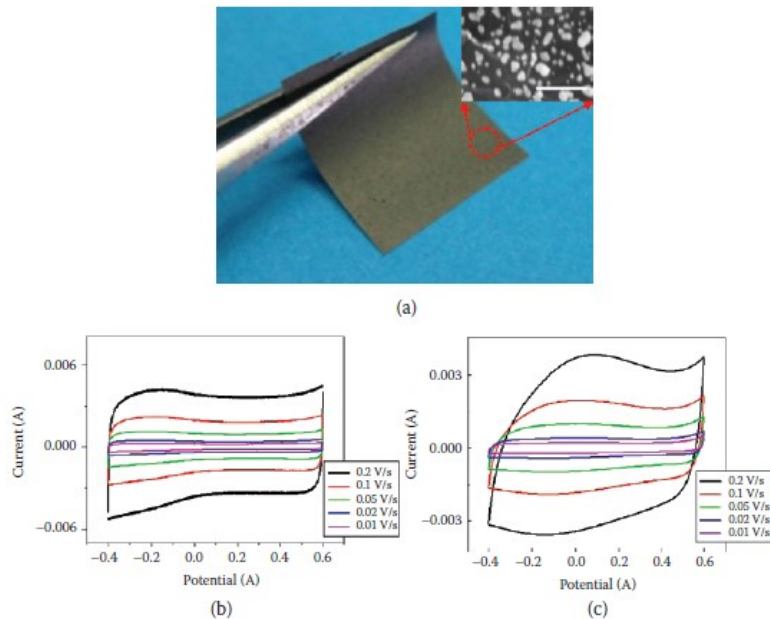
نمونه‌های کربن بسیار متخلخل مسیر رسانایی قوی‌تری را فراهم می‌کنند و الکترودهای کامپوزیت کربن پلیمری می‌توانند نرخ بار را بیشتر از خازنهای دولایه الکترواستاتیک کنترل کنند. نمونه‌ای از این امر را می‌توان در مرجع [۴۸] مشاهده نمود که گزارش رشد تیغهای PANI بسته‌بندی شده بر روی یک نمونه کربن با منافذ متوسط را می‌دهد (شکل ۱-۷۲). در $0.5 A.g^{-1}$ ، عملکرد در الکترولیت H_2SO_4 به $900 F.g^{-1}$ رسیده است. حتی در نرخهای بار بالای $5 A.g^{-1}$ ، ظرفیت هنوز $770 F.g^{-1}$ باقی مانده است. ماده چرخانده شد تا مقدار خرابی برگشت‌ناپذیر بررسی شود و بعد از 3000 سیکل تنها 5% یافت شد. این نتیجه نشان می‌دهد که منافذ منظم کوتاه، پشتیبانی رسانا و پخش بهبودیافته پارامترهای مهمی در مواد الکتروود شبه‌خازنی به ویژه پلیمرهای رسانا هستند.



شکل ۱-۷۲: (a) تصویر TEM از صفحه کریستالی کامپوزیت PANI-الکتروود کربن با منافذ متوسط. (b) تصویر SEM همان ماده که نانوسیم‌های PANI ترسیب شده در بستر کربن را نشان می‌دهد.

پژوهشگران با استفاده از ترسیب الکتریکی PPy بر فیلم‌های گرافن مستقل^۱ (مجزا)، یک کامپوزیت با کارایی بالا ایجاد نمودند [۴۹] (بخش (a) شکل ۱-۷۳). عملکرد بهینه کامپوزیت پس از 120 ثانیه ترسیب که منجر به $F.g^{-1}$ 240 در $10 mV.sec^{-1}$ و در $1M KCL$ شد، مشاهده گردید (بخش (c) شکل ۱-۷۳). بستر یک فیلم گرافنی با ضخامت $20 \mu m$ بود که شامل هیچ چسب و ماده افزودنی رسانا نبود. در نتیجه، پایه گرافن غیر بهینه، عملکرد متوسط $F.g^{-1}$ 63 را نشان داد (بخش (b) شکل ۱-۷۳) و بعد از 120 ثانیه ترسیب PPy، کامپوزیت به طور موثری عملکرد کلی را در مقایسه با فیلم گرافن خالص، چهار برابر کرد. علاوه بر این، ماهیت انعطاف‌پذیر و مستقل کامپوزیت نشان می‌دهد که فیلم الکتروود کامپوزیت می‌تواند به طور مستقیم در ساخت سلول‌های سوپرکازن استفاده شود.

^۱ Free-Standing



شکل ۱-۷۳: (a) فیلم کامپوزیت گرافن با ۱۲۰ ثانیه ترسیب PPy (تصویر SEM)، (b) منحنی‌های CV برای فیلم گرافن خالص. (c) منحنی‌های CV برای گرافن ترسیب شده با PPy برای ۱۲۰ ثانیه در محلول KCl بین ۰/۴- تا ۰/۶ ولت در نرخ‌های اسکن مختلف.

۱-۴-۱-۹- ساختارهای نامتقارن (خازن‌های هیبریدی)

مشابه الکترودهای کامپوزیت که از مواد شبه‌خازنی بر روی سطح پشتیبان کربن (با سطح موثر زیاد) استفاده می‌کنند، ساختارهای هیبریدی نیز باعث بهبود محدودیت‌های انرژی در سیستم‌های دولایه الکترواستاتیک می‌شوند. سیستم‌های نامتقارن از یک الکتروده EDLC با دیگری که از یک ماده شبه‌خازن ساخته شده یا یک الکتروده لیتیم تشکیل می‌شوند.

هنگام طراحی یک سلول هیبریدی با چگالی انرژی بهینه، حفظ پایداری (ماندگاری) و توان بسیار مهم است، زیرا چرخه سیکل طولانی و توان بالا نشان دهنده دو مزیت اصلی نسبت به تجهیزات باتری است. یکی دیگر از مهم‌ترین مزیت‌های طراحی نامتقارن، امکان مطابقت با الکترودهایی است که دارای واکنش‌های اضافه پتانسیل هستند که به دلیل تجزیه آب، تولید^۱ گاز هیدروژن یا اکسیژن را مسدود می‌کنند. این امر می‌تواند بر تولید هیدروژن در صفر ولت NHE و تولید اکسیژن در ۱/۲ ولت NHE (تجزیه آب) که معمولاً پنجره پتانسیل را به ۱ ولت (۰/۱ تا ۱/۱ ولت NHE) محدود می‌کنند، غلبه نماید.

در مرجع [۳۹]، از یک کاتد پوشش داده شده با MnO_2 و یک آند کربن EDLC استفاده شد که یک سیستم با ولتاژ سلولی ۲ ولت در الکترولیت آبی حاصل شد. در مرجع مذکور چگالی انرژی $17/3 Wh.kg^{-1}$ و حداکثر چگالی توان

^۱ evolution

19 kW.kg^{-1} بدست آمده که بیشتر از مقدار حاصل از تجهیز متقارن MnO_2 یا سلول کربن AC متقارن تست شده، است. علاوه بر این تجهیز برای بیش از ۵۰۰۰ سیکل پایدار می‌باشد.

آند کربن یک واکنش اضافه پتانسیل، جذب هیدروژن و جلوگیری از تولید گاز تا -0.65 ولت در برابر NHE را نشان داده است. جذب پروتون می‌تواند تولید دی‌هیدروژن را تا زمانی که از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر شود، مسدود کند. واکنش‌های اکسایش برگشت‌پذیر MnO_2 در کاتد، اکسیژن دارای اضافه پتانسیل $1/4$ ولت در برابر NHE را نشان می‌دهد که منجر به گسترش پنجره پتانسیل می‌گردد.

در مرجع [۵۰] نشان داده شده که الکترودهای جفت شده می‌توانند محدوده پتانسیل را تا ۲ ولت برای سیستم‌های آبی توسعه دهند. نتایج تحقیقات آنها را می‌توان در جدول ۱-۱۱ مشاهده نمود. مطابق نتایج حاصله، مواد کربن رسانا می‌توانند ولتاژ آنست برای تولید هیدروژن را از طریق فعل و انفعالات افزودن ناخالصی افزایش دهند. بهترین نتیجه ($1/8$ ولت، $13/5 \text{ Wh.kg}^{-1}$ ، ESR کم و 120 kW.kg^{-1}) از ترکیبی از یک کاتد بی‌نظم MnO_2 و آند PEDOT که شامل ۱۵ تا ۲۰ wt% از CNT است (برای حداکثر نمودن رسانایی) حاصل شد. بررسی‌ها نشان می‌دهد ترکیبی از ظرفیت شبه‌خازنی و کربن توان بالا، بهترین نتیجه را به همراه دارد.

جدول ۱-۱۱: مشخصات الکتروشیمیایی ECهای متقارن و نامتقارن بر اساس مواد کربنی مختلف [۵۰]

مشخصات EC				مواد الکتروده	
$P_{max}(\text{kW.kg}^{-1})$	ESR ($\Omega.\text{cm}^2$)	E (Wh.kg^{-1})	U (V)	منفی	مثبت
۱۰/۹	۰/۳۶	۳/۱۳	۰/۵	PANI	PANI
۱۹/۷	۰/۳۲	۲/۳۸	۰/۶	PPy	PPy
۲۳/۸	۰/۲۷	۱/۱۳	۰/۶	PEDOT	PEDOT
۲۲/۴	۰/۴۴	۳/۷۴	۰/۷	Carbon Maxsorb	^۱ Carbon Maxsorb
۴۵/۶	۰/۳۹	۱۱/۴۶	۱	Carbon Maxsorb	PANI
۴۸/۳	۰/۳۷	۷/۶۴	۱	Carbon Maxsorb	PPy
۵۳/۱	۰/۳۳	۳/۸۲	۱	Carbon Maxsorb	PEDOT
۳/۸	۱/۵۶	۱/۸۸	۰/۶	MnO_2	MnO_2
۴۲/۱	۰/۵۷	۵/۸۶	۱/۲	PANI	MnO_2
۶۲/۸	۰/۵۲	۷/۳۷	۱/۴	PPy	MnO_2
۱۲۰/۱	۰/۴۸	۱۳/۵	۱/۸	PEDOT	MnO_2

برای افزایش چگالی انرژی، در گروه دیگری از تجهیزات هیبریدی، ذخیره لیتیوم بر اساس مکانیسم ذخیره‌سازی دولایه الکترواستاتیک مورد بررسی قرار گرفت [۵۱]. چالش مهم در این روش، چگونگی غلبه بر ضریب پخش ضعیف و

^۱ کربن فعال با سطح موثر قابل توجه

رسانایی الکترونیکی ضعیف لیتیم در مقایسه با مواد EDLC و سایر مواد ردوکس سریع است. نمک لیتیم (Li^+BF_4) یا Li^+BF_6 به همراه یک آند لیتیومی پیش تغلیظ شده (الکتروود کربن) و یک کاتد AC استفاده شد. منبع لیتیم پیش تغلیظ شده در دشارژ به عنوان آند عمل می‌کند. بارهای لیتیوم جذب شده شیمیایی^۱ اکسیده می‌شوند و در الکتروولیت آزاد می‌شوند. برای جبران، Li^+ به طور موقت روی سطح کاتد کربن جذب می‌شود. نسخه تجاری این طرح توسط صنایع سنگین Fuji ساخته شده است.

پژوهشگران یک طرح جایگزین را نیز مورد بررسی قرار دادند که در آن از یک کامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم بر روی کاتد CNT برای جذب یون‌های Li^+ آزاد شده از آند کربن نمونه با منافذ متوسط در هنگام دشارژ استفاده شد [۵۱]. تیتانیا (TiO_2) بر روی بستر CNT متخلخل در یک لایه نازک قرار گرفت و فعالیت شیمیایی قابل توجهی را در برابر لیتیم نشان داد. استفاده از CNTها و کربن با منافذ متوسط می‌تواند از طریق فاصله منظم موجب بهبود یا افزایش رسانایی، سطح موثر و رسانایی یون شود. سوپرکازن حاصله بدست آمده دارای چگالی انرژی $25 Wh.kg^{-1}$ و چگالی توان $3 kW.kg^{-1}$ بود و برای بیش از ۱۰۰۰ چرخه، پایدار باقی می‌ماند.

در مرجع [۵۲] از یک آند کامپوزیت ساخته شده از تیتانات لیتیوم نانوکریستالی ($20 nm$ تا Li_4TiO_{14}) جذب شده به فیبرهای کربن ($200 m^2.g^{-1}$) و یک کاتد AC برای دستیابی $55 Wh.kg^{-1}$ و $10/3 kW.kg^{-1}$ استفاده شد. تیتانات لیتیوم به دلیل داشتن بهره کولمبیک^۲ بالاتر (۹۵٪) از ظرفیت ذخیره تئوری ($175 mAh.g^{-1}$) حتی در توان بیشتر، انتخاب شد. در این حالت، ظرفیت ذخیره‌سازی $158 mAh.g^{-1}$ بدست آمد. کامپوزیت همچنین یک فشار کم در طی سیکل‌های شارژ و دشارژ را نشان داد که موجب افزایش عمر سیکل گردید.

استفاده از الکترودهای کامپوزیت، چالش‌هایی از قبیل محدودیت توان ایجاد شده توسط ضریب پخش کم Li^+ ($< 10^{-6} cm^2.s^{-1}$) و هدایت الکترونیکی ضعیف ($< 10^{-10} mS.cm^{-1}$) تیتانات لیتیوم در شکل انبوه را به همراه دارد. در یک الکتروود کامپوزیت، ذرات نانوکریستالی مشکلات پخش را کاهش می‌دهند، در حالی که نانوفیبرهای بسیار رسانا موجب افزایش رسانایی می‌شوند. در کنار چگالی انرژی بالا در مقایسه با سایر روش‌های افزودن ناخالصی به لیتیم، تجهیزات مبتنی بر تیتانات لیتیم ۹۰٪ از پایداری چگالی انرژی را پس از ۹۰۰۰ سیکل حفظ می‌کنند.

۱-۴-۲- ساختار و مواد الکتروولیت

۱-۴-۲-۱- مروری بر نقش و مشخصات کلی الکتروولیت‌ها

الکتروولیت‌ها نقش مهمی را در عملکرد سوپرکازن‌ها ایفا می‌کنند. آنها تاثیرات مهمی بر توسعه دو لایه و دسترسی منافذ به یون‌های الکتروولیت دارند. معمولاً، اثرات متقابل الکتروود و الکتروولیت و رسانایی یونی الکتروولیت نقش مهمی در

^۱ chemisorbed

^۲ Coulombic

مقاومت داخلی سوپرکازن‌ها دارد. پایداری ضعیف الکترولیت‌ها در دماهای عملکردی مختلف سلول و پایداری شیمیایی ضعیف در سرعت زیاد موجب افزایش مقاومت داخلی سوپرکازن‌ها و کاهش عمر چرخه می‌شود. الکترولیت‌هایی که پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی بالایی دارند، اجازه پنجره پتانسیل بزرگتر بدون تخریب مشخصات عملکردی را می‌دهند. به منظور اطمینان از عملکرد ایمن سوپرکازن‌ها، مواد الکترولیت باید دارای نوسانات، اشتعال‌پذیری و پتانسیل خوردگی کم باشند. جدول ۱-۱۲، جدول ۱-۱۳ و جدول ۱-۱۴ طیف وسیعی از الکترولیت‌های مختلف و همچنین چندین ویژگی مهم عملیاتی را نشان می‌دهند. هر حلال سطوح مختلفی از رسانایی یونی، پایداری ولتاژ، اندازه و وابستگی‌های واکنش را نشان می‌دهد که هنگام انتخاب الکترولیت باید در نظر گرفته شود. الکترولیت‌های پلیمر و جامد به دلیل مزایای کاهش نگرانی در مورد نشت و پتانسیل بزرگتر محبوب‌تر هستند [۲].

جدول ۱-۱۲: منابع یون در دسترس برای الکترولیت‌های آلی و غیر آلی

اندازه یون (nm)		a: قطر استوکس یون‌های هیدراته b: قطر PC، وابسته به حلال استفاده شده
آنیون	کاتیون	
الکترولیت‌های آلی		
۰/۴۵۸	۰/۶۸۶	$(C_2H_5)_4N. BF_4 (TEA^+ BF_4^-)$
۰/۴۵۸	۰/۶۵۴	$(C_2H_5)_3(CH_3)N. BF_4 (TEAMA^+ BF_4^-)$
۰/۴۵۸	۰/۸۳	$(C_4H_9)_4N. BF_4 (TBA^+ BF_4^-)$
۰/۴۵۸	۰/۹۶	$(C_6H_{13})_4N. BF_4 (THA^+ BF_4^-)$
۰/۵۴	۰/۶۸۶	$(C_2H_5)_4N. CF_3SO_3$
۰/۶۵	۰/۶۸	$(C_2H_5)_4N. (CF_3SO_2)_2N (TEA^+ TFSI^-)$
الکترولیت‌های غیر آلی		
۰/۵۳۳	--	H_2SO_4
--	^a ۰/۲۶	KOH
۰/۵۳۳	^a ۰/۳۶	Na_2SO_4
--	^a ۰/۳۶	$NaCl$
۰/۵۰۸	^b ۰/۱۵۲	$Li. PF_6$
۰/۴۷۴	^b ۰/۱۵۲	$Li. ClO_4$

جدول ۱-۱۳: مشخصات پایه برای حلال‌های آبی و آلی در دسترس برای سوپرکازن‌ها

حلال	نقطه ذوب (°C)	ویسکوزیته ^۱ ($Pa. s^{-1}$)	ثابت دی‌الکتریک (ε)
استونیتریل	-۴۳/۸	۰/۳۶۹	۳۶/۶۴
گاما-بوتیرولاکتین ^۱	-۴۳/۳	۱/۷۲	۳۹

^۱ Viscosity

۲۱/۰۱	۰/۳۰۶	-۹۴/۸	دی‌متیل کتون ^۲
۶۶/۱۴	۲/۵۱۳	-۴۸/۸	کربنات پروپیلن ^۳

جدول ۱-۱۴: مقاومت الکترولیت و ولتاژ محلول‌های الکترولیت مختلف در دمای اتاق

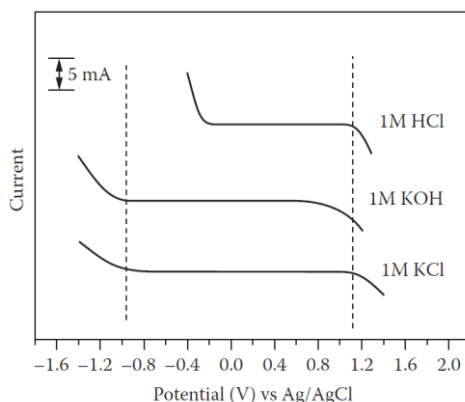
ΔU	رسانایی (mS/cm)	چگالی (g/cm^3)	محلول الکترولیت
۱	۵۴۰	۱/۲۹	آبی، KOH
۱	۲۱۰	۱/۰۹	آبی، KCl
۱	۷۵۰	۱/۲	آبی، سولفوریک اسید
۱	۹۱/۱	۱/۱۳	آبی، سدیم سولفات
۱	۸۸/۶	۱/۰۸	آبی، پتاسیم سولفات
۲ تا ۳	۱۴/۵	۱/۲	کربنات پروپیلن، Et_4NBF_4
۲ تا ۳	۵۹/۹	۰/۷۸	استونیتریل، Et_4NBF_4
۴	۸ ($25^\circ C$)	۱/۵ تا ۱/۳	$Et_2MeIm^+BF_4$, IL
۳/۲۵	۱۴ ($100^\circ C$)	--	$Et_2MeIm^+BF_4$, IL

۱-۴-۲-۱-۱- تجزیه الکترولیت‌ها

ولتاژ در سوپرخازن با تجزیه مواد درون سلول‌ها در ولتاژهای بالاتر محدود می‌شود. در نتیجه، پتانسیل باید در یک محدوده خاص حفظ شود. از لحاظ تجربی، تولید واکنش‌های جانبی در ولتاژهای کم یا زیاد را می‌توان به صورت جریان‌های تیز ناگهانی در هر دو طرف طیف ولتاژ مشاهده کرد. با کنترل پنجره پتانسیل می‌توان از دنباله‌های ردوکس^۴ ناشی از تجزیه در هر دو انتهای طیف پتانسیل مورد استفاده، اجتناب کرد (شکل ۱-۷۴).

شکل ۱-۷۴ نشان می‌دهد که دنباله‌های ردوکس ناشی از تجزیه آب هنگامی که یک پنجره بزرگ برای سلول سه الکترودی استفاده می‌شود، رخ می‌دهد. پتانسیل تجزیه به الکترولیت و تاثیرات متقابل آن به حلال و ماده الکترودی بستگی دارد. در بعضی موارد، می‌توان از پایدار کننده‌ها برای جلوگیری از واکنش‌های تجزیه و افزایش پتانسیل استفاده نمود. توجه به اثرات تجزیه در هنگام آزمایش و طراحی سلول برای بهینه‌سازی عملکرد و عمر چرخه بسیار مهم است [۲].

^۱ -Butyrolactone^۲ Dimethyl Ketone^۳ Propylene Carbonate^۴ Redox Tails



شکل ۱-۷۴: تولید گاز از الکترولیت‌های مختلف آبی در طول آزمایش الکترود پلاتین پایدار

۱-۴-۲-۲- الکترولیت‌های آبی

الکترولیت‌های آبی به دلیل کم هزینه بودن و در دسترس بودن، غالباً مورد استفاده قرار می‌گیرند. منابع یون شامل پتاسیم هیدروکسید، پتاسیم کلرید و اسید سولفوریک است. الکترولیت‌های آبی در مراحل توسعه مواد جدید برای سوپرکازنها نقش پررنگتری پیدا نموده‌اند. این به دلیل چند فاکتور اصلی همچون هدایت یونی بالا، تحرک و سطح خطر کم است. علاوه بر این، الکترولیت‌های آبی می‌توانند در محیط‌های باز و محیط‌های الکترولیت‌های آلی که به شرایط بدون آب نیاز ندارند، استفاده شوند.

طیف وسیعی از الکترولیت‌های پایه، نمکی و اسیدی موجب می‌شود که انتخاب و تهیه مواد الکترود که به مکانیسم تعاملات یونی خاص برای عملکرد بهینه و جلوگیری از خوردگی کلکتور از طریق واکنش‌های ردوکس نیاز دارند، ساده‌تر شود. به عنوان مثال، KCl یک نمک خنثی، ایمن و از لحاظ یونی رساناست که به سادگی کنترل می‌شود. آزمایش این با الکترولیت KCl و صفحات کربن شیشه‌ای به عنوان کلکتور جریان موفقیت‌آمیز است و رسانایی ایمن را به همراه دارد. با این حال، یون‌های کلرید به طیف وسیعی از فلزات حمله می‌کنند. این مسئله استفاده از فویل‌های فلزی کم هزینه مانند فولاد ضدزنگ، نیکل و آلومینیوم را برای کلکتور جریان رد می‌کند.

معایب الکترولیت‌های آبی شامل خوردگی و پایداری پنجره پتانسیل (ΔV) کم می‌باشد که بر عملکرد سلول و پایداری آن تاثیر می‌گذارد. شرایط اسیدی یا PH پایه در یک سیستم می‌تواند موجب خوردگی کلکتور و مواد بسته‌بندی شود. واکنش‌های خوردگی عمر سیستم و چرخه را کاهش می‌دهند. از سوی دیگر، الکترولیت‌های آبی، تجزیه آب را به همراه دارند که منجر به تولید هیدروژن در پتانسیل کم سلول (حدود ۰ ولت) و تولید اکسیژن در محدوده پتانسیل بالا (حدود ۱/۲ ولت) به دلیل پایداری ولتاژ ضعیف آب می‌شود.

ترکیدن سلول‌ها، موجب کاهش ایمنی فیزیکی و عمر چرخه‌ها می‌شود. برای جلوگیری از ترکیدن باید از سیستم‌های الکترولیت آبی استفاده کرد تا پنجره ولتاژ را محدود نماید. در نتیجه، پنجره پتانسیل برای اکثر سیستم‌های آبی به حدود ۱ ولت محدود می‌شود. پایداری ولتاژ کم الکترولیت‌های آبی منجر به محدود شدن چگالی توان و انرژی ممکن در

سوپرکازن‌ها می‌شود. از سوی دیگر، رسانایی یونی بالاتر و حرکت الکترولیت‌های آبی به بهترین ظرفیت ممکن و مقاومت داخلی کم سلول منجر می‌شود. مقاومت داخلی کم باعث می‌شود که زمان پاسخ سریع باشد.

۱-۴-۲-۳- الکترولیت‌های آلی

الکترولیت‌های آلی در حال حاضر به دلیل وجود پنجره پتانسیل عملکرد در محدوده ۲/۲ تا ۲/۷ ولت، طرفداران زیادی در بازار پیدا کرده‌اند. جدول ۱-۱۴ لیستی از سوپرکازن‌های تجاری شده و مشخصات عملکردی آنها را نشان می‌دهد. هر تجهیز بیان شده به دلیل داشتن پنجره پتانسیل گسترده‌تر الکترولیت آلی نسبت به الکترولیت‌های آبی و هدایت یونی متوسط، از الکترولیت آلی استفاده می‌کند. اکثر تجهیزات از استونیتریل استفاده می‌کنند، در حالی که در مابقی آنها از حلال‌های کربنات پروپیلن استفاده می‌شود.

در صورت استفاده از الکترولیت‌های آلی در پیک دوره‌های عملکردی، یک سیستم کنترل شده پویا می‌تواند به طور موقت سلول را به ۳/۵ ولت برساند. دستیابی به پنجره ولتاژ بالاتر به چگالی توان و انرژی بالاتر مورد نیاز مصرف کننده و بازار محصول بستگی دارد.

استونیتریل استاندارد حلال متداول است و برای پشتیبانی از نمک تترا تیلامونیم تترا فلوروبورید (Et_4NBF_4) استفاده می‌شود. با این حال استفاده مداوم از این حلال موجبات نگرانی در مورد سمی بودن و عدم ایمنی آن را به همراه دارد. جایگزین ایمن‌تر استونیتریل، کربنات پروپیلن است که در مقایسه با استونیتریل دارای مقاومت بیشتری است.

مطابق اطلاعات فنی ارائه شده در جدول ۱-۱۵، مقاومت الکترولیت‌های آلی بسیار بالاتر از نوع آبی است که بر توان و عملکرد خازنی تاثیر منفی می‌گذارد. با این حال، کاهش عملکرد توان با تاثیر درجه دوم افزایش پنجره پتانسیل، متعادل می‌شود.

با درک فعل و انفعالات منافذ و یون الکترولیت، واضح است که در صورت امکان مواد الکتروود باید مطابق با الکترولیت‌های در نظر گرفته شده، توسعه داده شوند. به عنوان مثال، جدول ۱-۱۵ مقاومت در برابر اندازه منافذ و اهمیت تطابق صحیح اندازه یون و منافذ را نشان می‌دهد. انتخاب مناسب الکترولیت و اندازه منافذ به بهینه‌سازی ظرفیت با به حداقل رساندن مقاومت‌های بالای دیده شده در الکترولیت آلی، کمک می‌کند. حتی در سیستم‌های بهینه‌سازی شده، مقاومت الکترولیت‌های آلی هنوز در جریان دشارژ خودی سوپرکازن‌ها نقش دارد. دشارژ خودی ناشی از نشت بار در واسط دو لایه است. آب درون یک الکترولیت می‌تواند مقاومت را افزایش داده و منجر به نشت شود. در نتیجه، برای جلوگیری از نشت و خوردگی، خالص‌سازی الکترولیت‌ها ضروری است. نشت در واسط دو لایه یک سوپرکازن، بیانگر این موضوع است که ذخیره انرژی طولانی مدت محدودیت ذاتی تجهیزات خازنی است [۲].

جدول ۱-۱۵: ظرفیت و مقاومت با تغییرات در آند و کاتد-کربن A (قطر متوسط ۱,۲ نانومتر) و کربن B (قطر متوسط ۱,۶ نانومتر)

خازن	الکتروود منفی	الکتروود مثبت	ظرفیت حجمی (F/cm^3)	مقاومت داخلی ($m\Omega$)
۱	A	B	۲۶/۶	۲۴
۲	A	A	۲۰/۸	۲۳
۳	B	B	۲۷/۵	۲۵۷
۴	B	A	۱۸/۸	۲۴۳

۱-۴-۲-۴- مایعات یونی (ILs)

مایعات یونی به حذف مسائل ایمنی حلال آلی و بهبود پارامترهای کلیدی آن به منظور استفاده در سوپرکازن‌ها کمک نمودند. ILSها به صورت نمک مذاب چسبناک (ژل) در دمای محیط وجود دارند که امکان وجود به صورت غلظت‌های سنگین در حلال‌ها یا حذف حلال‌ها به طور کامل را فراهم می‌نمایند. فشار بخار پایین (خطرات ترکیدن)، اشتعال‌پذیری و سمی بودن کم، خطرات سلامتی را در سطح کم حفظ می‌کند. پایداری شیمیایی بالای ILSها، امکان عملکرد آنها در پنجره‌های ولتاژ به بزرگی ۵ ولت را فراهم می‌کند.

به استثنای مایع یونی نمک ایمیدازولیوم^۱ $EtMeIm + BF_4$ که بسیار مورد بررسی قرار گرفته، اشکال عمده مایعات یونی، رسانایی کم آنها در دمای اتاق در سیستم‌های آبی و مبتنی بر استونیتریل است. جدول ۱-۱۴ نشان می‌دهد که حتی $EtMeIm + BF_4$ در مقایسه با الکترولیت‌های آبی و آلی دارای مشکل مقاومت زیاد (رسانایی پایین) است. ارتباط بین افزایش پایداری مایعات یونی و کاهش رسانایی را می‌توان در جدول ۱-۱۶ مشاهده نمود.

الکترولیت‌های IL از پایداری حرارتی بالایی برخوردارند که فرصتی برای عملکرد در محیط‌های با دمای بالا ایجاد می‌کند. در دماهای بالا، افزایش سینتیک یونی منجر به رسانایی بالا، توان بیشتر و زمان پاسخ بهتر می‌شود. با این وجود، گرمای زیاد، پنجره پتانسیل پایداری یون را کاهش می‌دهد و این مساله بر چگالی توان و انرژی اثر منفی می‌گذارد. راه دیگر برای غلبه بر رسانایی کم ILS، تعادل بین پنجره پتانسیل بالای مایعات یونی با افزایش رسانایی و توان الکترولیت‌های آلی مانند کربنات پروپیلن و استونیتریل، برای بهینه‌سازی رسانایی است. استفاده از چنین ترکیباتی موجب جلوگیری از بروز مشکلات ایمنی و کاهش سمی بودن می‌شود و در نهایت منجر به تجهیزاتی با چگالی انرژی بالا و قابلیت حفظ عملکرد توان کافی، می‌گردد.

۱-۴-۲-۵- الکترولیت‌های پلیمر حالت جامد

هدف از بکارگیری ژل و الکترولیت‌های پلیمر جامد ترکیب عملکرد الکترولیت و جداساز در یک جزء واحد به منظور کاهش تعداد اجزاء سوپرکازن و افزایش پنجره پتانسیل از طریق ارائه ماتریس پلیمری می‌باشد. الکترولیت ژل یک

^۱ Imidazolium Salt

الکترولیت مایع را در یک ماتریس پلیمری با منافذ میکرو که با نیروهای موینه^۱ در الکترولیت مایع قرار گرفته، ترکیب می کند و یک فیلم پلیمر جامد ایجاد می کند. جداساز انتخاب شده باید در الکترولیت مورد نظر نامحلول بوده و رسانایی یونی کافی را فراهم کند. پلیمرهای سفت و سخت و غیرقطبی مانند PTFE، PVA، PVdF و استات سلولز رسانایی یونی خوبی را در هنگام استفاده به عنوان الکترولیت ژل ارائه می کنند. بر اساس داده های جدول ۱-۱۶، رسانایی یونی $EtMeIm + BF_4$ برابر با 14 mS. cm^{-1} است. رسانایی یونی نمک ایمیدازولیوم که به صورت الکترولیت ژل در ماتریس PVdF استفاده می شود، 5 mS. cm^{-1} است.

الکترولیت های مدرن برای عملکرد در پنجره پتانسیل بالا، به افزایش پایداری و تحرک یونی نیاز دارند. الکترولیت های ژل بسته به نیاز، امکان تلفیق مایعات آبی، آلی و یونی را فراهم می سازند. از جداسازها در الکترولیت برای کمک به تهیه کانال های ساختاری و جلوگیری از اتصال کوتاه بین الکترودها استفاده می شود. وجود لایه های الکترولیت جامد منجر به کاهش نیاز به فناوری های کپسوله سازی^۲ مقاوم می گردد.

به منظور ترکیب این دو ساختار، الکترولیت در طول پلیمریزاسیون درون ماتریس پلیمر قرار می گیرد (به دام می افتد). در نتیجه این امر یک الکترولیت جامد، نازک و انعطاف پذیر حاصل می شود. الکترولیت های ژل به دلیل شکل های ساده و ویژگی های دوگانه از مزایای تولید و مونتاژ برخوردارند. با این حال، عملکرد فاکتور مهمی در توانایی چنین ایده هایی برای توسعه یافتن است.

پلیمرهای ژل نسبت به الکترولیت های مایع، رسانایی کمتری دارند، اما آنها موجب بهبود ساختاری می گردند که در نتیجه آن کارایی مکانیسم های انتقال یونی و عمر چرخه افزایش می یابد. PVA^۳ نتایج خوبی را در به دام انداختن (trapping) الکترولیت های آبی ارائه داده است. PVdF همچنین قادر به ارائه ساختار و کانال های بسیار رسانا برای انتقال های یونی است.

^۱ Capillary Forces

^۲ Encapsulation Technologies

^۳ Polyvinyl Asetate

جدول ۱-۱۶: لیست مایعات یونی و پارامترهای آنها

پایداری الکتروشیمیایی						
مابع یونی	حد کاتدی (V)	حد آندی (V)	ΔU (V)	الکتروود کار	مرجع	رسانایی در دمای 25°C (mS cm ⁻¹)
ایمیدازولیوم						
[EtMeIm] ⁺ [BF ₄] ⁻	-۲/۱	۲/۲	۴/۳	Pt	Ag/Ag ⁺ , DMSO	۱۴/۰
[EtMeIm] ⁺ [CF ₃ SO ₃] ⁻	-۱/۸	۲/۳	۴/۱	Pt	I ⁻ /I ₃ ⁻	۸/۶
[EtMeIm] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-۲/۰	۲/۱	۴/۱	Pt/GC	Ag	۸/۸
[EtMeIm] ⁺ [(CN) ₂ N] ⁻	-۱/۶	۱/۴	۳/۰	Pt	Ag	-
[BuMeIm] ⁺ [BF ₄] ⁻	-۱/۶	۳/۰	۴/۶	Pt	Pt	۳/۵
[BuMeIm] ⁺ [PF ₆] ⁻	-۱/۹	۲/۵	۴/۴	Pt	Ag/Ag ⁺ , DMSO	۱/۸
[BuMeIm] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-۲/۰	۲/۶	۴/۶	Pt	Ag/Ag ⁺ , DMSO	۳/۹
[PrMeIm] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-۱/۹	۲/۳	۴/۲	GC	Ag	۳/۰
[PrMeIm] ⁺ [C(CF ₃ SO ₂) ₃] ⁻		۵/۴	۵/۴	GC	Li/Li ⁺	-
پیرولیدینیوم ^۱						
[nPrMePyrrol] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-۲/۵	-۲/۸	-۵/۳	Pt	Ag	۱/۴
[nBuMePyrrol] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-۳/۰	۲/۵	۵/۵	GC	Ag/Ag ⁺	۲/۲
[nBuMePyrrol] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂]	-۳/۰	۳/۰	۶/۰	گرافیت	Ag/Ag ⁺	-
Tetraalkylammonium						
[nMe ₃ BuN] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-۲/۰	۲/۰	۴/۰	کربن		۱/۴
[nPrMe ₃ N] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-۳/۲	۲/۵	۵/۷	GC	Fc/Fc ⁺	۳/۳
[nOctEt ₃ N] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻			۵/۰	GC		۰/۳۳
[nOctBu ₃ N] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻			۵/۰	GC		۰/۱۳
پیریدینیوم ^۲						
[BuPyr] ⁺ [BF ₄] ⁻	-۱/۰	۲/۴	۳/۴	Pt	Ag/AgCl	۱/۹
پایپریدینیوم ^۳						
[MePrPip] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-۳/۳	۲/۳	۵/۶	GC	Fc/Fc ⁺	۱/۵

^۱ Pyrrolidinium

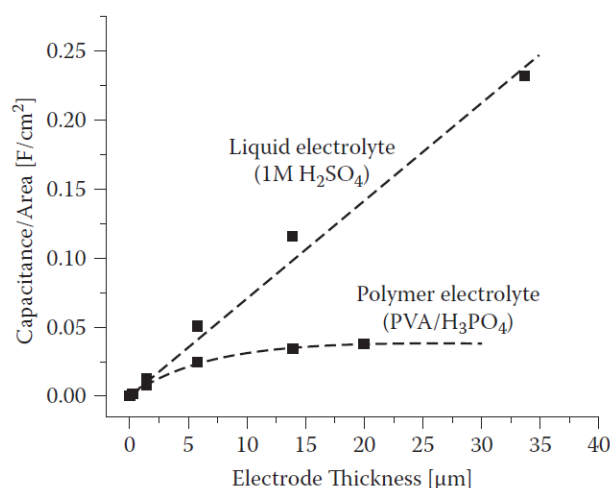
^۲ Pyridinium

^۳ Piperidinium

پایداری الکتروشیمیایی						مایع یونی
رسانایی در دمای 25°C (mS cm ⁻¹)	مرجع	الکترو د کار	ΔU (V)	حد آندی (V)	حد کاتدی (V)	
سولفونیوم ^۱						
۷/۱		GC	۴/۷			[Et ₃ S] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻
۱/۴		GC	۴/۸			[nBu ₃ S] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻

الکترولیت‌های ژل پلیمر از محدودیت کلیدی در ضخامت الکتروود رنج می‌برند که در شکل ۱-۷۵ مشاهده می‌شود. نفوذ عمیق یون‌ها در الکتروودهای بسیار متخلخل محدود است و اشباع در عملکرد برای الکتروودهای ضخیم‌تر اتفاق می‌افتد. الکترولیت ژل مبتنی بر PVA نشان داده شده در شکل ۱-۷۵ اشباع در حدود ۱۰ میکرومتر را نشان می‌دهد و عملکردی مشابه با سیستم‌های آبی در ۲ تا ۳ میکرومتر دارد.

الکترولیت‌های پلیمر جامد ساخته شده از اکسید پلی‌اتیلن (PEO) و اکسید پلی‌پروپیلن (PPO) به دلیل رسانایی حرارتی قوی و خواص الکتروشیمیایی آنها در طیف وسیعی از دمای عملکردی، مورد توجه قرار گرفته‌اند. با این حال، رسانایی یونی کم PE و PPO در دمای اتاق، مانع از عملکرد موفق الکترولیت‌های پلیمر جامد می‌شود. وقتی که PEO به منظور بهبود رسانایی، الکترولیت ژل مورد استفاده قرار گرفت، نتیجه نشان داد که PEO و PPO در مقایسه با PVA و PVdF نامرغوب هستند، زیرا اتم‌های اکسیژن در ساختار پلیمر، تحرک یون را محدود می‌کنند [۵۳].



شکل ۱-۷۵: وابستگی فیلم‌های CNT به ضخامت ظرفیت در هر ناحیه در مقایسه با الکترولیت‌های مایع و ژل

^۱Sulfonium

یکی دیگر از انواع الکترولیت‌های حالت جامد، رساناهای پروتون حالت جامد مانند الکترولیت‌های HPA^۱ است. دو نمونه از رایج‌ترین HPAها، $H_4SiW_{12}O_{40}(SiWA)$ و $H_3PW_{12}O_{40}(PWA)$ می‌باشند. مواد HPA از رسانایی پروتون بالایی در دمای اتاق برخوردارند. مشکل مرسوم در مورد رساناهای پروتون حالت جامد، کیفیت ساخت ضعیف فیلم آنهاست که شکل‌گیری جداساز را دشوار می‌سازد [۵۴].

در مراجع [۵۴-۵۶] پلیمرهای حالت جامد کامپوزیت که در آنها از PVA به دلیل شکل‌پذیری خوب فیلم آن استفاده شده، بررسی شده‌اند. الکترولیت‌های جامد PVA-PWA و PVA-SiWA دارای مشخصه ساخت فیلم خوبی هستند و در رطوبت نسبی بالا، پایداری خوبی را نشان می‌دهند. نفیون^۲ یکی دیگر از پلیمرهای رسانای پروتون است که دارای خواص شکل‌گیری فیلم خوب و رسانایی بالا در دمای اتاق است، اما با کاهش رطوبت و رطوبت سلولی، رسانایی آن به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. پایداری به این معناست که مواد HPA را می‌توان در محیط‌های مختلف پردازش نمود. آنها روش‌های بسته‌بندی ساده دارند و طرح‌های سلولی عاری از خوردگی در برابر نشت ایجاد می‌کنند. الکترولیت حالت جامد PVA-SiWA مقدار 11 mS cm^{-1} را نشان می‌دهد و ظرفیتی (50 mF.cm^{-2}) قابل مقایسه با یک الکترولیت H_2SO_4 آبی (70 mF.cm^{-2}) هنگام آزمایش با یک سلول دی‌اکسید روتنیوم متقارن (الکترودهای ضخیم ۶۰ میکرومتر) نشان می‌دهد. بهینه‌سازی بیشتر نشان داده که ترکیبی مساوی از PWA و SiWA هنگامی که با PVA ترکیب شوند اثر هم‌افزایی ایجاد می‌کند و رسانایی را به 13 mS cm^{-1} افزایش می‌دهد.

۱-۴-۳- ساختار جداسازها

جداسازها در جلوگیری از تماس و انتقال الکترون بین آند و کاتد نقش دارند. جداساز باید از لحاظ مکانیکی قوی باشد تا موجب پایداری تجهیز شود و از انتقال ذرات کربن در طول زمان جلوگیری کند. مهم است که این مواد از رسانایی یونی قوی و قابلیت عایقی الکترونیکی برخوردار باشند. رسانایی یونی با تخلخل بالا و انحنا کم بهبود می‌یابد. مقاومت در برابر جریان یونی و مقاومت تماسی میان سطحی با یک الکتروده می‌تواند در شرایطی که جداساز دارای ترشوندگی^۳ کافی است، بهبود یابد. یک فیلم جداساز در حالی که پایداری مکانیکی را حفظ می‌کند، باید نازک باشد. جداسازها باید از نظر شیمیایی در برابر خوردگی الکترولیت‌ها و محصولات فرعی تخریب الکتروده، مقاوم باشند. همچنین بسیار مهم است که مواد جداساز از انتقال مواد فعال به منظور برطرف نمودن اتصال کوتاه، جلوگیری کنند. باتری‌ها و سوپرکازن‌هایی که در نزدیک دمای محیط کار می‌کنند، اغلب از موادی مانند کاغذ سلولزی، پلیمر و پشم شیشه استفاده می‌کنند. با این حال، جداسازهای تجاری بر اساس انتخاب الکترولیت و دمای عملکرد، متفاوت هستند.

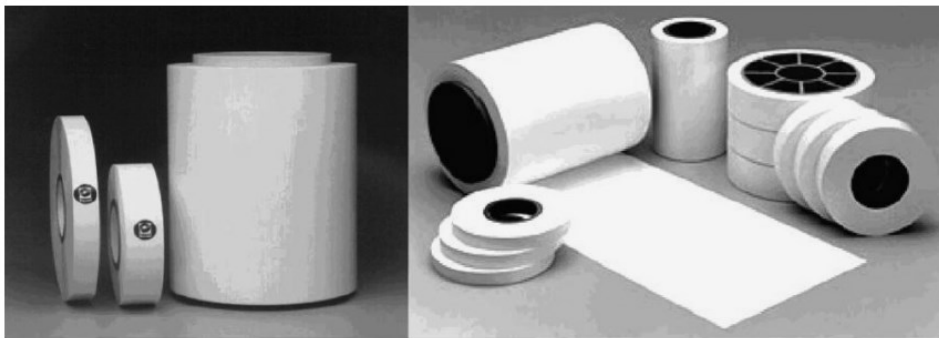
^۱ Heteropoly Acid

^۲ Nafion

^۳ Wettability

سوپرکازن‌ها یک بازار در حال توسعه را نشان می‌دهند که از بسیاری از الکترولیت‌های رایج مورد استفاده در سیستم‌های باتری استفاده می‌کنند. به همین دلیل، انتخاب جداساز مقلد انتخاب‌های باتری است. در الکترولیت‌های آلی از پلیمرهای با منافذ میکرو و جداسازهای کاغذ سلولزی استفاده می‌کنند، در حالی که در الکترولیت‌های آبی به طور مرسوم از جداسازهای شیشه، میکا و سرامیک استفاده می‌کنند. با این حال، جداسازهای مبتنی بر کاغذ دارای مشکل مقاومت مکانیکی ضعیف و پایداری در محیط‌های عملکردی دما بالا هستند.

جداسازهای با منافذ میکرو مبتنی بر پلی‌الفین^۱ (شکل ۱-۷۶) به دلیل منافذ زیاد، هزینه کم، انعطاف‌پذیری، مقاومت در برابر خوردگی و بهبود مقاومت مکانیکی جانشین مواد طبیعی مانند فیبرهای شیشه و سلولز می‌شوند. همچنین استفاده از پلی‌الفین‌ها در الکترولیت‌های آبی رو به افزایش است. مشکل پلی‌الفین‌ها در الکترولیت‌های آبی این است که آنها آب‌گریز هستند و نمی‌توانند به طور موثر توسط یک الکترولیت مرطوب شوند. با این حال، اصلاح فیلم‌های پلی‌الفین با پلیمریزاسیون پیوندی، تغییرات مشخصات سطح را ممکن می‌کند تا آب دوستی سطح افزایش یابد.



شکل ۱-۷۶: ظاهر و شکل‌های جداساز پلی‌الفین

ساختارهای جداساز در چهار دسته اصلی قرار می‌گیرند: فیلم‌های با منافذ میکرو، بدون بافت‌ها^۲، پلیمرهای ژل و پلیمرهای جامد.

فیلم‌های با منافذ میکرو شامل منافذ کوچک (قطر ۵ تا ۱۰ نانومتر) هستند و اغلب برای کاربردهای با درجه حرارت پایین استفاده می‌شوند. آنها از فیبرهای بدون بافت مانند پنبه، پلی‌استر، شیشه، پلی‌الفین (PP و PE)، PTFE و PVC ساخته می‌شوند. جداسازهای با منافذ میکرو معمولاً با الکترولیت‌های آلی و در سیستم‌های اسیدی استفاده می‌شوند. بدون بافت‌ها به صورت توده‌های^۳ فیبر ساخته می‌شوند و از طریق نیروهای اصطکاک به یکدیگر متصل می‌شوند. آنها وزن و ضخامت ثابت و مقاومت قابل ملاحظه در برابر تخریب از خود نشان می‌دهند اما نظم منافذ آنها کافی نیست و

^۱ Polyolefin

^۲ nonwovens

^۳ mat

ساخت با ضخامت کمتر از ۲۵ میکرومتر آنها دشوار است. بدون بافت‌ها معمولاً از سلولز، PVC، PTFE، PVdF یا ترکیبی از پلی‌الفین‌ها ساخته می‌شوند و در الکترولیت‌های قلیایی برتری دارند [۲].

۱-۴-۴- کلکتورهای جریان در سوپرکازن‌ها

در سوپرکازن‌ها، کلکتورهای جریان برای جمع‌آوری و تغذیه بار الکتریکی ذخیره شده در ماده خازنی فعال استفاده می‌شوند. در بیشتر موارد، انتقال بار در سراسر ماده فعال یک الکتروود کافی نیست و مقدار زیادی مقاومت را ایجاد می‌کند که می‌تواند مشخصات عملکردی سایر اجزاء سوپرکازن را که در غیر این صورت قابل قبول است، خراب کند. برای انتقال موثر جریان و ارائه یک سیستم با توان کافی، کنتاکت‌ها و مواد افزودنی کارآمد لازم است.

به طور معمول از فلز و آلیاژهای فلزی با رسانایی الکتریکی بالا برای انتقال انرژی به یک زمین مشترک در استک خازن استفاده می‌شود. فلزات مورد نظر فیلم‌های نازک فولاد، مس، آهن و آلومینیوم هستند. در نمونه الکتروود نرم، مواد را می‌توان به یک مش سیمی فلزی فشرده نمود. مقاومت ورق ماده فعال از رسانایی موثر در فاصله‌های طولانی مانند طول فیلم الکتروود جلوگیری می‌کند. در نتیجه، جریان از طریق ضخامت ماده فعال هدایت شده و سپس از طریق اتصالات لحیم‌کاری با مقاومت کم به یک کلکتور صفحه انتهایی خارجی بزرگتر منتقل می‌شود. فیلم کلکتور فلزی، مواد الکتروود فعال را پشتیبانی می‌کند تا فاصله انتقال الکترون تا کلکتور بسیار رسانا به حداقل برسد.

با گذشت زمان و افزایش سیکل‌های شارژ و دشارژ، اتصال بین الکتروود و کلکتور فلزی به دلیل کم شدن و از دست رفتن ماده الکتروود به درون الکترولیت، تضعیف می‌شود. این مساله کاهش ظرفیت و عمر چرخه را به همراه دارد و در واقع دلیل محکمی برای استفاده از تکنیک‌های دیگر به منظور بهبود اتصالات و کاهش مقاومت ایجاد شده است. یکی دیگر از نگرانی‌های مهم در استفاده گسترده از سیستم، انتقال موثر گرما از مواد است. استفاده از فلزات رسانای حرارتی در انتقال گرما به صفحه انتهایی کمک می‌کند و موجب تجمع بهتر با گرماگیرها^۱ برای خنک کننده غیرفعال می‌شود. فویل‌های آلومینیومی به دلیل انتقال حرارتی، هزینه کم، کارایی زیاد و رسانایی خوب از انتخاب‌های متداول هستند.

در بسیاری موارد، مواد الکتروودها یا خمیرها^۲ رشد داده می‌شوند یا به طور مستقیم بر روی مواد کلکتور ترسیب می‌شوند (مانند پوشش اسپری، پوشش قطره‌ای، پوشش دورانی، کاربرد خمیر الکتروود) تا تماس مولکولی خوبی با خشک شدن و بازپخت الکتروود، فراهم شود. برای به حداقل رساندن مقاومت می‌توان از یک پوشش بسیار رسانا که دارای تماس بین سطحی بهبود یافته بین اجزا است، استفاده نمود.

یک روش معمول برای ایجاد یک تماس خوب، استفاده از خمیر نقره است که با زبری سطح مواد فعال سازگار است. فیلم‌های نازک سرب و طلا به طور قابل توجهی تجمع واسط گرافن را افزایش می‌دهند (الکتریکی و مکانیکی) و منجر

^۱ Heat Sinks

^۲ Pastes

به عملکرد بهتر تجهیز می‌شوند. جمع‌آوری مناسب جریان موجب شارژ کارآمد، چگالی جریان بالا $30 A.g^{-1}$ و عملکرد $40 Wh.kg^{-1}$ و $40 kW.kg^{-1}$ می‌گردد.

روش دیگری که در مرجع [۵۷] به منظور به حداقل رساندن مقاومت کنتاکت استفاده شد به کارگیری زبری یا سفتی کلکتور برای کاهش ESR از ۵۰ به $5 \Omega.cm^2$ است. سونش^۱ یا زبر کردن سطح، روشی موثر برای بهبود مساحت سطح و افزایش تعداد مکان‌های رسانا است. برای بهبود بیشتر مقاومت کنتاکت، یک ژل کربن رسانا بر روی سطح کلکتور خشک شد. کلکتور با پوشش کربن، محدوده بین سطحی کمتری را با مواد کربن فعال نشان داده و توانسته مقاومت در برابر تماس را به $1 \Omega.cm^2$ کاهش دهد.

برای الکترودهای مستقل، تجمع با کلکتورها برای جلوگیری از مقاومت از اهمیت بیشتری برخوردار است، زیرا هیچ تماس سطحی نزدیک وجود ندارد. این مساله اهمیت ورقه ورقه (لمینت) کردن با فشار بالا را برای کاهش مقاومت تماس بین کلکتور و مواد فعال در زمانی که تماس نزدیک از طریق خشک کردن و بازپخت امکان‌پذیر نیست یا برای جلوگیری از محدودیت توان کافی نیست، نشان می‌دهد.

حتی با جمع‌آوری بهینه جریان از طریق واسط الکترو-کلکتور، یک ماده فعال می‌تواند مقاومت‌های الکترونیکی بزرگی را نشان دهد. مقاومت داخلی در خمیر الکتروود به دلیل رسانایی کم و نفوذ ناکافی برای ایجاد مسیرهای انتقال کامل در سراسر ضخامت لایه الکتروود ایجاد می‌شود. این مقاومت‌های داخلی مشخصه ماده فعال خاص هستند و می‌توانند بر اساس کیفیت اتصال روش تولید الکتروود متفاوت شوند. اتصال ضعیف می‌تواند منجر به افزایش مقاومت و خرابی تجهیز در حین کار شود.

برای کاهش مقاومت داخلی، عوامل اتصال دهنده پلیمری (PTFE، Nafion، PVdF یا PVB) و مواد افزودنی کربن رسانا (استیلن سیاه و Super P) به خمیر الکتروود اضافه می‌شود. اتصال دهنده‌ها (بندها) موجب افزایش دوام و جلوگیری از تخریب واسط الکتروود-کلکتور با گذشت زمان می‌شوند. با این حال، یکی از جنبه‌های منفی استفاده از این عوامل، افزایش مقاومت داخلی الکتروود است که موجب کاهش توان تجهیز می‌گردد. تعادل بهینه بین مقاومت داخلی و پایداری (دوام) کافی خمیر منجر به بارگیری در حدود ۳ تا ۵٪ وزن می‌شود.

مقاومت داخلی ماتریس خمیر الکتروود با نفوذ بیشتر فراهم شده به وسیله ۱۰ تا ۲۰٪ پرکننده^۲ کربن رسانا کاهش می‌یابد. فلزات کلکتور و خمیرهای رسانا به یک وزن غیرقابل چشم‌پوشی در تجهیز منجر می‌شوند. وزن مرده عاملی مهم است که نمی‌توان هنگام طراحی مواد الکتروود از آن غافل شد. هرگونه وزن غیرخازنی در یک سلول، عملکرد تجهیز را کاهش می‌دهد. در نتیجه، برای بهینه‌سازی طراحی سلول باید از حداقل افزودنی‌های خمیر استفاده شود و فلزات کلکتور باید نازک و سبک باشند.

^۱ Etching

^۲ Filler

۱-۴-۵- درزگیرها^۱

درزگیری مناسب، یکی از مسائل اصلی مونتاژ سلول است. تولید گاز ناشی از تخریب الکترولیت، خوردگی و اکسیداسیون سطح الکتروود و بسته‌بندی می‌تواند به مرور زمان ایجاد مشکل نماید. بسته به نوع یون و حلال، مشکلات می‌توانند متفاوت باشند. یک درزگیری مناسب مانع از ورود آب و گاز به سلول می‌شود. یکی دیگر از دلایل مهم برای درزگیری مناسب، جلوگیری از مقاومت موازی بین الکتروودها و سلول‌های همجوار است. جریان شنت به طور قابل توجهی دشارژ خودی را افزایش و راندمان تجهیز را کاهش می‌دهد. یک درزگیری ضعیف به مرور زمان می‌شکند و موجب تخریب و اتصال کوتاه می‌شود.

سلول‌های ورقه‌ای می‌توانند شامل مواد درزگیر جداگانه باشند. درزگیر داخلی یک پلیمر پخت‌پذیر^۲ است که قبل از بسته شدن و قطع مکانیکی در قسمت بالای فلز قرار می‌گیرد. درزگیرهای پلیمر پخت‌پذیر برای جلوگیری از اتصال کوتاه در چند لایه در استک‌های دوقطبی (بالا و پایین لبه‌های رول) نیز استفاده می‌شوند. ماده پخت‌پذیر از پلیمر ترموست (گرماسخت)، اپوکسی، پلی‌اورتان، پلی‌استر، پلی‌اکریلیت تشکیل شده که مقاوم در برابر رطوبت بوده و از لحاظ مکانیکی نیز قوی هستند. نوع دوم، عایق‌بندی، بسته‌بندی انقباضی^۳ است که پوشش بیرونی الکتروود را درزگیری می‌کند، مانع رطوبت خارجی می‌شود و از دشارژهای ناخواسته که موجب ایجاد مشکلات ایمنی می‌شود، جلوگیری می‌کند. درزگیرهای عایق‌بندی از نوع بسته‌بندی انقباضی از کیسه‌های متشکل از پلی‌الفین (PE، PP، PE) تقویت شده ساخته شده که محفظه فلزی را احاطه می‌کنند. سپس گرما اعمال می‌شود تا پلاستیک جمع شود و اطراف سلول را محکم درزگیری نماید.

سلول‌های کیسه‌ای فاقد پوشش فلز هستند. یک پلیمر چند لایه در اطراف سلول قرار می‌گیرد و روی یک خط تولید لمینت می‌شود تا تجهیز بین لایه‌های کیفی متصل و درزگیری شود. قبل از تزریق الکترولیت و کیف‌سازی، تحت پاک‌سازی نیتروژن محیط قرار می‌گیرد. یک خلاء اعمال می‌شود، سپس الکترولیت از طریق سیستم محفظه کیف‌سازی تحت خلاء تغذیه می‌شود تا درزگیری مناسب ایجاد شود. خلاء حتی فشار را در طول محتویات فیلم اعمال می‌کند و مقدار مناسب رزین الکترولیت را به درون سلول‌ها هدایت می‌کند. مقدار اضافی برداشته شده و برای استفاده مجدد جمع‌آوری می‌گردد.

این فرایند در مقیاس وسیع جای خود را به لمینت می‌دهد. بسیاری از سلول‌ها را می‌توان در یک زمان در یک کیف خلاء تنها با چیدمان دقیق و فاصله پردازش نمود تا اتلاف مواد به حداقل برسد. پس از لمینت کردن، ورقه‌های لمینت شده را می‌توان در تجهیزات جداگانه برش داد.

^۱ Sealants^۲ Curable Polymer^۳ Insulating Shrink Wrap

در تحقیقات کاربردی در مقیاس کوچک، یک کیف پلیمری فویلی (Polybag) می‌تواند خلاء شود و لبه‌ها با دست عایق‌بندی حرارتی شوند. یک کیف درزگیری ایده‌آل رسانای حرارتی، عایق الکترونیکی و مقاوم در برابر رطوبت است و همچنین یک غشای نفوذپذیر یک طرفه گاز برای تهویه گازهای تولید شده از سیستم دارد. از لحاظ ایمنی یک درزگیر باید عایق الکترونیکی قوی بوده و در برابر سوراخ شدن مقاوم باشد. در ضمن بهینه‌سازی این خواص، مطلوب است که وزن کیف حداقل شود. کیف پلیمری فویلی استفاده شده توسط Loxus ES یک طرح لمینت ثبت شده است. مواد درزگیر LDPE به عنوان اولین لایه مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مواد در دمای ۱۲۰ درجه تغییر شکل می‌دهند، عایق می‌شوند و سطح سلول را به بسته‌بندی متصل می‌کنند. یک لایه فویل غیر واکنشگر (غیرفعال) مس، مقاومت رطوبتی و رسانایی حرارتی را دور از سلول فراهم می‌کند. مس بین یک لایه LDPE دیگر قرار می‌گیرد که عایق الکتریکی بیشتر فراهم می‌کند و به لایه بیرونی مقاوم در برابر سوراخ شدن PET یا Mylar که از نظر مکانیکی قوی است، اتصال می‌یابد. پس از تنظیم فیلم‌ها، آنها در تولید لمینت شده و به بخش مونتاژ ماژول فرستاده می‌شوند [۲].

۱-۵- طراحی و ساخت سوپرکازن‌ها

طراحی، ساخت و بهره‌برداری از سوپرکازن‌ها موضوع روز بشمار می‌رود. با این حال، پیشرفت‌های صنعتی در ساخت الکتروود و طراحی مواد تا حد زیادی مختص تولیدکنندگان و توسعه دهندگان است. تضمین امنیت مالکیت معنوی آنها برای حفظ و پیشرفت رقابت در زمینه رشد سریع ذخیره انرژی ضروری است. در نتیجه، یک راهنمای کامل که حاوی جزئیات خاص پیشرفت‌های فعلی در مواد سوپرکازن‌ها، ساخت و طراحی آن باشد، تا حد زیادی غیر قابل دسترسی است. بنابراین، بحث در مورد این فناوری‌های تجاری محدود به اطلاعاتی است که به صورت آزاد در دسترس عموم است. عملکرد سوپرکازن‌ها تا حد زیادی به طراحی و تجمیع الکترودهای فعال، الکترولیت‌ها و کلکتورهای جریان وابسته است. بسیاری از ویژگی‌های تولید آنها مشابه فرایندهای تولید باتری است. هر دو تجهیز به مطابقت الکترولیت، جداساز، درزگیر مناسب و پوشش نیاز دارند. بنابراین تولیدکنندگان سوپرکازن‌ها هنگام طراحی و تولید به منظور صرفه‌جویی در هزینه و بهبود عملکرد، از مهندسی باتری و ماشین‌آلات مربوط به آن استفاده می‌کنند. فناوری سوپرکازن در دهه‌های اخیر پیشرفت نموده و این تجهیزات به عنوان گزینه‌های اقتصادی بادوام و غیرقابل اجتناب طبقه‌بندی می‌شوند. در نتیجه، بیشتر تمرکز گروه‌های تحقیق و توسعه شرکت‌ها بر بهبود عملکرد سوپرکازن‌ها و تولید مواد ارزان قیمت برای تولید انبوه است. در واقع تحقیق و توسعه تجاری بر کاهش هزینه‌های تولید و افزایش فروش متمرکز می‌شوند. اصلی‌ترین چالش در رسیدن به اهداف مذکور، الکتروود و مواد الکترولیتی مورد نیاز است.

۱-۵-۱- ملاحظات طراحی

به طور کلی، اولین مورد در طراحی هر تجهیز از جمله یک سوپرکازن کاربرد موردنظر، می‌باشد. سوپرکازن برای ذخیره و تحویل انرژی در طیف گسترده‌ای از کاربردها استفاده می‌شود. ملاحظات مهم طراحی شامل ولتاژ سلولی، پاسخ فرکانسی، طول عمر و سیکل شارژ، قطبیت، اثرات گرما و دما و رطوبت می‌شود. از لحاظ ولتاژ سلولی، سوپرکازن باید برای کاربردهای ولتاژ کم، ولتاژ زیاد یا هر دو نوع کاربرد مناسب باشد. از آنجایی که سیستم‌های کاربردی به توان زیاد فوری نیاز دارند (مدت زمان کمتر از ۱ تا چند میلی ثانیه) یا تاخیر در توان موردنظر برای مدت طولانی‌تر از چند ثانیه تا چند دقیقه است، ولتاژ عملیاتی و پاسخ فرکانسی باید در نظر گرفته شوند.

فاکتورهای دیگر مانند عمر سیکل، قطبیت سلولی و مدیریت گرما باید برای دستیابی به نتیجه مشترک و بهینه‌سازی در نظر گرفته شوند تا کارایی و بهره‌وری مناسب حاصل شود. همه این عوامل می‌تواند با جنبه‌های اضافی ذاتی و بیرونی مواد سلول و فرایندهای تولید آنها کنترل شوند. در ادامه هر یک از فاکتورهای طراحی به همراه مواد و الزامات ساخت و روش‌های پیاده‌سازی مورد بحث قرار خواهد گرفت. توجه به این نکته ضروری است که این ملاحظات، دستورالعمل‌های کلی برای سوپرکازنهای دو لایه مبتنی بر کربن است.

۱-۵-۱-۱- ولتاژ سلول

همان‌طور که در بخش‌های قبل بررسی شد، ولتاژ عملکردی یک تک سلول سوپرکازن تا حد زیادی توسط الکترولیت مورد استفاده محدود می‌شود. بر اساس رابطه چگالی انرژی $ES (E = \frac{1}{2} CV^2)$ ، چگالی انرژی متناسب با مربع ولتاژ سلول است که عمدتاً توسط پنجره ولتاژ الکترولیت تعیین می‌شود. بنابراین، انتخاب الکترولیت تاثیر مستقیمی بر قابلیت‌های ذخیره انرژی و تعداد سلول‌های تک-استک برای دستیابی به یک ولتاژ عملکردی نامی دارد. در تولیدات تجاری، برخی از الکترولیت‌های آلی به دلیل داشتن پنجره ولتاژ گسترده‌تر در مقایسه با الکترولیت‌های آبی، ترجیح داده می‌شوند. به عنوان مثال Et_4NBF_4 به صورت نمک الکترولیت حل شده در یک حلال استونیتریل یا پروپیلن کربنات، محبوب‌ترین گزینه برای دستیابی به پتانسیل‌های عملیاتی بالا و در حدود ۳ ولت است. یک استک معمولی برای برنامه‌های کاربردی که به پتانسیل‌های عملیاتی بار زیاد نیاز دارند، مانند منبع تغذیه بدون وقفه یا وسایل نقلیه الکتريکی هیبریدی، شامل تعدادی تک سلول‌های ۲/۷ ولت سری است.

در طراحی و ساخت استک سوپرکازن، به حداکثر رساندن ولتاژ عملکردی ایمن هر سلول همراه با کاهش هزینه‌ها، حداقل کردن مواد موردنیاز، استفاده از مواد مقرون به صرفه و ساده‌سازی فرایندهای تولید در اولویت قرار دارد. به طور کلی، یک ولتاژ عملیاتی گسترده موجب افزایش راندمان ذخیره انرژی و تامین توان می‌شود. به عنوان مثال، سیستم‌های الکترونیکی به طور کلی دارای آستانه برای حداقل ولتاژ عملیاتی هستند که مستقیماً توان قابل استفاده ذخیره شده در

یک سلول سوپرکازن را مشخص می‌نماید. در وضعیت فعلی فناوری‌ها، استفاده از ۷۵٪ انرژی ذخیره شده وقتی که ES از پتانسیل شارژ اولیه $V_{initial}$ تا نیمی از $V_{initial}$ دشارژ شود، حاصل می‌شود.

در طراحی و ساخت سوپرکازن، سایر عوامل مرتبط با این کار مانند ولتاژهای ضربه پیش‌بینی نشده، تجزیه الکترولیت، اثرات اعمال ولتاژ و افت عملکرد سلول باید در نظر گرفته شوند. تجزیه الکترولیت با ادامه عملکرد در پتانسیل‌های بیشتر از حد مجاز دی‌الکتریک یا محدودیت‌های ترمودینامیکی الکترولیت ایجاد می‌شود. ولتاژ بیش از حد می‌تواند منجر به تولید گاز، برآمدگی مکانیکی و ترک‌شدن سلول شود. خلاصه اینکه کاهش عملکرد سلول باید از طریق کاهش ظرفیت و افزایش مقاومت معادل سری در رابطه با انرژی پایدار و منابع توان تجهیزات کاربردی در نظر گرفته شود [۲].

۱-۵-۱-۲- پاسخ فرکانسی

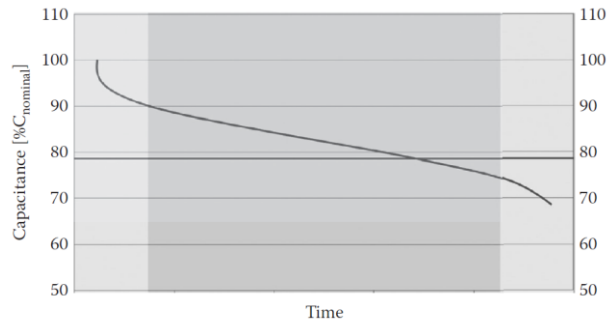
پاسخ فرکانسی یک خازن الکتروشیمیایی به ثابت زمانی اندازه‌گیری شده آن ($\tau = R_{ESRC}$) بستگی دارد که نشان دهنده زمان مورد نیاز برای دستیابی به ۶۳/۲٪ شارژ کامل از حالت بدون بار و یا دشارژ ۳۲/۸٪ بار از حالت شارژ کامل است. به طور کلی، محدوده پاسخ فرکانسی بسته به پیکربندی سلول، مواد الکتروود و الکترولیت که همه در ظرفیت و مقاومت سری معادل نقش دارند، از میلی ثانیه تا ثانیه متغیر است. حداقل نمودن مقاومت‌ها و حداکثر نمودن ظرفیت خازنی می‌تواند موجب افزایش کارایی و نرخ توان شود و به سوپرکازن اجازه می‌دهد تا در کاربردهای توان پالسی که نیاز به پاسخ سریع همراه با حداقل تلفات توان دارند، نقش اساسی ایفا نماید.

۱-۵-۱-۳- طول عمر و سیکل شارژ

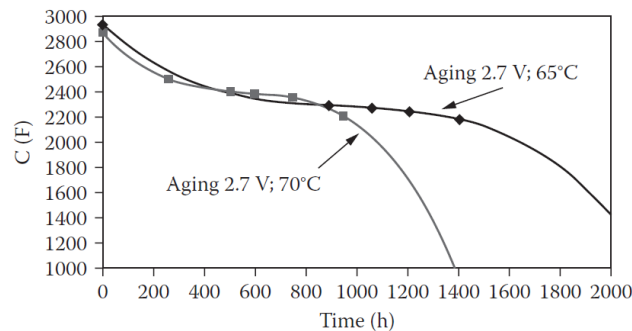
از لحاظ تئوری، طول عمر یک سوپرکازن نامحدود است زیرا هیچ رویداد نهایی نشانگر تمام شدن عمر آن وجود ندارد. با این حال، شارژ و دشارژ مداوم یک سوپرکازن در یک جریان ثابت در واقع می‌تواند به کاهش نمایی ظرفیت و افزایش مقاومت داخلی منجر شود. پایان عمر چرخه این نوع ذخیره‌ساز به صورت حداکثر تلفات قابل قبول در ظرفیت نسبی تعریف می‌شود. تغییرات ظرفیت نامی بر حسب عمر چرخه یک سوپرکازن نمونه در شکل ۱-۷۷ آورده شده است. همانگونه که از شکل نیز پیداست، کاهش خطی ثابت در ظرفیت نسبی با گذشت زمان رخ می‌دهد.

در حالت کلی، دماهای عملیاتی، ولتاژها و ولتاژهای شارژ حفظ شده در طی یک دوره زمانی به افزایش مقاومت داخلی و تخریب ظرفیت کمک می‌کند. شکل ۱-۷۸ اثرات دما را بر ظرفیت نشان می‌دهد. افزایش خفیف تنها ۵ درجه سانتیگراد می‌تواند موجب کاهش قابل توجهی در عمر چرخه شود. یک سوپرکازن الکتروشیمیایی مطلوب معمولاً بعد از سیکل‌های طولانی (سیکل > 1000000) تلفات کمتر از ۱۰٪ ظرفیت اولیه را تجربه می‌کند. عمر سیکل، حتی برای تجهیزات تجاری، به طور کلی بیش از ۵۰۰۰۰۰ چرخه با حداقل تلفات در عملکرد است. از آنجا که بیشتر محصولات

تجاری در خلاء بسته‌بندی می‌شوند، باید از محصول در مدت ۶ ماه پس از باز کردن درزگیرهای خلاء استفاده شود تا از اکسید شدن سرب‌های لحیم شده جلوگیری گردد [۲].



شکل ۷۷-۱: تغییرات ظرفیت بر حسب عمر چرخه (زمان 10^6 چرخه است)



شکل ۷۸-۱: ارزیابی پیری سوپرخازن با ولتاژ ۲/۷ ولت در دو دمای ۶۵ و ۷۰ درجه سانتیگراد

انتظار می‌رود که بازده کولمبی ES که به صورت نسبت جریان دشارژ به جریان شارژ تعریف می‌شود، حتی در جریان‌های بالا به ۱۰۰٪ نزدیک شود. در کاربردهای عملی، مقادیر جریان شارژ و دشارژ کنترل می‌شوند تا یکسان باشند، بنابراین بازده کولمبی برابر با ۱۰۰٪ است.

۱-۵-۴- قطبیت

سوپرخازن‌های دولایه الکترواستاتیک به صورت متقارن طراحی می‌شوند و آند و کاتد از مواد مشابه مانند ذرات کربن با سطح موثر زیاد استفاده می‌کنند. بنابراین آنها قطبیت تئوری ندارند. با این حال، برخی از تولیدکنندگان از پوشش استیل ضدزنگ استفاده می‌کنند که قطبیت در نظر گرفته شده برای استفاده را نشان می‌دهد. برچسب زدن برای جلوگیری از خوردگی استیل ضدزنگ است که منجر به تلفات می‌شود. توصیه تولیدکنندگان به کاربران رعایت قطبیت است، اما اگر یک بار سوپرخازن به صورت معکوس استفاده شود، هیچ خرابی فاجعه‌باری رخ نخواهد داد. اما، اگر یک سوپرخازن مشروط به شارژ در یک جهت خاص است و جهت آن تغییر کند، طول عمر تجهیز کاهش می‌یابد.

هنگامی که سلول متصل به ترمینال دارای علامت مثبت به انتهای منفی منبع شارژ متصل شود، عمر یک سوپرکازن به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. معکوس کردن ولتاژ ممکن است اثرات بدی بر عملکرد نداشته باشد، اما پس از اتصال مجدد درست، طول عمر کاهش یافته و مشخصات عملکردی بدتر می‌شود. اگر سلول‌ها به طور صحیح و بر اساس قطب‌های آنها متصل شوند، از اثرات منفی بر طول عمر و عملکرد جلوگیری می‌شود.

برای سوپرکازن‌های نامتقارن، قطبیت بسیار مهم است زیرا ماده آند با ماده کاتد متفاوت است. به ویژه، اگر از ماده الکتروشیمیایی فعال به صورت ماده الکتروود استفاده شود، واکنش الکتروشیمیایی مربوطه یا فرایند موجود در آن الکتروود ممکن است با فعالیت‌های الکتروود دیگر متفاوت باشد که منجر به پتانسیل‌های مختلف الکتروود و قطب‌های مختلف می‌گردد. بنابراین، قطبیت باید بر روی هر الکتروود در یک سوپرکازن نامتقارن علامت‌گذاری شود تا نحوه عملکرد هر ماده در یک پتانسیل عملیاتی خاص مشخص باشد [۲].

۱-۵-۱-۵- اثرات دما و گرما

توانایی سوپرکازن برای عملکرد در محدوده دمایی ۴۰- تا ۶۵ درجه سانتیگراد به منظور افزایش کاربردهای آنها در محیط‌های مختلف، مطلوب است. در محدوده دماهای زیر نقطه یخ، استفاده از الکتروولیت‌های آلی به جای آبی به دلیل نقطه انجماد آب، مطلوب‌تر است. با این حال، عملکرد یک سوپرکازن می‌تواند تحت تاثیر گرمای ناشی از محیط عملیاتی مجاور، عملکردهای توان بالا یا مقاومت‌های جریان ناشی از سیکل‌های مداوم در فرکانس‌های بالا قرار گیرد. بین افزایش و کاهش دما رابطه دو طرفه وجود دارد. افزایش دمای عملکردی موجب کاهش مقاومت الکتروولیت و در نتیجه تحرک بهتر الکتروولیت و افزایش تفکیک (تجزیه) می‌شود. کاهش درجه حرارت اثر معکوس را به همراه دارد. با این حال، عملکرد دما بالا موجب کاهش ظرفیت و کارایی می‌شود و ممکن است اثر مثبت کاهش R_{ESR} را بر هم زند. اثرات دما در یک استک سوپرکازن حتی از یک سلول واحد شدیدتر است، زیرا نسبت مساحت سطح به حجم یک سوپرکازن کمتر است. بنابراین، طراحی و بهینه‌سازی مدیریت گرما برای حفظ عملکرد مطلوب سوپرکازن بسیار مهم و ضروری است [۲].

۱-۵-۱-۶- رطوبت

سلول‌های سوپرکازن می‌توانند به طور موثری در سطح رطوبت زیاد عمل کنند. با این حال، رطوبت ذخیره‌ساز در حین تولید می‌تواند اثرات بدی بر روی آن داشته باشد. سلول‌های سوپرکازن معمولاً به منظور جلوگیری از قرار گرفتن سلول در معرض رطوبت در ظروف بسته‌بندی شده با خلاء حمل می‌شوند. پین‌های ترمینال سلول‌ها به دلیل قرار گرفتن در معرض رطوبت زیاد برای مدت طولانی، مستعد اکسیداسیون و در نهایت خوردگی هستند. اگر یک بسته اصلی خلاء باز شود و تمام سلول‌ها مورد استفاده قرار نگیرند، به منظور حفظ سلول‌های باقی‌مانده در برابر رطوبت باید بسته دوباره درزگیری شود. عدم توجه به این نیاز مهم ذخیره‌ساز منجر به اکسیداسیون پین‌ها، کاهش میزان لحیم‌کاری پین‌ها و

آسیب‌های احتمالی بین‌های ترمینال خواهد شد. اکسیدهای ترمینال‌ها را می‌توان با احتیاط و با یک پارچه ساینده محو نمود [۲].

۱-۵-۲- تولید تک سلول

در وضعیت فعلی فناوری‌ها، تقریباً تمامی محصولات تجاری موجود، خازن‌های دولایه الکترواستاتیک هستند. الکترودهای آنها نیز مواد کربنی پودر شده با سطح موثر زیاد هستند. استفاده از کربن‌ها به عنوان مواد الکتروود از مزایایی همچون دسترسی گسترده از نظر ساختار و ترکیب، ارزانی و تنوع برخوردار است. با گذشت سال‌ها، همچنان تحقیق و توسعه بر روی مواد کربنی ادامه دارد. به طور کلی، کربن‌های خام برای گسترش قابل توجه ظرفیت، مطلوب نیستند. با این حال، روش‌هایی مانند تغییرات شیمیایی (کربنیزه کردن) در یک محیط غیر اکسید کننده موجب ایجاد سطح موثر زیاد، افزایش منافذ و افزایش ظرفیت می‌شوند. در نتیجه، در ساخت سلول‌های سوپرکازن مبتنی بر کربن، انتخاب ماده پیش‌ساز و تکنیک‌های کربنیزه کردن و فعال‌سازی برای دستیابی به ماده فعال الکتریکی مناسب برای تجهیزات با عملکرد خوب، بسیار مهم است [۲].

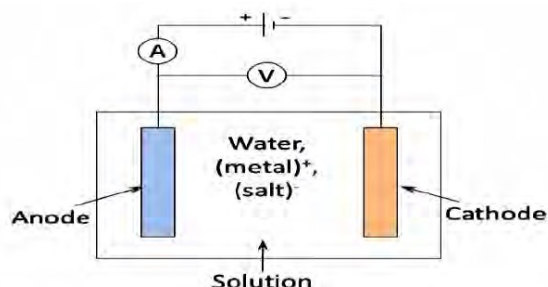
۱-۵-۲-۱- ساخت الکتروود

نحوه ساخت الکتروود برای کاربردهای تجاری جزء اطلاعات خصوصی است و معمولاً در بخش عمومی فاش نمی‌شود. با این حال، پنج روش تجاری برای ترکیب مواد و ساخت الکتروود وجود دارد. این پنج روش شامل ترسیب الکتروشیمیایی، ترسیب حمام شیمیایی، ترسیب بخارشیمیایی، سل-ژل و بارش شیمیایی است که در ادامه توضیح داده خواهند شد.

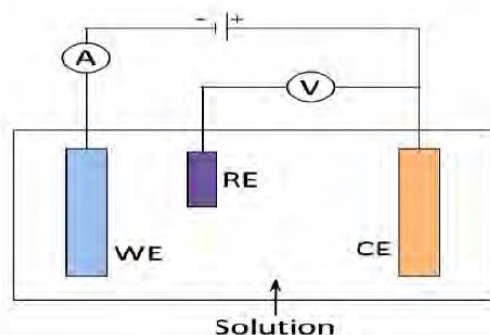
۱-۵-۲-۱-۱- ترسیب الکتروشیمیایی

در این روش، لایه‌ای از ماده مورد نظر با استفاده از جریان الکتریکی بر روی سطح ایجاد می‌شود. رسوب‌گذاری ماده بر روی سطح، با قرار دادن بار منفی بر روی سطح و شناور کردن آن در داخل محلول نمکی ماده مورد نظر برای ترسیب، صورت می‌گیرد. یون‌های نمک بار مثبت دارند و به کاتد یا قطب منفی و یا زیرلایه‌ای که بار منفی دارد، جذب می‌شوند و با رسیدن به سطح زیرلایه، از آن الکترون جذب می‌کنند. بنابراین واکنش کاهش انجام می‌شود و ماده مورد نظر ایجاد می‌گردد. در شکل ۱-۷۹ از سیستم ترسیب دو الکتروودی استفاده شده است. نوع پیچیده‌تر این سیستم، نوع سه الکتروودی آن است که امکان کنترل دقیق پتانسیل را فراهم می‌کند و در شکل ۱-۸۰ نشان داده شده است. در شکل ۱-۸۰ منظور از WE (الکتروود کار) همان زیرلایه‌ای است که روی آن ترسیب انجام می‌شود و CE یا الکتروود شمارنده می‌تواند یک ورق پلاتینیم و یا نوار کربنی باشد. همچنین RE یا الکتروود مرجع نقره یا کلرید نقره است. مزیت‌های روش

ترسیب الکتروشیمیایی تولید انبوه، هزینه پایین و کنترل دقیق پارامترهایی از قبیل ضخامت لایه ایجاد شده می‌باشد [۵۸].



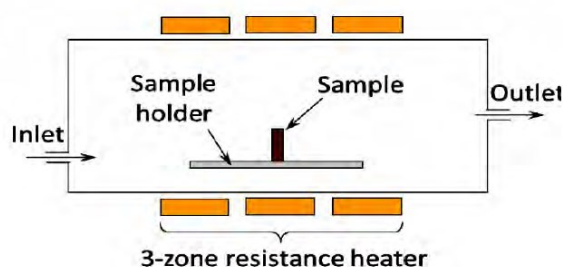
شکل ۱-۷۹: شماتیک ترسیب الکتروشیمیایی با دو الکترود [۵۸]



شکل ۱-۸۰: شماتیک ترسیب الکتروشیمیایی با سه الکترود [۵۸]

۱-۵-۲-۲- ترسیب بخار شیمیایی

در ساده‌ترین حالت، فرایند ترسیب بخار شیمیایی (CVD) با قرار دادن یک بستر در معرض مواد پیش‌ساز مناسب (نوعاً مولکول‌های گاز) در حضور انرژی (حرارتی، پلاسما و ...) در یک محفظه واکنش به دست می‌آید که در شکل ۱-۸۱ نشان داده شده است. مواد پیش‌ساز در سطح بستر متحمل واکنش یا تجزیه می‌شوند و پودر یا فیلم (لایه) نازک جامد مطلوب را تشکیل می‌دهند. هر محصول فرعی فرار حاصل از فرایند، توسط جریان گاز از طریق محفظه حذف می‌شود. در بخش قطعات سوپرخازن‌ها و ساخت آنها، فرایند CVD عمدتاً برای ترکیب (سنتز) مواد کربنی اعم از نانوتیوب‌های کربنی و نانوفیبرها مورد استفاده قرار می‌گیرند. در ترسیب لایه کربن توسط CVD به طور کلی مواد پیش‌ساز مانند استیلن، مونوکسید کربن و متان بکار گرفته می‌شود. در شکل‌گیری نانوتیوب‌های کربنی توسط فرایند CVD، کاتالیزور مناسبی در بستر گنجانده می‌شود که برخی از مواد کاتالیزور برای رشد CNT شامل کبالت، آهن و نیکل می‌باشند. روش CVD همچنین اجازه ترکیب مواد از نوع گرافن را می‌دهد [۵۸].



شکل ۱-۸۱: شماتیک ترسیب بخار شیمیایی [۵۸]

۱-۵-۲-۱-۳- سل-ژل

سل-ژل^۱، روشی است که برای فیلم‌های نازک جامد استفاده می‌شود. در شکل اولیه آن، سل-ژل توسط غوطه‌وری یک سطح در یک محلول به دست می‌آید. متعاقباً مواد پیش‌ساز غیرآلی ذره‌ای یا پلیمری روی سطح توسط فرایندی پیچیده شامل تخلیه گرانشی با خشک کردن یا تبخیر حلال به طور همزمان و واکنش چگالش پیوسته متمرکز شده و در نهایت منجر فیلم جامد شکل می‌گیرد. از جمله مزایای این روش آن است که اجازه کنترل بافت، همگنی و خصوصیات ساختاری مواد منتجه را می‌دهد. همچنین در مقایسه با دیگر روش‌ها مانند CVD، تجهیزات موردنیاز برای فرایند غوطه‌وری سل-ژل به طور قابل ملاحظه‌ای کم‌هزینه‌تر هستند [۵۸].

۱-۵-۲-۱-۴- بارش شیمیایی^۲ و ترسیب حمام شیمیایی^۳

روش بارش شیمیایی شامل تشکیل یک ماده جامد از محلول با استفاده از یک واکنش است. یک بستر جامد از یک محلول توسط یکی از دو مکانیزم تبدیل بستر به یک شکل نامحلول یا تغییر حلال ترکیب به منظور کاهش انحلال‌پذیری بستر در آن، تشکیل شده است. این روش به طور عمده در فناوری سوپرخازن‌ها برای ترکیب مواد الکتروود استفاده می‌شود. ترسیب حمام شیمیایی یک روش بسیار ارزان است و اجازه می‌دهد لایه‌نشانی در دمای پایین و سطوح بسیار بزرگ انجام شود.

در جدول ۱-۱۷ انواع روش‌های ساخت به کار گرفته شده در تولید الکتروود و همچنین مزایا و معایبی که آنها از خود بروز می‌دهند به صورت خلاصه نشان داده شده است. از آنجایی که مواد مختلف ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوتی دارند، نمی‌توان از هر ماده و با هر روش ساختی برای تولید الکتروودها استفاده نمود [۵۸].

^۱ Sol-gel

^۲ Chemical Precipitation

^۳ Chemical Bath Deposition

جدول ۱-۱۷: مقایسه بین روش‌های ترکیب مواد در الکتروود [۵۸]

معایب	مزایا	مواد	روش‌های ترکیب
- فرایند تنظیم - نیاز به ولتاژ یا جریان	- تولید انبوه - هزینه کم - کنترل دقیق ضخامت فیلم و یکنواختی	- اکسیدهای فلزی - پلیمرهای رسانا - کامپوزیت‌های کربن-اکسید روتنیم	ترسیب الکتروشیمیایی
- انعطاف پذیری محدود - بازده مواد کم	- سادگی - دمای کم - ارزان - بسترهای بزرگ	- PANI - اکسید روتنیم	ترسیب حمام شیمیایی
- تجهیزات گران قیمت و هزینه‌های نسبتاً بالا	- بازده مواد زیاد در مقایسه با ترسیب حمام شیمیایی - یکنواختی فیلم خوب	- مواد کربن (CNTها، نانوفیبرها، انواع گرافن و غیره)	CVD
- فرایند پیچیده	- هزینه‌های کم - اجازه کنترل بافت فیلم، ترکیبات، همگنی و مشخصات ساختاری	- آبروژل‌های کربن - زیروژل‌های روتنیم-کربن - SnO_2 , MnO_2 - اکسید روتنیم/کربن فعال	سل-ژل
- امکان ایجاد یک محصول زباله	- مناسب برای ترکیب مواد الکتروود کامپوزیت - کارآمد - اجرای آسان	- نیکل اکسید/کربن - نانوفیبرها/ MnO_2 - نانوتیوب‌های کربن/ MnO_2	بارش شیمیایی

۱-۵-۲-۲- آماده‌سازی الکتروولیت

هر دو الکتروولیت آبی از جمله مایعات یونی ($EMIMBF_4$) و الکتروولیت‌های غیرآبی (لیتیم یا سدیم تترافلوربورات، تترااتیل آمونیوم پرکلرات محلول در استونیتریل یا پروپیلن کربنات) می‌توانند برای اشباع لایه الکتروود و جداساز استفاده شوند. در صورت استفاده از الکتروولیت حساس به رطوبت مانند الکتروولیت غیر آبی، این فرایند باید در جعبه دستکش‌دار انجام شود، زیرا نفوذ آب به داخل یک الکتروولیت غیرآبی موجب ایجاد گاز در پتانسیل‌های عملیاتی برای رسیدن به ۲/۵

تا ۳/۵ ولت می‌شود. علاوه بر این، آلودگی آب می‌تواند درزگیر سلول را در طول سیکل دچار مشکل کند و موجب مقاومت داخلی بیشتر، نرخ توان کمتر، جریان ناشی بیشتر و از دست رفتن عمر چرخه شود. به منظور حفظ موثر کارایی در طول عمر عملیاتی در نظر گرفته شده، سوپرکازن‌های تجاری در دسترس مجهز به دریچه‌های ایمنی فشار در کنار یا انتهای سلول هستند تا گازهای تولید شده در اثر آلودگی یا گرمای بیش از حد آزاد شوند.

۱-۵-۲-۳- آماده‌سازی کلکتور جریان

فویل‌های فلزی آلومینیوم، مس و نیکل با ضخامت بین ۲۰ تا ۸۰ میکرومتر به دلیل خاصیت رسانایی بالا و هزینه‌های کمتر نسبت به پلاتین و طلا، به عنوان کلکتورهای جریان یا بسترهای الکتروود مورد استفاده قرار می‌گیرند. در حین آماده‌سازی، باید یک فویل به وسیله اسید یا مواد شیمیایی سونش شود تا مساحت سطح و بی‌نظمی‌های طول سطح بیشتر شود و در نتیجه تماس بین کلکتور جریان و لایه الکتروود بهبود یابد. سه روش مونتاژ (اسمبل) نمودن لایه الکتروود و کلکتور جریان شامل:

(۱) چسباندن فیلم لایه الکتروود که قبلاً تهیه شده روی کلکتور جریان

(۲) ترسیب لایه الکتروود روی کلکتور جریان

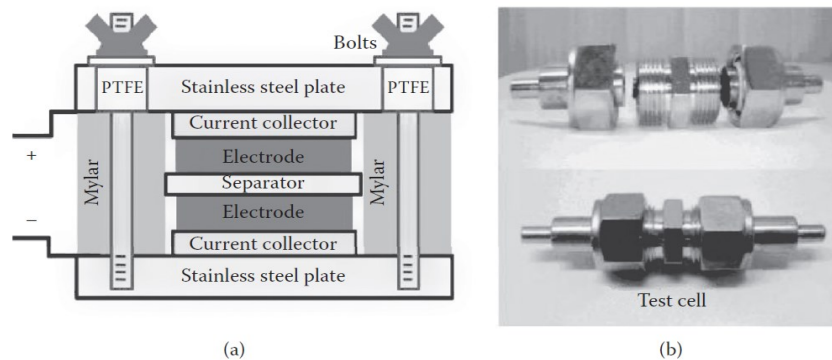
(۳) اسپری لایه الکتروود روی کلکتور جریان

می‌باشد. اگر لایه الکتروود به اندازه کافی به کلکتور جریان نچسبد، مقاومت داخلی بالاتری ایجاد می‌شود. بعد از آن می‌توان مونتاژ بدست آمده را به صورت گلوله^۱ (قرص) برش داد. اگر گلوله به اندازه کافی خشک باشد، چندین ساعت طول می‌کشد تا الکترولیت به اندازه کافی منافذ الکتروود و جداساز را اشباع نماید [۲].

۱-۵-۲-۴- ساختار و مونتاژ تک سلول

طراحی، مونتاژ و بسته‌بندی یک سوپرکازن به سرعت و کاربرد موردنظر بستگی دارد و این پارامترها در محصولات تجاری و تجهیزات تحقیقاتی متفاوت هستند. بخش (a) شکل ۱-۸۲ یک تک سلول سوپرکازن سفارشی برای مطالعات پایه را نشان می‌دهد. یک سلول کامل متشکل از یک جفت الکتروود است که توسط یک جداساز نازک، غیررسانا و متخلخل از هم عایق‌بندی شده‌اند. سپس این مونتاژ بین کلکتور جریان الکتروودها تحت فشار ثابت فشرده می‌شود. یک سیستم سلولی Swagelok (بخش (b) شکل ۱-۸۲) غالباً در تحقیقات و برای ارزیابی مواد فعال الکتریکی در یک ساختار سلولی کامل به کار می‌رود.

^۱ pellet



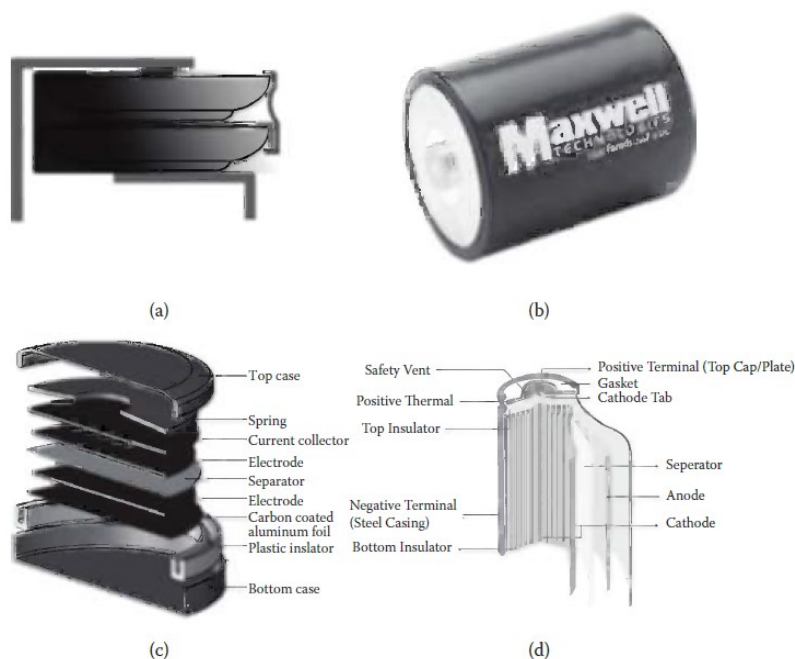
شکل ۱-۸۲: دیاگرام‌های سلول پایه. (a) غلاف چارچوب استیل ضدزنگ ساده. (b) سیستم Swakelog

سوپرخازن‌های تجاری تولید شده اغلب به شکل‌های استوانه‌ای یا دکمه‌ای (سکه‌ای)^۱ استک می‌شوند. هر تولید کننده سیستم‌های بسته‌بندی خاص خود را دارد اما اصول اصلی برای اکثر کاربردهای تجاری یکسان است. انواع استوانه‌ای که به دلیل شکل آنها معمولاً "رولت"^۲ نامیده می‌شوند، نیاز به شکل‌گیری فیلم الکتروود با رول کردن یا اسپری مواد کربنی در دو طرف جداساز دارند. برای اطمینان از عایق بودن الکتریکی لایه‌ها از یکدیگر، از جداسازهای بیرونی استفاده می‌شود. نوع دکمه‌ای، معمولاً توسط شرکت‌هایی که از نقشه‌های ساخت استفاده می‌کنند، ساخته می‌شوند (شکل ۱-۸۳). در مونتاژهای دکمه‌ای، سلول‌ها به طور یکنواخت تحت فشار قرار می‌گیرند تا تماس الکتریکی خوب و درزگیری مناسب به منظور جلوگیری از نشت الکتروولیت ایجاد شود. سلول‌های دکمه‌ای نیز بر اساس ساختار ساده آنها در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی ساخته می‌شوند. بخش b شکل ۱-۸۳ سلول استوانه‌ای ساخته شده توسط شرکت Maxwell را نشان می‌دهد.

در هر دو فرم سلول‌های سوپرخازن می‌توان از الکتروولیت‌های آبی و غیرآبی استفاده نمود. اگر از الکتروولیت غیرآبی استفاده شود، مونتاژ باید در یک محیط بدون رطوبت مانند یک جعبه خشک قرار گیرد. علاوه بر این، به منظور حداقل کردن مقاومت داخلی، باید تماس خوب بین کلکتور جریان و لایه ماده فعال حفظ شود. به منظور جلوگیری از فشار بیشتر از حجم بحرانی الکتروولیت، باید صفحات مذکور را به طور یکنواخت به هم فشرده نمود [۲].

^۱ Coin

^۲ jelly rolls



شکل ۱-۸۳: (a) تصویر یک استک دو دکمه‌ای تولید شده به وسیله بسته‌بندی انقباضی (b) سلول رولی ساخته شده فلزی (c) سلول دکمه‌ای و (d) طراحی‌های سلول رولی برای سوپرکازن‌ها و باتری‌ها

۱-۵-۲-۴-۱- سلول‌های دکمه‌ای

سلول‌های دکمه‌ای برای تجهیزات با ظرفیت کوچک مناسب می‌باشند. پوشش سلول دکمه‌ای از کلاهک‌های با انتهای فلزی رسانا ساخته شده و اتصالات^۱ به گونه‌ای طراحی می‌شود تا تحت فشار زیاد چروکیده یا موج‌دار شود. صفحه بالا در یک لاستیک عایق آب‌گریز یا یک واشر تفلون درزگیری شده قرار دارد که از ورود رطوبت آب به تجهیز و مختل کردن عملکرد جلوگیری نماید. با این حال، نتیجه یک تجهیز نازک با جرم کمی از ماده فعال است. برای ایجاد خازن‌های بزرگ‌تر، استفاده بهتر از حجم سلول و تولید سلول‌های بزرگ‌تر مهم است. سلول‌های رول شده در تجهیزات خازنی بزرگ‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرند که ماده الکتروود را می‌توان به ورق‌های بلند سنتز نمود و به صورت مارپیچی در داخل رول پیچید. یک فشرده‌سازی سطح بالا برای تماس خوب با پشتیبان آلومینیوم لازم است. با این وجود، مهم است که الکتروولیت به سطحی نرسد که دسترسی یون را محدود کند.

اگر الکتروولیت خیلی کمی در جداساز خیس وجود داشته باشد، اشباع یون رخ می‌دهد و عملکرد از بین می‌رود. حضور یک کلکتور آلومینیومی امکان رسانایی قوی را فراهم می‌کند. زبانه‌های کنتاکت خارجی در طول فرایند نورد (رول کردن) بر روی فویل کلکتور لحیم می‌شوند. سلول‌های رول شده، نورد و فشرده‌سازی یکنواخت را در مقیاس بزرگ فراهم

^۱ Fitting

می‌کنند. با این حال، آنها بهینه‌سازی فضای ضعیف را نشان می‌دهند و طبیعت ضخیم سلول موجب می‌شود که طراحی گرماگیر و خنک کننده کارآمد برای آن دشوار باشد.

۱-۵-۲-۴-۲- سلول‌های استوانه‌ای^۱

جهت ساخت سلول‌های استوانه‌ای، یک رول مشابه آنچه که در باتری‌های لیتیوم یونی وجود دارد، پیچیده می‌شود تا نمونه منشوری شکل را به صورت کامل پوشش دهد. رول در یک پوشش فلزی رسانای مناسب قرار می‌گیرد که دارای یک درزگیر پلاستیکی یا تفلون است که قوطی بیرونی و کنتاکت^۲ دکمه بالا را از هم جدا می‌کند. میله فلزی استوانه‌ای که دور آن فیلم پیچیده می‌شود، کنتاکت داخلی می‌شود. کنتاکت‌ها با لحیم محکم می‌شوند و سپس الکترولیت به داخل سلول تزریق می‌شود و پس از آن یک درزگیری پلیمر انجام می‌گیرد. قسمت بالای محفظه (غلاف) مجهز به یک دریچه، لایه درزگیر و صفحه کنتاکت بالا است. برای درزگیری تجهیز، قسمت بالای قوطی به صورت مکانیکی موجدار می‌شود و پوشش فلزی بیرونی به صورت کنتاکت دیگر عمل می‌نماید و پایداری مکانیکی و مقاومت در برابر قطع را ایجاد می‌کند. به منظور جلوگیری از دشارژ و اطمینان از ایمنی، باید یک درزگیر یا عایق خارجی برای الکتروود به صورت یک پوشش محکم یا بسته‌بندی انقباضی به کار گرفته شود و با تهیه آن فرایند ساخت تمام شود. در صورت استفاده از فلز سخت که نگرانی از لحاظ تولید گاز وجود دارد، باید یک دریچه ایمنی یک‌طرفه در تجهیز قرار گیرد. دریچه ایمنی از ورود رطوبت جلوگیری می‌کند اما اگر خازن وارد رژیمی شود که فشار و گرما موجب تولید گاز شوند، گاز را آزاد می‌کند. یکی دیگر از نگرانی‌های مونتاژ در تجهیزات تجاری با الکترولیت آلی، آلودگی از طریق نفوذ رطوبت آب به داخل الکترولیت است. سلول‌های ساخته شده با الکترولیت‌های آلی برای جلوگیری از تخریب الکترولیت‌ها باید تحت خلاء، مونتاژ شوند [۲].

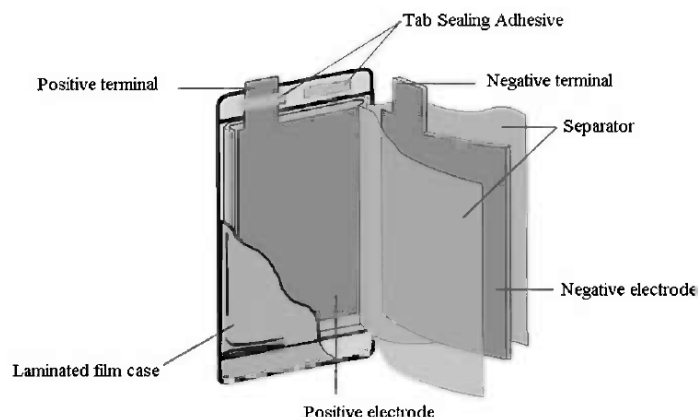
۱-۵-۲-۴-۳- سلول‌های کیسه‌ای^۳

سلول‌های کیسه‌ای (شکل ۱-۸۴) اولین بار به عنوان جایگزینی برای بسته‌بندی و درزگیری بی‌منفذ باتری‌های الکترولیت جامد ارائه شدند. این فرایند همچنین برای سوپرکازن‌ها با استفاده از الکترولیت‌های آلی قابل استفاده است. در یک سلول کیسه‌ای به راحتی می‌توان الکتروودها را در طرح‌های سلولی استک کرد یا رول‌های منشوری شکل مارپیچ را پیچید. برای تکمیل طرح، زبانه‌های کنتاکت لحیم شده در تماس با لایه‌های مناسب فیلم قرار می‌گیرند. یک رول منشوری شکل بین لایه‌های مواد درزگیر پلیمری قرار گرفته است که به یکدیگر لمینت شده‌اند. حاصل تشکیل کیف پلیمری مناسب در اطراف سلول است.

^۱ Cylindrical Cells

^۲ Contact

^۳ Pouch Cells



شکل ۱-۸۴: طراحی سلول کیسه‌ای برای باتری لیتیوم پلیمری با الکترولیت جامد [۲]

در سلول‌های کیسه‌ای سادگی طراحی نیاز به بسیاری از اجزاء سلول‌های نورد را برطرف می‌سازد و فقط به زبانه‌های فلزی، رول الکتروود و درزگیر لمینت نیاز است. طرح سلول کیسه‌ای ذاتا دارای وزن کم است زیرا به اجزاء کمتری نیاز دارد و پوشش فلزی، چگالی عملکرد کلی بسته را بهبود می‌بخشد. این سلول‌ها همچنین می‌توانند بسیار نازک ساخته شوند و از فضا استفاده بهینه نمایند. در نتیجه وقتی که مقیاس اندازه ماژول باشد، عملکرد حجمی نسبت به سلول‌های رول شده استوانه‌ای بهبود می‌یابد. نمای مستطیل شکل نازک تضمین می‌کند که ماژول‌های سلول می‌توانند استک‌های محکم و با اتصالات بسیار کوتاه باشند. این ESR را کم و عملکرد توان را نسبت به سایر طرح‌های رول شده سایز کوچک، بهبود می‌بخشد (شکل ۱-۸۵). سلول‌های انعطاف‌پذیری که به صورت منشوری پیچیده شده، نمی‌توانند به اندازه بزرگ یا ظرفیت کل زیاد سلول‌های رول شده استوانه‌ای برسند.



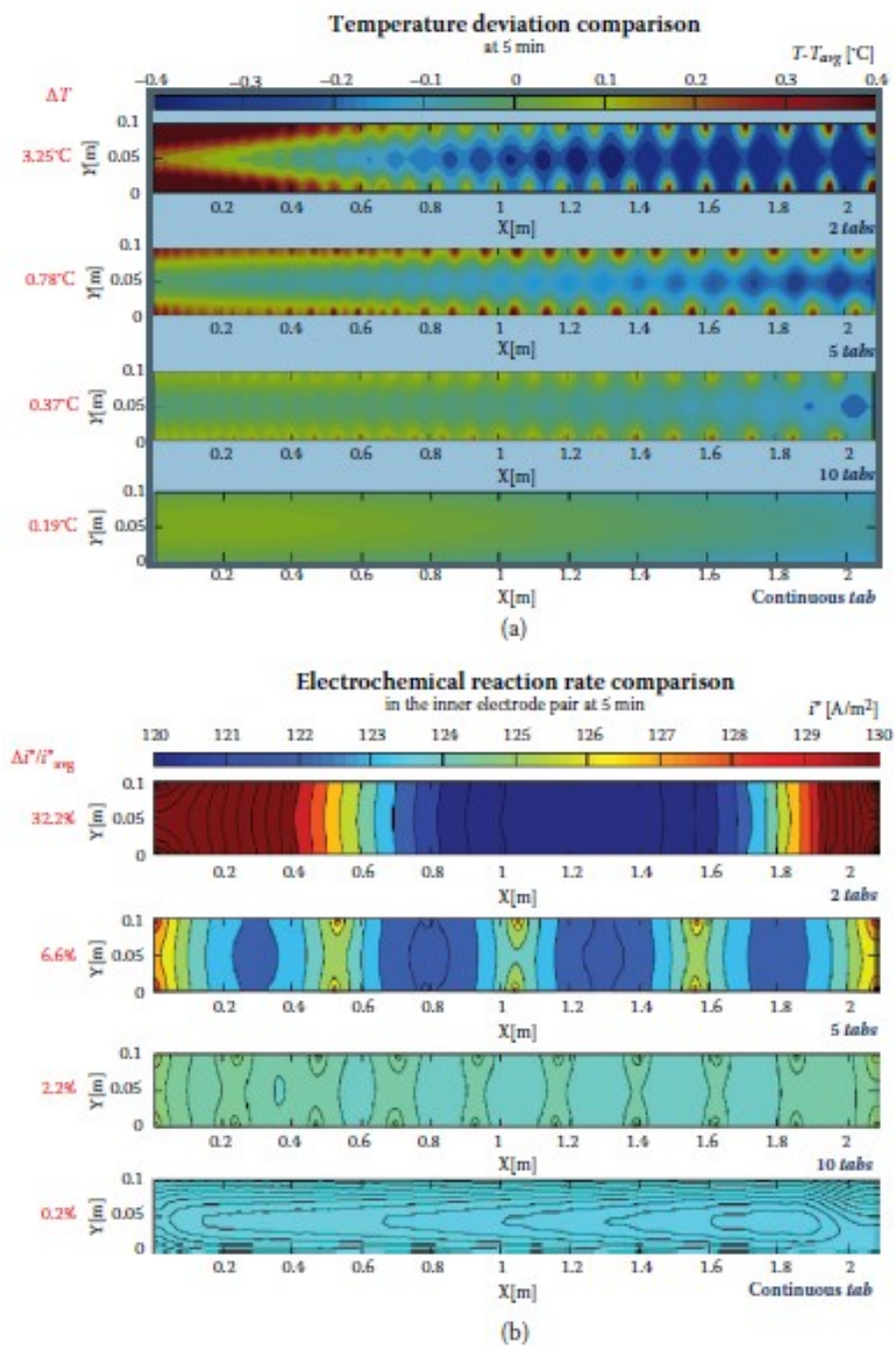
شکل ۱-۸۵: سلول کیسه‌ای (CAP-XX © EC) ساخته شده از کربن فعال و الکترولیت آلی. (a) تک سلول ۲/۵ ولت. (b) دو سلول استک با اتصالات کوتاه برای فراهم نمودن ۵ ولت

۱-۵-۲-۵- ملاحظات مربوط به سطح کنتاکت و موقعیت‌یابی

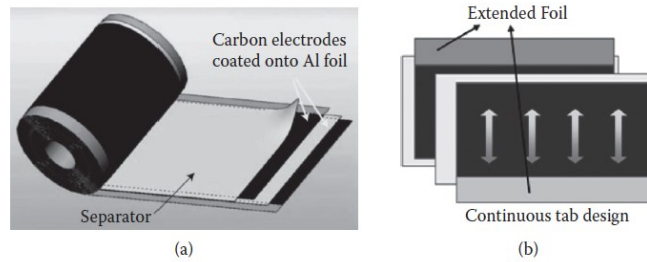
فضای تماس یک زبانه کنتاکت لحیم شده یا پوشش بیرونی در مقایسه با طول‌های بلند فیلم‌ها در طرح‌های رول استوانه‌ای، کیسه‌ای و منشوری بسیار کوچک است. ماده کربن فعال در الکتروود خازن دولایه الکترواستاتیک به اندازه

کافی رسانا نیست که از مقاومت زیاد انتقال الکترونی جلوگیری نماید. منطقی است که حتی مقاومت کم ورق فلزات بسیار رسانا مانند فویل‌های آلومینیومی و استیل می‌تواند عملکرد طول‌های زیاد در محدوده متر (مانند طول‌های موجود در یک سلول پیچیده) را به میزان قابل توجهی کاهش دهد. از آنجایی که مقاومت ورق‌ها هنگامی که فویل‌های فلزی به منظور کاهش وزن تجهیز تا حد ممکن نازک انتخاب می‌شوند، افزایش می‌یابد این وضعیت می‌تواند تشدید شود. هنگامی که یک زبانه کنتاکت یا پوشش لایه بیرونی برای فیلم پیچیده شده در نظر گرفته می‌شود، فاصله برای رسانایی چندین برابر بیشتر از عرض فیلم است. اگر هدف کاهش تلفات سیستم یک سلول بزرگ باشد، روش تماس برای سلول‌های پیچیده شده بسیار مهم است.

همان‌طور که در شکل ۱-۸۶ نشان داده شده است، تغییر در میزان واکنش ناشی از جمع‌آوری جریان ناکافی می‌تواند منجر به مصرف بیشتر الکتروود باتری در نزدیکی زبانه‌ها شود. اگر تجهیز دارای زبانه‌های تماسی کافی نباشد، تغییر دما در داخل تجهیز نقاط داغ را ایجاد می‌کند که بر عمر چرخه، راندمان و مشخصات عملکردی تاثیر منفی دارد. نقاط داغ و مشکلات استفاده از الکتروود در سوپرکازنهایی که در چگالی توان به مراتب بیشتر از باتری‌ها کار می‌کنند، تشدید می‌شود. استفاده از طرح زبانه‌های پیوسته به وسیله جبران مواد الکتروود برای ایجاد یک زبانه پوشش انتهایی منفرد می‌تواند عملکرد تجهیز را بهبود بخشد. یک نکته منفی در طراحی زبانه پیوسته، از بین رفتن حجم مواد فعال برای تطبیق هم‌پوشانی الکتروود است. همچنین، طراحی زبانه پیوسته در هنگام استفاده از صفحات انتهایی به منظور جلوگیری از اتصال کوتاه الکتروودها نیاز به مراقبت دارد [۲].



شکل ۱-۸۶: (a) دما و (b) پروفیل‌های استفاده از الکترود در سطح یک الکترود باتری برای افزایش تعداد زبانه‌های لحیم شده در داخل رول سلول پیچیده شده



شکل ۱-۸۷: شماتیک (a) سلول رول شده خازنی (b) طرح زبانه پیوسته اعمال شده در برخی از باتری‌ها و سوپرکازن‌ها

۱-۵-۳- ساختار و نحوه ساخت استک سوپرکازن

۱-۵-۳-۱- استک نمودن سلول‌ها برای شکل گرفتن ماژول‌ها

تعدادی از سوپرکازن‌های یکسان را می‌توان به صورت سری استک کرد تا یک استک سوپرکازنی تشکیل شود که ولتاژ آن مجموع ولتاژهای تک سلول‌های سوپرکازنی جداگانه است. در این روش می‌توان به ولتاژ بالای موردنظر دست یافت. اگر بار یا ظرفیت بیشتر مدنظر است، می‌توان تعدادی از سوپرکازن‌های یکسان را به صورت موازی قرار داد تا یک استک سوپرکازنی موازی شکل بگیرد. ترکیبی از استک‌های سری و موازی می‌تواند یک ظرفیت کلی در یک ولتاژ عملیاتی موردنظر ایجاد نماید.

بیشتر استک‌های سوپرکازن‌ها برای صنعت حمل و نقل ساخته شده‌اند و برای تامین ولتاژها، دماها و نیازهای توان سیستم موردنظر، روی کاربردهای بار و جریان زیاد متمرکز شده‌اند. در طراحی و ساخت استک‌ها و بانک‌های سوپرکازن‌ها باید مواد مورد استفاده در الکترودهای خازن، درزگیرها و پوشش‌ها مورد توجه قرار گیرد و یک سیستم متعادل کننده ولتاژ در آن قرار گیرد تا از تخریب سلول و از بین رفتن عملکرد آن جلوگیری نماید. به طور کلی، یک استک طراحی شده باید الزامات توان و انرژی موردنیاز یک کاربرد را فراهم نماید. به طور کلی دو نوع استک وجود دارد:

(۱) استک سری که در آن کلیه سلول‌های تک به صورت سری به هم متصل شده‌اند.

(۲) استک موازی که در آن همه سلول‌های تک به صورت موازی به هم وصل می‌شوند.

در طراحی و ساخت استک، هدف کاربرد باید به خوبی مشخص شود. با توجه به الزامات هدف کاربرد مواد، حجم، اندازه استک، شکل و حالت بسته‌بندی را می‌توان انتخاب، طراحی و تولید نمود. در هر صورت، به حداقل رساندن وزن و حجم استک همراه با بهبود چگالی توان و انرژی و کاهش هزینه‌ها اهمیت دارد.

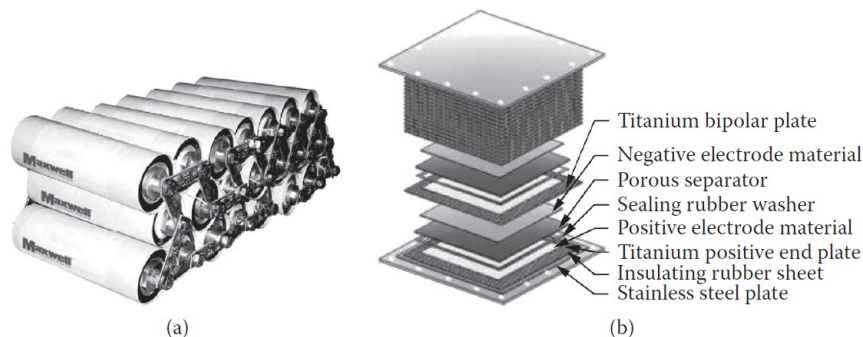
از لحاظ ساخت و بسته‌بندی، استک سری عملی‌تر از استک موازی است. در استک سری، سلول‌های تک بسته‌بندی شده از طریق میله‌های فلزی خارجی یا لحیم‌کاری سلول‌ها روی برد PCB، به صورت سری در یک استک چندبخشی قرار می‌گیرند. از طرفی، می‌توان رولت‌های بدون پوشش را برای کاهش فضای بدون استفاده و وزن بسته‌بندی و افزایش نزدیکی کنتاکت‌ها درون ماژول، تقسیم نمود. با این حال، هنگامی که طرح‌های ماژول اندازه‌گیری می‌شوند، ترکیبی از

مقاومت درون ذره‌های الکتروود و تماس بین سلولی مزاحم موجب ایجاد مقاومت بسته زیاد شود. مقاومت‌ها در مقیاس بزرگ می‌توانند اثرات زیادی بر عملکرد انرژی داشته باشند. ولتاژ بسته اغلب با ایجاد کنتاکت‌های جانبی خارجی که بر مقاومت‌ها نیز تاثیرگذارند، تنظیم می‌شود. در طول استفاده، سلول‌های به هم پیوسته شروع به توزیع غیریکنواخت بار می‌کنند. این توزیع بار می‌تواند با استفاده از اجزاء متعادل کننده فعال و غیر فعال کاهش یابد [۲].

۱-۵-۳-۲- طرح دوقطبی سوپرکازن‌ها

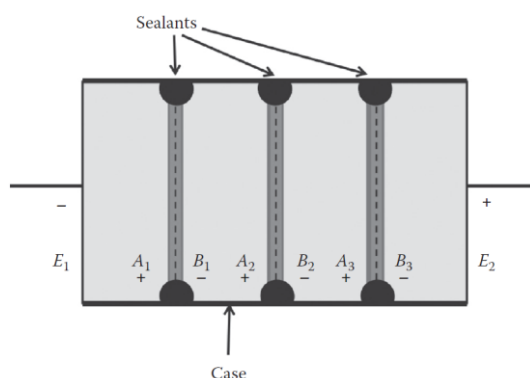
استفاده از الکتروودهای دوقطبی برای تشکیل یک استک در شکل ۱-۸۸ نشان داده شده است. آرایش دوقطبی می‌تواند به طور موثری حجم استک را حداقل کند و همچنین نیازی به استفاده از مواد اضافی و اتصالات خارجی نیست. علاوه بر این، اتصال سطح نزدیک می‌تواند در غلبه بر مقاومت‌های ماکروسکوپی ناشی از لحیم اتصالات، اتصالات بلند و زبانه‌ها که تنها با بخشی از فویل کلکتور در تماس هستند، کمک کند. کاهش مواد بسته‌بندی (وزن شبکه) برای یک ماژول موجب بهبود عملکرد سلول می‌شود.

الکتروودهای دوقطبی معمولاً در کاربردهای سلول‌های سوختی، باتری و سوپرکازن استفاده می‌شوند. ساخت الکتروودهای دوقطبی نیاز به استفاده از یک کاغذ بسیار رسانا یا بستر صفحه (مانند تیتانیوم، کاغذ فیبر کربن و غیره) دارد. در طول آماده‌سازی الکتروود، یک سمت ورق الکتروود دوقطبی رسانا با فشردن یک فیلم الکتروود از قبل آماده شده یا ترسیب روی لایه فعال، به لایه فعال الکتریکی وصل می‌شود. سمت دیگر این ورق توسط لایه الکتروود دیگر متصل می‌شود. در استک، یک سمت الکتروود دوقطبی به عنوان آند یک سلول و سمت دیگر آن به عنوان کاتد سلول مجاور عمل می‌کند (بخش b شکل ۱-۸۸). به منظور جلوگیری از اتصال کوتاه، بسیار مهم است که هیچ رسانایی یونی از طریق صفحه دوقطبی امکان‌پذیر نباشد. یک واشر، درزگیر یا ماده متخلخل غیررسانا بین هر صفحه دو قطبی قرار داده می‌شود تا به صورت جداساز عمل کند و از اتصال کوتاه سلول‌ها جلوگیری نماید. فشار خارجی بر روی پوشش بیرونی سلول به منظور بهبود کنتاکت مواد و کاهش مقاومت اعمال می‌شود.



شکل ۱-۸۸: (a) ساختار استک سری مقیاس بزرگ از تک سلول‌های سوپرکازن. (b) استک متصل از چند سلول دوقطبی با پوشش مربوطه.

شکل ۱-۸۹ توالی سری صفحات دوقطبی را نشان می‌دهد. هر صفحه دارای ظرفیت دولایه در هر دو سطح است. با این حال، هر سمت یک قطب مخالف محلول الکترولیت را حفظ می‌کند. فضای بین هر صفحه دوقطبی با یک الکترولیت به شکل مایع یا پلیمر جامد هیدراته پر شده است. از صفحه جمع‌کننده جریان E_1 تا اولین سمت صفحه دوقطبی A_1 افت ولتاژ رخ می‌دهد که نشان‌دهنده ولتاژ اولین سلول در استک سه سلولی است.



شکل ۱-۸۹: شماتیک طراحی یک سلول الکتروود دوقطبی نمونه. A_1 ، A_2 و A_3 الکترودهای مثبت سوپرکازن و B_1 ، B_2 و B_3 الکترودهای منفی سوپرکازن هستند [۲].

به دنبال توالی ایجاد شده، در A_1 در تماس مستقیم با الکتروود B_1 است، به صورتی که هر دو آنها با یک الکتروود دوقطبی نشان داده می‌شوند. در نتیجه، برای n الکتروود دو قطبی، استک شامل $n+1$ سلول سری است. کلکتورهای جریان در هر دو انتهای استک با علامت E_1 و E_2 در انتقال چگالی توان یک استک، مهم می‌باشند و بنابراین نیاز به رسانایی ذاتی عالی و تماس مناسب با مواد فعال دارند.

فلز صفحات انتهایی معمولاً به صورت کلکتورهای جریان استفاده می‌شوند، زیرا آنها دارای خواص مکانیکی هستند که پایداری ساختاری استک را حفظ می‌کنند و وسیله‌ای برای اتصال سرب‌های خارجی، فراهم می‌کنند. با این وجود، برای افزایش سطح تماس دو ماده و کاهش مقاومت سری باید سطح کلکتور جریان عمل‌آوری^۱ شود. معمولاً، از اسید یا سونش آند برای عمل‌آوری سطح کلکتور استفاده می‌شود.

همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، آرایش‌های استک الکتروود دو قطبی دارای راندمان حجمی هستند. متأسفانه، یک اشکال آرایش الکتروود دو قطبی این است که انتشار گرمای ناشی از RI^2 داخلی در استک، سخت‌تر از گرمای تولید شده اتصالات خارجی است. اگر این گرما به درستی و به صورت موثر مدیریت نشود، گرم شدن بیش از حد منجر به تخریب سلول می‌گردد. علاوه بر این، مساحت سطح خنک‌کننده در استک دوقطبی کم است، بدین ترتیب جای دادن خنک‌کننده غیرفعال بدون خاصیت هدایت حرارتی بالا دشوار است. این نگرانی در بسته‌های سوپرکازن در مقیاس بزرگ‌تر بیشتر است. بنابراین، یک سیستم خنک‌کننده اضافی مورد نیاز است، اما موجب تلفات توان استک می‌شود. علاوه بر

^۱ Treat

این، برای یک استک مبتنی بر الکتروود دوقطبی، درزگیری مناسب استک برای جلوگیری از هر نوع نشت الکتروولیت که منجر به جریان‌های ناشی نامطلوب و دشارژ خودی می‌شود، بسیار مهم است [۲].

۱-۵-۴- متعادل کننده ولتاژ سلول

در یک استک که دارای تعدادی تک سلول است، این غیرممکن است که هنگام کار با یک بار، همه سلول‌ها ولتاژهای یکسان داشته باشند. برخی از سلول‌ها ولتاژهای بالا و برخی دیگر ولتاژهای پایینی دارند و این موجب ایجاد یک استک نامتعادل و راندمان پایین می‌گردد. به طور کلی، ولتاژ کم سلول در اثر مقاومت داخلی بالا و ولتاژ بالا به دلیل ظرفیت خازنی کم ایجاد می‌شوند. برای یک استک، آسیب ناشی از ولتاژ بالای سلول شدیدتر از آسیب ناشی از ولتاژ کم سلول است، زیرا می‌تواند منجر به تولید گاز و قطع استک شود.

اگر همه سلول‌های یک استک سری باشند، دارای جریان مساوی هستند. ولتاژ سلول به ظرفیت و جریان شارژ بستگی دارد، بنابراین استفاده از یک تک سلول با ظرفیت خازنی کوچکتر منجر به یک ولتاژ بالاتر در سراسر سلول خواهد شد. یک سلول با ظرفیت خازنی بزرگتر از مقدار متوسط، ولتاژ کمتری دارد. این مساله در هنگام شارژ استک حتی بدتر می‌شود، زیرا ولتاژ توزیع شده در یک استک در ابتدا به ظرفیت خازنی وابسته است. سلول‌های دارای ظرفیت خازنی کمتر، ولتاژهای بالاتر از محدوده نامی تک سلول را در استک متحمل می‌شوند و این منجر به پیری و افت عملکرد می‌گردد. ظرفیت‌های نابرابر سلول‌ها می‌تواند ناشی از چندین فاکتور جداگانه از واریانس‌های تولید مانند پیری سلول و گرادیان دما باشد.

در طراحی استک، متعادل بودن ولتاژ برای جلوگیری از توزیع نابرابر ولتاژ مهم است. این امر مستلزم سازگاری در ساخت تک سلول‌هاست تا هر سلول از ظرفیت و مقاومت داخلی یکسانی برخوردار باشد یا این که ظرفیت خازنی و مقاومت تا حد ممکن نزدیک شوند. مشکل مهندسی این است که جرم و نحوه ساخت هر سلول باید یکسان باشد. برای تعادل بیشتر توزیع ولتاژ و جلوگیری از اثرات مضر، دو نوع روش برابر کننده ولتاژ شامل متعادل کردن (بالانس) غیرفعال و متعادل کردن (بالانس) فعال توسعه داده شده‌اند.

۱-۵-۴-۱- بالانس غیرفعال

بالانس غیرفعال به دو گروه (۱) بالانس مقاومتی و (۲) بالانس زبری تقسیم می‌شوند.

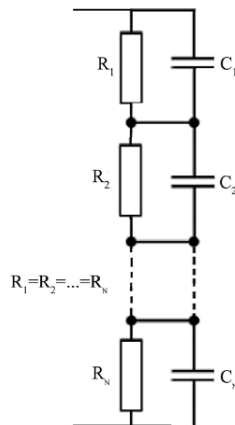
۱-۵-۴-۱-۱- بالانس مقاومتی

بالانس مقاومتی یک روش ساده برای کنترل بارهای برابر در سراسر استک است. این کار را می‌توان با تنظیم ولتاژ هر سلول با استفاده از یک مقاومت فرعی^۱ که به صورت موازی با هر سلول واحد قرار گرفته، انجام داد (شکل ۱-۹۰). مقاومت

^۱ Bypass

موازی جریان متناسب با ولتاژ را ایجاد می‌کند و هنگامی که ولتاژ سلول بالاتر از ولتاژ تعادل باشد، سلول را دشارژ می‌کند. عیب چنین روشی این است که انرژی حاصل از شارژ مازاد به صورت انرژی حرارتی از طریق مقاومت‌ها تلف شده و به هدر می‌رود. علاوه بر این، ولتاژهای هر سلول به طور دقیق تنظیم نمی‌شوند و شارژ کل استک کارایی کمتری دارد. در این روش، هر تک سلول به صورت جداگانه شارژ می‌شود. پس از این که سلول اول C_1 به طور کامل شارژ شد، جریان شارژ خازن C_2 باید از اولین مقاومت موازی R_1 عبور کند. این فرایند در کل سیستم ادامه می‌یابد، در نتیجه یک فرایند شارژ طولانی با نسبت خیلی کم از انرژی ذخیره شده در مقایسه با انرژی مورد نیاز، ایجاد می‌شود.

به عنوان مثال، پژوهشگران در مرجع [۵۹] یک استک را که شامل چهار سوپرکازن ۸۰۰ فارادی و یک خازن ۱۰۰۰ فارادی (متصل به صورت سری) را تا ۱۲/۵ ولت شارژ نمودند. در استک از ۵ مقاومت موازی ۰/۱ اهم برای بای‌پس هر سلول به منظور تعادل ولتاژ استفاده شد. مشخص شد که برای شارژ یک ولتاژ مساوی در کل استک، ۴۰۰ ثانیه زمان لازم است. علاوه بر این، کل انرژی مورد نیاز برای شارژ پشته حدود ۱۲۰ کیلوژول بود، اما در عمل تنها در حدود ۱۵ کیلوژول انرژی ذخیره شد. بنابراین بازده شارژ ۱۲/۵٪ بود. این مثال نشان می‌دهد که روش‌های متعادل کننده کارآمدتر لازم است.



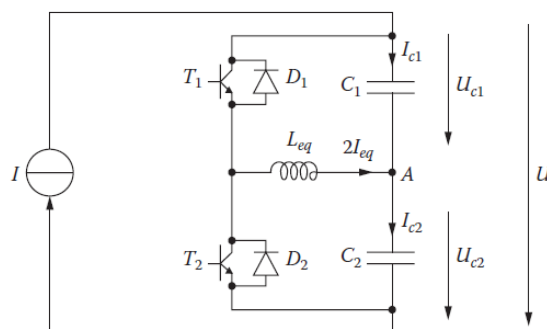
شکل ۱-۹۰: مدار روش متعادل کننده مقاومتی برای استک‌های سوپرکازنی

۱-۵-۴-۱-۲- بالانس زنی

در این روش از دیوده‌های زنر به جای مقاومت‌ها به عنوان عناصر بای‌پس استفاده می‌کند تا ولتاژ آستانه برای هر خازن برابر با پتانسیل آستانه دیودها شود. جریان از یک خازن متصل عبور می‌کند و می‌تواند با دستیابی به یک پتانسیل تعریف شده به طور موثری محدود شود. این روش منجر به راندمان انرژی بالا به میزان ۹۲٪ می‌شود. به عنوان مثال، اگر ۱۶/۳ کیلوژول برای شارژ یک استک استفاده می‌شود، ۱۵ کیلوژول در آن ذخیره می‌گردد. دیوده‌های زنر همچنین می‌توانند توان بیشتر از ولتاژ آستانه محلی را از بین ببرند [۲].

۱-۵-۴-۲- بالانس فعال

همان‌طور که در بخش قبل ذکر شد، روش بالانس غیر فعال از عناصر موازی (مقاومت و دیود) برای اتلاف انرژی به منظور تنظیم ولتاژهای سلول استفاده می‌کنند. مدارهای بدست آمده عمدتاً برای کاربردهایی که به توان کم یا نرخ جریان شارژ و دشارژ کم نیاز دارند، مناسب هستند. نرخ‌های شارژ و دشارژ زیاد در زمان کوتاه به حداقل تلفات بهره‌وری برای بهینه‌سازی عملکرد نیاز دارند. برای دستیابی به این هدف، برخی از روش‌های بالانس فعال ایجاد شده است. شکل ۱-۹۱ یک طرح مدار متعادل کننده فعال را نشان می‌دهد. در شکل (۱-۹۳) ترانزیستورهای باک-بوست یا دیودها می‌توانند یک جریان برابر I_{eq} را برای شارژ فراهم کنند. جهت و بزرگی جریان‌های برابر به ولتاژ محلی در سراسر تک سلول بستگی دارد. به عنوان مثال، اگر یک ولتاژ محلی بیش از ولتاژ محدود کننده باشد، می‌توان جریان معکوس را تا زمانی که ولتاژ متعادل شود، اعمال نمود. این روند به طور فعال در کل استک ادامه می‌یابد تا ولتاژهای برابر برقرار شوند. با استفاده از این مدار متعادل کننده، راندمان انرژی به ۹۷٪ می‌رسد [۲].



شکل ۱-۹۱: مدار بالانس فعال برای استک با استفاده از کانورتورهای باک-بوست بهینه شده برای تنظیم ولتاژ در هر سلول

۱-۵-۵-۵- پیری سلول و کاهش (افت) ولتاژ

زمانی که سوپرکازن در حالت دشارژ نگهداری می‌شود دارای ماندگاری نامحدود است، اما پیری رخ می‌دهد و به طور معمول ظرفیت را کاهش و مقاومت را افزایش می‌دهد. عمر مشخص شده توسط استانداردهای صنعتی برابر با کاهش ۲۰٪ در ظرفیت و یا افزایش ۲۰٪ در مقاومت است. عمر سوپرکازن‌ها به طور ناگهانی پایان نمی‌یابد، بلکه، عملکرد آنها به طور مداوم در طول عمرشان کاهش می‌یابد. پایان عمر یک سوپرکازن به این معناست که عملکرد آن نیازهای کاربردها را فراهم نمی‌کند.

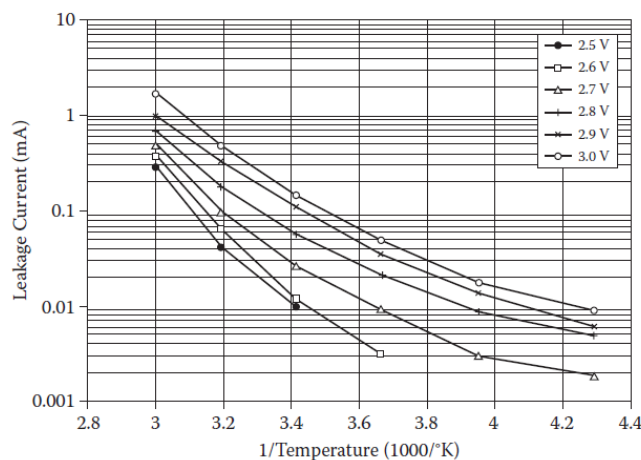
تعداد زیادی از مواد کربن در سال‌های اخیر با هدف بهبود عملکرد مواد الکتروکود سوپرکازن‌ها توسعه یافته‌اند. در بین انواع مواد کربن، مواد کربنی فعال به دلیل کم هزینه بودن و عمر خوب چرخه، انتخاب اصلی برای تولید الکتروکود هستند. با این حال، افت عملکرد پس از استفاده طولانی با الکترولیت‌های آلی به ویژه در دماهای بالا و ولتاژ شارژ و دشارژ بیش

از حد مشاهده می‌شود. این عوامل به عنوان اصلی‌ترین عوامل بروز رفتارهای زیان‌بار ناشی از پیری سلول شناخته می‌شوند.

پیری سلول یا استک با کاهش عملکرد کلی آن به دلیل کاهش ظرفیت، نرخ شارژ و دشارژ کندتر و افزایش مقاومت سری نشان داده می‌شود. علاوه بر این، این علائم می‌توانند با پدیده‌های ماکروسکوپی همچون، جدا شدن مواد الکتروود از کلکتور فلزی به دلیل برآمدگی الکتروود، تولید گاز و از بین رفتن عناصر شرکت‌کننده در واکنش‌های فارادیک همراه باشند.

رفتار معمولی تخریب سوپرکازن‌ها به صورت کاهش نمایی است. افت ولتاژ در منابع توان یا ذخیره‌سازهای انرژی ناشی از اثرات پیری است. بیشترین اثر تخریب مربوطه به مقاومت داخلی تجهیز است، زیرا این یک نشانه مستقیم پیری است. افت ولتاژ یک سلول یا استک نیز می‌تواند با دشارژ خودی نشان داده شود، اما به عنوان افت ولتاژ ناشی از پیری سلول تلقی نمی‌شوند. ولتاژها و دماهای شارژ بالاتر از حد مجاز سلول به عنوان عوامل پیری غالب شناخته می‌شوند که به طور کلی در حین عملکرد مشاهده می‌شوند. افزایش در هر یک از این عوامل می‌تواند به صورت نمایی، واکنش‌های الکتروشیمیایی مرتبط با پیری سلول را تسریع کند. به عنوان مثال، افزایش 10 K بالاتر از دمای نامی یا افزایش 100 mV بالاتر از ولتاژ نامی سلول، نرخ پیری سلول را دو برابر می‌کند [۶۰].

شکل ۱-۹۲ نمودارهای آرنیوس^۱ جریان نشتی لگاریتمی را در محدوده دماهای 40 تا 60 درجه سانتیگراد در محدوده ولتاژی $2/5$ تا $3/0$ ولت به منظور تعیین میزان انرژی جهت فعال‌سازی فرایند تخریب را نشان می‌دهد (در ابتدا به مدت 100 ساعت در 60 درجه سانتیگراد در هر ولتاژ نگهداری شده، سپس درجه حرارت به صورت پله‌های 20 درجه‌ای کاهش یافته و پس از 10 ساعت شرایط ثابت، اندازه‌گیری انجام شده است). مشاهده می‌شود که افزایش $0/1$ ولت از حداکثر ولتاژ کاری یا افزایش دمای 10 K ، می‌تواند فاکتور پیری را به ترتیب $1/5$ تا 2 و $1/7$ تا $2/5$ برابر افزایش دهد.



^۱ Arrhenius plots

شکل ۱-۹۲: نمودارهای آرنیوس جریان‌های نشتی اندازه‌گیری شده خازن دولایه الکترواستاتیک در محدوده ولتاژ.

تغییر در خصوصیات شیمیایی مواد مورد استفاده در سوپرکازن‌ها تا حد زیادی پیری و افت ولتاژ، به ویژه با افزایش دما یا ولتاژ را به همراه دارد. به عنوان مثال، برخی از فعالیت‌های شیمیایی نامطلوب مانند تجزیه الکتروود و الکترولیت با افزایش دما و یا افزایش ولتاژ قابل افزایش است و می‌تواند موجب افزایش مقاومت سلول گردد.

علاوه بر آنچه که گفته شد، گروه‌های عاملی سطح فلزی و اکسیژن موجود بر روی کربن فعال نیز با شرکت در واکنش‌های تجزیه الکترولیت تا حدودی مسئول تخریب عملکرد هستند که در نهایت موجب کاهش منافذ میکرو الکتروود می‌شوند. به عنوان مثال در حضور آب آمیخته با اکسیژن، ممکن است تجزیه آنیون BF_4^- به یون‌های $BF_xO_y^-$ رخ دهد. فرآورده‌های جامد حاصل از تجزیه ردوکس الکترولیت می‌توانند منافذ موجود در ذرات کربن را مسدود کنند و موجب از بین رفتن ظرفیت شوند. فرآورده‌های تجزیه همچنین منافذ موجود در جداساز سلول را مسدود می‌کنند و موجب افزایش مقاومت الکترولیت می‌گردند. ناخالصی آب در الکترولیت‌های آلی تا حدودی مسئول تاثیرات ماکروسکوپی و محو شدن^۱ (از بین رفتن) ظرفیت خازنی در دوره پیری سلول است. علاوه بر این، تعامل گروه‌های عاملی الکتروود با الکترولیت آلی $TEABF_4$ در استونیتریل نیز موجب محو شدن ظرفیت خازنی و افزایش مقاومت می‌شود.

به طور کلی، الکتروود مثبت (آند) مستعد از بین رفتن سطح می‌باشد. مطالعات پیری نشان می‌دهد که فلوراید می‌تواند با پشتیبان کربن آندی پیوند کووالانسی تشکیل دهد. انواع نیتروژن شامل بخش‌های پیریدین (-C=N-C-) و آمین (-C-NH₂) می‌توانند با ساختار گرافیتی آند پیوند کووالانسی تشکیل دهند، پلیمریزاسیون حلال استونیتریل را تسهیل کرده و موجب پیری آند شوند.

به منظور انجام مطالعات پیری، یک ولتاژ عملکردی بالاتر از مقدار نامی ۲/۵ تا ۲/۷ ولت با استفاده از نمک‌های آمونیوم نوع چهارم^۲ در کربنات پروپیلن (PC) یا استونیتریل استفاده شده است. محصولات تخریب گازی ناشی از ولتاژ بالا (۲/۶ تا ۴ ولت) در هر دو الکتروود شامل CO، CO₂، اتیل، پروپین و H₂ است که منجر به افزایش فشار و تلفات در یون الکترولیت و پیوستگی^۳ الکتروود می‌شوند. تولید CO₂ در ولتاژ نامی (۲/۵ ولت) و حد مجاز دما (۷۰ درجه سانتیگراد) ناشی از واکنش استونیتریل و آب است.

سینتیک الکتروود و اثرات آن بر عملکرد سوپرکازن‌ها نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. در نرخ سینتیک بسیار کم، از دست دادن ظرفیت همراه با افزایش مقاومت سری می‌باشد و منجر به پیری شود. این پیری هم در دماهای بالا و هم در ولتاژهای بالا تسریع می‌شود.

^۱ Capacitance Fading

^۲ Quaternary Ammonium Salt

^۳ Cohesion

درک مکانیسم‌های پیری سلول‌های سوپرکازنها در توسعه استراتژی‌های کاهش اثرات مخرب به منظور بهبود طول عمر تجهیز، مهم است. علاوه براین، دانش پیری سلول می‌تواند راه‌هایی را برای افزایش دما یا شرایط شارژ که در حال حاضر موجب محدودیت استفاده از سوپرکازنها می‌شوند، پیدا کند [۲].

۱-۵-۶- دشارژ خودی

پدیده دشارژ خودی در سوپرکازنها متداول است، اما منشاء آن به خوبی درک نشده است. دشارژ خودی می‌تواند عملکرد را از نظر چگالی انرژی و توان کاهش دهد. به عنوان مثال، از دست رفتن ولتاژ مدار باز یک سوپرکازن در طی زمان پس از شارژ، معمولاً نشان دهنده دشارژ خودی است. حتی هنگام عملکرد در حالت بار، دشارژ خودی سریع می‌تواند موجب تلفات توان قابل توجهی شود. فاکتورهای مختلفی مانند تاریخچه شارژ، مشخصات شیمیایی و الکتروشیمیایی سیستم، خالص بودن مواد الکتروود و الکترولیت، دما، ولتاژ عملکردی و ساختار منافذ روی فرایند دشارژ خودی تأثیر می‌گذارند. کاهش ولتاژ ناشی از دشارژ خودی با مکانیسم‌های دشارژ خودی تعیین می‌شود. به طور کلی، دشارژ خودی توسط ۵ فرایند می‌تواند ایجاد شود [۲]:

- ۱- واکنش‌های تجزیه فارادیک حلال الکترولیت- اگر ولتاژ شارژ فراتر از محدودیت‌های ترمودینامیکی حلال باشد، حلال اکسید الکتروشیمیایی می‌شود یا کاهش می‌یابد. به عنوان مثال، اگر از آب به عنوان حلال استفاده شود، می‌تواند در الکتروود مثبت با O_2 اکسید شود و در الکتروود منفی به H_2 کاهش یابد.
- ۲- واکنش‌های ردوکس مزاحم شامل ناخالصی مواد الکتروود و الکترولیت- در طی فرایند شارژ، اگر ماده الکتروود شامل گروه‌های سطح فعال الکتروشیمیایی باشد، اکسایش روی الکتروود مثبت و کاهش روی الکتروود منفی اتفاق می‌افتد و یک واکنش الکتروشیمیایی کامل را شکل می‌دهد. اگر ولتاژ شارژ فراتر از ولتاژ ردوکس برگشت‌پذیر باشد، می‌تواند موجب ایجاد یک جریان نشت بار فارادیک به خصوص در زمانی که غلظت زوج‌های ردوکس مربوطه زیاد است، شود. برای ناخالصی‌های فلزی در مواد کربن، یک مکانیسم مشابه می‌تواند موجب دشارژ شود. اگر الکترولیت حاوی ناخالصی‌هایی باشد که در کل محدوده پتانسیل ولتاژ سلول سوپرکازن بر روی الکتروود مثبت اکسیده شود یا بر روی الکتروود منفی کاهش یابد، جریان نشتی فارادیک موجب دشارژ خودی می‌شود.
- ۳- کاهش اکسیژن محلول در الکترولیت- تحت نیرو محرکه ولتاژ سلول، اکسیژن حل شده از هوا یا تولید شده توسط یک ولتاژ سلول بیش از حد، می‌تواند به پراکسید یا آب روی الکتروود منفی کاهش یابد. به صورت مشابه، سایر ترکیبات اکسید شده مانند ناخالصی‌های الکتروود یا H_2 تولید شده توسط ولتاژ بیش از حد می‌توانند روی الکتروود مثبت اکسیده شوند و یک جریان دشارژ خودی که بار ذخیره شده در سوپرکازن را مصرف می‌کند، تشکیل دهند. اگرچه می‌توان، قبل از مونتاژ سلول، اکسیژن محلول را حذف کرد تا اثر دشارژ خودی کاهش یابد، اما ممکن است دشارژ به دلیل میل کربن به جذب اکسیژن باقی بماند.

- ۴- توزیع مجدد بار در منافذ عمیق مواد الکتروود- اثر غالب دشارژ خودی می‌تواند توزیع مجدد بار در منافذ عمیق یک ماده الکتروود باشد. هنگامی که یک سوپرکازن به طور کامل شارژ می‌شود، در مدت زمان کوتاه دسترسی بارها به منافذ عمیق امکان‌پذیر نیست. پس از توقف شارژ، حامل‌های بار برای توسعه توزیع یکنواخت‌تر شارژ شروع به حرکت به سمت مناطق عمیق‌تر منافذ می‌کنند و یون‌های اضافی همچنان وارد منافذ می‌شوند. بسته به انشعابات، انحنا و ساختار منافذ، تقریباً ۵۰ ساعت زمان لازم است تا از توزیع یکنواخت بار در طول عمق منافذ اطمینان حاصل شود. این فرایند مانند یک فرایند دشارژ خودی موجب کاهش آهسته ولتاژ سلول می‌شود.
- ۵- نشت جریان از طریق مسیر اتصال کوتاه- دشارژ خودی در یک استک سری می‌تواند از طریق یک مسیر اتصال کوتاه ناشی از جداسازی نادرست الکتروودها اتفاق بیفتد. علاوه بر این، اگر سلول‌های موجود در استک، ظرفیت‌های مساوی نداشته باشند، اضافه شارژ در برخی از سلول‌ها اتفاق می‌افتد که منجر به دشارژ خودی می‌گردد. این مشکل، اطمینان از کنترل کیفیت روش‌های تولید بهینه، را ضروری می‌سازد.

۶-۱- تعیین مشخصات و روش‌های تشخیصی^۱ سوپرکازن‌ها

در بخش‌های قبل، ساختارها و اجزاء سوپرکازن‌ها و طرح‌های مرتبط، سلول‌ها و استک‌های آنها بررسی شد. با این حال، مشخصات اجزاء، تست عملکرد و تشخیص از مراحل اساسی بهینه‌سازی و ارزیابی فناوری است. از آنجا که سوپرکازن یک تجهیز با چند جزء است، کلیه بخش‌ها باید وظایف خود را به خوبی انجام دهند و همچنین همکاری قابل قبولی با بخش‌های دیگر داشته باشند. به منظور بررسی عملکرد هر یک از اجزاء و تاثیر هم‌افزایی (همکاری) آنها، آزمایش‌ها و تکنیک‌های تشخیص، مطمئن‌ترین روش برای ارزیابی اجزاء سوپرکازن و کل تجهیز ارائه می‌دهند. برخی از مهم‌ترین روش‌های الکتروشیمیایی مانند CV^۲، منحنی‌های شارژ و دشارژ^۳ (CDCs) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۴ (EIS) با استفاده از سلول‌های مرسوم الکتروشیمیایی و سوپرکازن‌ها به منظور آزمایش، تعیین مشخصات و تشخیص موارد جدید مطرح شده مورد استفاده قرار می‌گیرند.

در توسعه و بهینه‌سازی سوپرکازن‌های جدید، مواد و اجزاء جدید (الکتروود، الکترولیت و کلکتورهای جریان) بر اساس ساختار، مورفولوژی و عملکرد آنها با استفاده از روش‌های ابزاری پیشرفته بررسی می‌شوند. این روش‌های ابزاری شامل

^۱ Diagnosis Techniques

^۲ Cyclic Voltammetry

^۳ Charging-Discharging Curves

^۴ Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

SEM^۱، TEM^۲، XRD^۳، EDX^۴، XPS^۵، RS^۶، FTIR^۷ و BET^۸ می‌باشند. در ادامه این روش‌ها با تمرکز بر کاربرد آنها با کاربرد در حوزه سوپرخازن‌ها بررسی و معرفی می‌شوند [۲].

۱-۶-۱- طراحی و ساخت سلول‌های الکتروشیمیایی جهت تست

به منظور تعیین مشخصات، تست‌ها و اهداف تشخیصی سوپرخازن‌ها، طرح‌های سلولی الکتروشیمیایی به صورت سلول سه-الکترودی و دو-الکترودی ساخته و مورد استفاده قرار می‌گیرند. از اولی برای غربالگری (سنجش) سریع و توصیف مشخصات مواد الکتروود و ساختار لایه الکتروود و بهینه‌سازی استفاده می‌شود. در حالی که از مدل دوم برای ارزیابی عملکرد سوپرخازن در شرایط عملیاتی واقعی استفاده می‌گردد.

۱-۱-۶-۱- ساخت و طراحی سلول سه الکترودی مرسوم

شکل ۱-۹۳ طراحی یک سلول الکتروشیمیایی مرسوم سه-الکترودی را نشان می‌دهد. سه الکتروود عبارتند از:

(۱) الکتروود کار^۹ با روکش ساخته شده از مواد کربن مانند کربن شیشه‌ای یا یک فلز پایدار مانند Au یا Pt

(۲) الکتروود شمارنده^{۱۰} (فویل یا ساختار مشبک Pt)

(۳) یک الکتروود مرجع مانند NHE^{۱۱}، RHE^{۱۲} یا SCE^{۱۳}

توجه به این نکته لازم است که NHE از سطح زیاد Pt سیاه به عنوان الکتروود فلزی و محلول آبی $1.0 M H^+$ (مانند $0.5 M H_2SO_4$) به عنوان الکتروولیت استفاده می‌کند. پتانسیل الکتروود آن در $1.0 atm$ و در هر دمایی برابر صفر تعیین می‌شود.

^۱ Scanning Electron Microscopy

^۲ Transmission Electron Microscopy

^۳ X-ray Diffraction

^۴ Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy

^۵ X-ray Photoelectron Spectroscopy

^۶ Raman Spectroscopy

^۷ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

^۸ Brunauer-Emmett-Teller

^۹ Working Electrode

^{۱۰} Counter Electrode

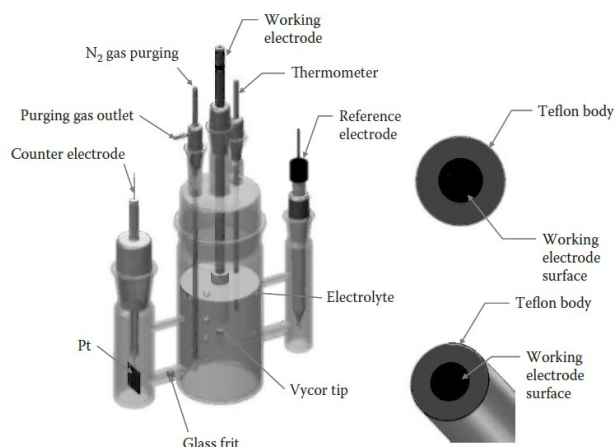
^{۱۱} Normal Hydrogen Electrode

^{۱۲} Reversible Hydrogen Electrode

^{۱۳} Saturated Calomel Electrode

از ورودی و خروجی گاز نشان داده شده در شکل ۹۳-۱ برای تصفیه گاز استفاده می‌شود. به طور خاص، برای جلوگیری از ایجاد تداخل احتمالی اکسیژن هوای محلول در طول اندازه‌گیری CV سطح، از گاز N₂ برای هوازدایی^۱ محلول الکترولیت به مدت ۳۰ تا ۶۰ دقیقه استفاده می‌شود. علاوه بر این، درگاه حرارت‌سنج دمای محلول الکترولیت را کنترل می‌کند. به منظور کنترل دما، کل سلول در یک حمام حرارتی قرار می‌گیرد تا دمای مایع در حد مطلوب تنظیم شود.

برای تهیه لایه الکتروکاتالیز، مواد کربن فعال مانند کربن یا مواد شبه‌خازنی با کربن رسانا و ایزوپروپانول به مدت ۳۰ تا ۶۰ دقیقه مخلوط می‌شوند تا جوهر تشکیل شود. مقدار موردنظر از این جوهر (چند میکرولیتر برای یک مساحت سطح الکترولیت کوچک مانند ۰/۲ تا ۰/۵ cm²) به تدریج بر روی یک الکتروکاتالیز ساخته^۲ با یک سرنگ میکرو (microsyringe)، پیپت^۳ می‌شود. بعد از خشک شدن از چند میکرولیتر محلول نفیون رقیق شده برای پوشاندن الکتروکاتالیز روکش شده به منظور تشکیل یک لایه یکنواخت الکتروکاتالیز برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی استفاده می‌شود [۲].



شکل ۹۳-۱: شماتیک سلول سه-الکترودی متداول

۲-۱-۶-۱- طراحی و مونتاژ سلول تست دو الکترودی

شکل ۹۴-۱ سلول تست دو-الکترودی را نشان می‌دهد. این سلول دارای سطوح فعال الکتروکاتالیز برای هر دو الکتروکاتالیز مثبت و منفی است. این دو الکتروکاتالیز بین دو صفحه فلزی در صفحات تفلون قرار می‌گیرند. صفحات فلزی به عنوان کلکتورهای جریان و همزمان نگهدارنده‌های جداساز الکتروکاتالیز (شامل ESEA^۴) عمل می‌کنند. یک صفحه فلزی با سه پیچ

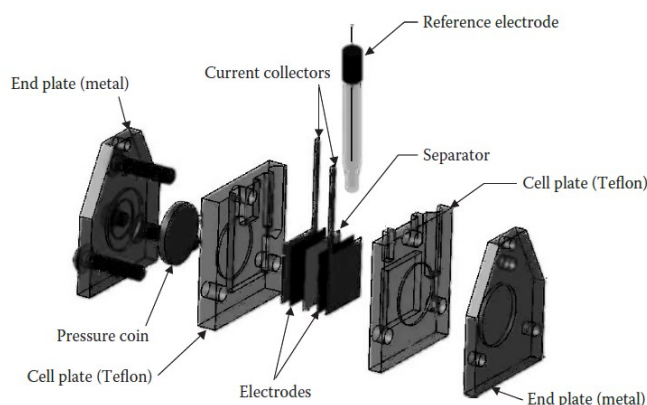
^۱ Deaerate

^۲ Prepolished

^۳ Pipetted

^۴ Electrolyte-Electrode Assembly

در هندسه سه نقطه‌ای قرار گرفته که تعادل فشاری بهتری را نسبت به یک هندسه چهار نقطه‌ای تضمین می‌کند. فشار صفحات استیل ضدزنگ را می‌توان به صورت مستقیم از طریق دکمه‌های استیل ضدزنگ قرار داده شده در پشت هر صفحه تفلون سلول داخلی به ESEA منتقل کرد [۲].



شکل ۱-۹۴: سلول تست دو-الکتروود برای تست‌های سوپرخازن

قبل از تست، کل سلول تست در یک ظرف پر از محلول الکترولیت برای جذب الکترولیت قرار داده می‌شود، پس از آن سلول به مدت حداقل ۳۰ دقیقه در کوره خلاء با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد قرار می‌گیرد تا هوای به دام افتاده در درون سلول خارج شود. شایان ذکر است که برخی از سلول‌های تست شامل یک الکتروود مرجع به منظور اندازه‌گیری پتانسیل‌های تک الکتروود است. در این بین قرار دادن الکتروود مرجع در داخل لایه نازک الکترولیت (جداساز) یک چالش است.

برای تهیه ورق الکتروود، یک ماده فعال با پودرهای کربن رسانا مخلوط می‌شود، با استفاده از یک حلال به شکل خمیر درمی‌آید و سپس با پیچیدن، فشار دادن و رول کردن در یک ورق الکتروود نازک عمل‌آوری می‌شود. به عنوان مثال در مرجع [۶۱] یک الکتروود کربن فعال (BP2000) و یک کربن رسانا به مدت ۳۰ دقیقه برای تشکیل یک پودر کربن یکنواخت با هم مخلوط شدند. سپس پودر به یک ظرف حاوی چسب PTFE و محلول اتانول تحت همزن ثابت منتقل شد تا یک سوسپانسیون پودری تشکیل شود. با گرم کردن این سوسپانسیون برای از بین بردن اتانول، خمیر ایجاد شد. سپس خمیر پیچیده و با استفاده از کاردک^۱ فشار داده شد تا قدرت مکانیکی لازم حاصل شود. مرحله بعدی رول کردن خمیر در یک ورقه الکتروود نازک به ضخامت مورد نیاز با استفاده از یک دستگاه نورد بود. در نهایت، ورق الکتروود برای حداقل ۱۲ ساعت در کوره خلاء با دمای ۹۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. در پایان ورق الکتروود خشک به دو مربع لایه الکتروود $2 \times 2 \text{ cm}^2$ برش داده شد و در سلول آزمایشی دو الکتروودی قرار گرفت.

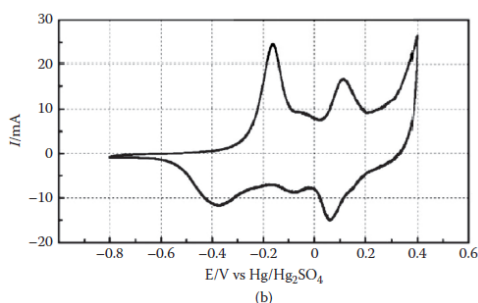
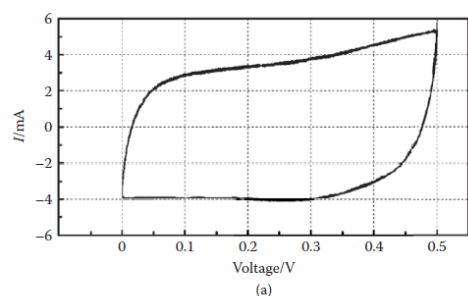
^۱ Spatula

۱-۶-۳- تفاوت مشخصه‌شناسی سوپرکازن در سلول‌های دو و سه-الکترودی

یک تفاوت اصلی که باید در توصیف سوپرکازن‌ها با استفاده از سلول‌های دو و سه الکترودی در نظر گرفته شود این است که اطلاعات بدست آمده از روش سه الکترودی دگرجا^۱ هستند و لزوماً وضعیت واقعی را نشان نمی‌دهند. با این وجود، معمولاً به منظور تست سریع مورد استفاده قرار می‌گیرند، زیرا نیازی به یک مونتاژ سوپرکازنی کامل نیست. اطلاعات بدست آمده از روش دو الکترودی، درون‌جا^۲ یا نزدیک به شرایط عملیاتی واقعی در نظر گرفته می‌شوند. برای سیستم‌های سوپرکازن متقارن که در آن دو الکترود یکسان هستند، می‌توان اطلاعات بدست آمده با استفاده از سلول دو الکترود را به راحتی از هم جدا کرد. به عنوان مثال، ظرفیت بدست آمده از کل سیستم تنها نیمی از ظرفیت الکترود هدف را نشان می‌دهد، زیرا ظرفیت کل را می‌توان به صورت دو ظرفیت سری یکسان در نظر گرفت (در بخش‌های قبل بررسی شد). با این حال، برای یک سوپرکازن نامتقارن که در آن دو الکترود یکسان نیستند، مشخص نمودن اطلاعات از سلول‌ها کار ساده‌ای نیست. در این حالت، سلول سه الکترود ممکن است مورد استفاده قرار گیرد تا سهم هر الکترود مشخص شود.

به عنوان مثال می‌توان به مطالعات شبه‌کازنی در مرجع [۶۲] اشاره کرد. تصویر سه سلولی (بخش (a) شکل ۱-۹۵) نشان می‌دهد که محدودیت ولتاژ عملیاتی نیم سلولی پایدار از $0/2$ ولت (محدود شده با تخریب پلیمر) تا $0/4$ - ولت (محدود شده با پلیمر رسانا، حالت عایق بار) رفع شد. اطلاعات بصری با داده‌های دقیق به دست آمده از عملکرد سلول در طول تست دو الکترود بسیار متفاوت است (بخش (b) شکل ۱-۹۵). طیف سه الکترود دو واکنش مجزای فارادیک را نشان می‌دهد. اگر ظرفیت بدست آمده از ساختار سه الکترودی محاسبه شود، مقدار $670 F/g$ بدست می‌آید. در نمونه شبه‌کازنی، واکنش‌های جداگانه، یک محدوده پایدار در حدود $0/2$ - ولت ایجاد می‌کنند که احتمالاً ولتاژ مرکزی را تعیین می‌کنند. CDC نشان می‌دهد که الکترود مثبت از ظرفیت کمتر $410 F/g$ برخوردار است، در حالی که الکترود منفی نزدیک به $1110 F/g$ شارژ می‌شود. با در نظر گرفتن ظرفیت سری، ظرفیت کل سلول تقریباً $300 F/g$ خواهد بود و این مقدار شبیه به ظرفیت دو الکترودی اندازه‌گیری شده $360 F/g$ است [۶۲].

^۱ Ex situ^۲ In situ



شکل ۱-۹۵ (a) CV الکترودهای PANI/MWNT با استفاده از سلول سه الکتروود و (b) با استفاده از سلول دو الکتروود

۱-۶-۲- ولتامتری چرخه‌ای (CV)

ولتامتری چرخه‌ای یا همان (CV) یک روش الکتروشیمیایی پتانسیو دینامیک با کاربرد گسترده است که می‌توان از آن برای بدست آوردن داده‌های کمی و کیفی واکنش‌های الکتروشیمیایی سطح و محلول از جمله سینتیک الکتروشیمیایی، برگشت‌پذیری واکنش، مکانیسم‌های واکنش، فرایند الکتروکاتالیست و اثرات ساختار الکتروود بر روی این پارامترها استفاده نمود. یک ابزار پتانسیواستات^۱ به طور معمول برای کنترل پتانسیل الکتروود استفاده می‌شود. اندازه‌گیری CV به طور معمول در ساختار سه الکتروود یا سلول‌های الکتروشیمیایی شامل الکتروود کار، الکتروود شمارنده و الکتروود مرجع استفاده می‌شود (شکل ۱-۹۳). با این حال، با ساختارهای جایگزین، اندازه‌گیری‌های CV را می‌توان با استفاده از یک سلول تست دو الکتروود نیز انجام داد. الکتروولیت موجود در سلول سه الکتروود معمولاً یک محلول مایع آبی یا غیرآبی است [۲].

در حین اندازه‌گیری CV، پتانسیل الکتروود کار یا هدف در سیستم در برابر الکتروود مرجع از طریق اسکن خطی دو جهتی^۲ بین حد بالا و پایین پتانسیل مشخص شده، اندازه‌گیری می‌شود (شکل ۱-۹۶). شیب خطوط خطی (رو به جلو و عقب) نرخ اسکن (v) پتانسیل (E) نامیده می‌شود.

$$v = \frac{dE}{dt}$$

۱۵۹-۱

^۱ potentiostat

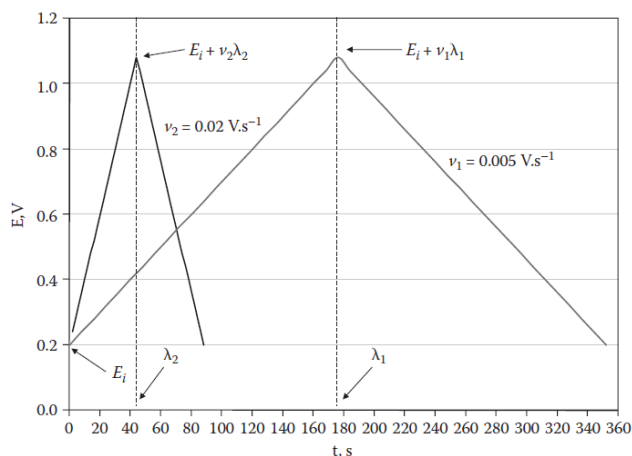
^۲ Back and Forth

که در آن E ، با واحدهای V یا mV و v با واحدهای $V.s^{-1}$ یا $mV.s^{-1}$ بیان می‌شوند. در شکل ۹۶-۱ نمودار پتانسیل-زمان را می‌توان به صورت رابطه (۱۶۰-۱) بیان نمود.

$$E = E_i + vt \quad \text{که} \quad 0 \leq t \leq \lambda \quad (160-1)$$

$$E = E_i + 2v\lambda - vt \quad \text{که} \quad \lambda \leq t \leq 2\lambda \quad (161-1)$$

که E_i پتانسیل اولیه و λ حداکثر زمان یا حد بالای پتانسیل ($E_i + v\lambda$) است. همانگونه که از شکل پیداست اسکن کل پتانسیل از E_i به $E_i + v\lambda$ و سپس بازگشت به E_i به 2λ زمان نیاز دارد. در طول آزمایش‌ها، مقادیر E_i و λ را می‌توان به طور مستقل و با توجه به محدوده اسکن پتانسیل موردنظر تنظیم نمود. شکل ۹۶-۱ دو منحنی زمان-پتانسیل را با دو نرخ اسکن مختلف نشان می‌دهد. هرچه سرعت اسکن پتانسیل کندتر باشد، زمان بیشتری برای تکمیل چرخه لازم است.

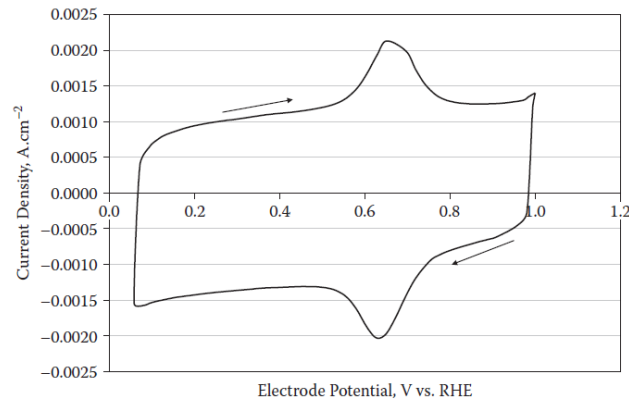


شکل ۹۶-۱: منحنی‌های زمان-پتانسیل در CV برای دو نرخ اسکن پتانسیل ۰/۰۰۵ و ۰/۰۲ $V.s^{-1}$.

از نرخ اسکن پتانسیل می‌توان برای مطالعات سینتیک الکتروکاتالیز استفاده نمود. به عنوان مثال، اگر نرخ اسکن پتانسیل خیلی سریع باشد، ممکن است واکنش‌های الکتروشیمیایی روی الکتروکاتالیز به پیروی از تغییرات پتانسیل نباشند که در CV (منحنی‌های جریان-پتانسیل) به صورت تابعی از سرعت اسکن پتانسیل انعکاس می‌یابد. از این وابستگی نرخ اسکن پتانسیل، سینتیک واکنش از نظر کمی و کیفی استنباط می‌شود.

در حین اسکن پتانسیل الکتروکاتالیز (اختلاف بین پتانسیل الکتروکاتالیز و الکتروکاتالیز مرجع)، می‌توان جریان گذرنده از الکتروکاتالیز کار و الکتروکاتالیز شمارنده را ثبت نمود. جریان گذرنده از الکتروکاتالیز کار به صورت تابعی از پتانسیل الکتروکاتالیز ترسیم می‌شود تا منحنی CV مطابق شکل ۹۷-۱ حاصل شود. CV برای یک الکتروکاتالیز کربن شیشه‌ای که با یک ماده فعال الکتروشیمیایی پوشانده شده است (ترکیب Fe-Nx با گرما عمل‌آوری شده با پشتیبانی از ذرات کربن)، ثبت شد. CV با

بارگذاری مواد الکتروکاتود $150 \mu\text{g. cm}^{-2}$ در محلول $N_2 - Purged 0.5 M H_2SO_4$ ثبت شد. هم جریان اصلی^۱ (ظرفیت دو لایه) و هم جریان ردوکس (ظرفیت شبه خازنی) $Fe-N_x$ همزمان قابل دستیابی است. پیک‌های آندی و کاتدی در ۰/۶۷ ولت (در برابر RHE) از مرکز $Fe(II)-N_x/Fe(III) - N_x$ تقریباً مقادیر بار مشابهی را نشان می‌دهند.



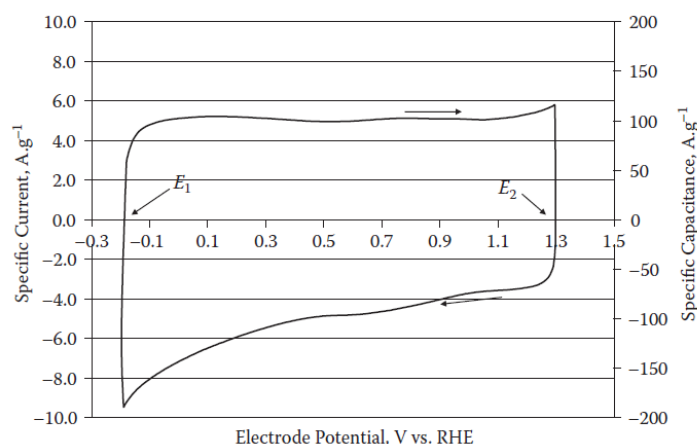
شکل ۱-۹۷: CV ۵٪ وزنی $Fe - N_x/C$ پوشیده شده بر روی سطح الکتروکاتود کربن شیشه‌ای ثبت شده در محلول $N_2 - purged 0.5 M H_2SO_4$ (بارگذاری $Fe - N_x/C = 150 \mu\text{g. cm}^{-2}$ و نرخ اسکن پتانسیل برابر با 50 mV/s است)

توجه به این نکته لازم است که از CV می‌توان برای توصیف فرایندهای سطح الکتروکاتود بدون انتقال الکترون از محلول به فاز جامد یا از فاز جامد به محلول استفاده شود (شکل ۱-۹۷). همچنین در مواردی که انتقال الکترون در واسط وجود دارد، می‌توان از CV استفاده نمود.

۱-۲-۶-۱- تعیین مشخصات ظرفیت ویژه خازن دولایه با استفاده از سلول سه الکترودی

برای توصیف سوپرکازن‌های دو لایه خالص، CV به عنوان قابل اطمینان‌ترین روش شناخته شده است. شکل ۱-۹۸ CVهای ثبت شده یک لایه کربن با منافذ متوسط با استفاده از یک سلول سه الکترودی را نشان می‌دهد. توجه به این نکته لازم است که نام محور Y سمت چپ، "جریان خاص" است که جریان (A) بر اساس وزن ذرات کربن بارگذاری شده بر روی سطح الکتروکاتود (g) تقسیم می‌شود. نام محور Y سمت راست "ظرفیت ویژه" است که جریان خاص (A) بر اساس نرخ اسکن پتانسیل ($V.s^{-1}$) تقسیم می‌شود. همان‌طور که در بخش‌های قبل نیز ذکر شد، ظرفیت ویژه خازن را می‌توان به صورت رابطه (۱-۱۶۲) بیان نمود.

^۱ Background



شکل ۱-۹۸: CV سطح الکتروود کربن شیشه‌ای پوشش داده شده با کربن با منافذ متوسط (0.2 cm^2) در محلول N_2 $Purged 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ در دمای ۲۳ درجه سانتیگراد و فشار محیط ثابت شده است (بارگذاری کربن برابر با $100 \mu\text{g.cm}^{-2}$ و نرخ اسکن برابر با 50 mV.s^{-1} است).

$$C_{sp} = \frac{C_m}{m} \quad ۱۶۲-۱$$

که C_m ظرفیت اندازه‌گیری شده (F) با استفاده از لایه الکتروود ساخته شده از ماده دو لایه و m جرم ماده الکتروود (g) است. دو روش برای بدست آوردن C_m بر اساس اندازه‌گیری مانند آنچه در شکل ۱-۹۸ نشان داده شد، وجود دارد. یک روش بیان C_m به صورت تابعی از پتانسیل الکتروود است (رابطه (۱-۱۶۳)).

$$C_m = \frac{dq(E)}{dE} = i(E) \frac{dt}{dE} \quad ۱۶۳-۱$$

که $q(E)$ بار دو لایه در پتانسیل الکتروود E و $i(E)$ جریان شارژ دو لایه در E است. با ترکیب رابطه (۱-۱۵۹) می‌توان رابطه (۱-۱۶۳) را دوباره بازنویسی نمود.

$$C_m = i(E) \frac{dt}{dE} = \frac{i(E)}{dE/dt} = \frac{i(E)}{v} \quad ۱۶۴-۱$$

با ترکیب روابط (۱-۱۶۴) و (۱-۱۶۲)، ظرفیت ویژه مواد دو لایه مبتنی بر کربن در پتانسیل الکتروود E را می‌توان به صورت رابطه (۱-۱۶۵) بیان نمود.

$$C_{sp}(E) = \frac{i(E)}{mv} \quad ۱۶۵-۱$$

با استفاده از رابطه (۱-۱۶۵)، می‌توان ظرفیت ویژه را در هر نقطه پتانسیل مورد مطالعه همان‌طور که در شکل ۱-۹۸ نشان داده شده، بدست آورد. با این حال، این ظرفیت ویژه فقط در یک پتانسیل الکتروود خاص بدست می‌آید. به منظور

تعیین ظرفیت ویژه در محدوده پتانسیل E_1 تا E_2 ، یکپارچگی لازم است و یک روش تقریب به صورت رابطه (۱-۱۶۶) بیان می‌شود.

$$C_{sp} = \frac{1}{mv} \sum_{j=1(E_1)}^{n(E_2)} \frac{i(E_j)}{n} \quad ۱۶۶-۱$$

که در آن n تعداد نقاط داده جمع‌آوری شده در اندازه‌گیری CV است. می‌توان نتیجه گرفت که هر چه n بزرگتر باشد، C_{sp} بدست آمده نیز دقیق‌تر می‌باشد.

روش دیگر محاسبه C_m استفاده از کیفیت بار اندازه‌گیری شده Q است، یعنی کل بار منتقل شده در جهت رو به جلو یا عقب اسکن CV و در محدوده پتانسیل الکتروود E_1 تا E_2 . اگر E_1 پتانسیل اولیه الکتروود باشد (شکل ۱-۹۸) و E_2 پتانسیل نهایی باشد، C_m را می‌توان با رابطه (۱-۱۶۷) محاسبه نمود.

$$C_m = \frac{Q}{|E_2 - E_1|} \quad ۱۶۷-۱$$

توجه به این نکته لازم است که از منحنی CV در شکل ۱-۹۸ بار Q را می‌توان با استفاده از رابطه (۱-۱۶۸) محاسبه نمود.

$$Q = \int_{t=0(E_1)}^{t(E_2)} i(E) dt \quad ۱۶۸-۱$$

از لحاظ عملی، این مقدار بار را می‌توان به آسانی و با اندازه‌گیری نواحی تحت اسکن CV یا با استفاده از نرم‌افزار CV بدست آورد. بنابراین ظرفیت ویژه را می‌توان از طریق رابطه (۱-۱۶۹) بدست آورد.

$$C_{sp} = \frac{1}{m|E_2 - E_1|} \int_{t=0(E_1)}^{t(E_2)} i(E) dt \quad ۱۶۹-۱$$

شایان ذکر است که هر دو رابطه (۱-۱۶۹) و (۱-۱۶۶) از داده‌های جمع‌آوری شده در طول اسکن پتانسیل رو به جلو بدست می‌آیند. همین محاسبات را می‌توان برای اسکن پتانسیل رو به عقب انجام داد. از لحاظ تئوری، نتایج حاصل از اسکن پتانسیل در هر دو جهت باید یکسان باشد. به عنوان مثال، بار ویژه Q در جهت اسکن مثبت می‌تواند $154 C \cdot g^{-1}$ در محدوده پتانسیل -0.3 تا $1/3$ ولت ($E_2 - E_1 = 1/6 V$) اندازه‌گیری شود. بنابراین ظرفیت خازنی ویژه (C_{sp}) لایه الکتروود را می‌توان $96/3 F \cdot g^{-1}$ محاسبه نمود [۲].

۱-۶-۲-۲- تعیین مشخصات ظرفیت ویژه دو لایه با استفاده از سلول تست دو الکترودی

با استفاده از یک سلول دو الکترودی، CVها را می‌توان با اتصال هر دو پروب الکتروود مرجع و شمارنده پتانسیواستات به یک الکتروود سلول تست و اتصال الکتروود کار به دیگر الکتروود سلول، ثبت نمود. در این حالت، اسکن پتانسیل باید "اسکن ولتاژ سلول" نامیده شود، زیرا تغییر ولتاژ با گذشت زمان در واقع تغییر ولتاژ سلول است. شایان ذکر است که ظرفیت به دست آمده با استفاده از CVهایی که توسط سلول تست دو الکترودی ثبت شده است، شامل سهم هردو الکتروود است و نه فقط یکی از آنها. اگر دو الکتروود یکسان نباشند، روش بهتر استفاده از سلول سه الکتروودی برای اندازه‌گیری به منظور بدست آوردن داده‌های یک تک الکتروود است. در مورد سلول‌های متقارن که دو الکتروود یکسان هستند، ظرفیت (C_T) اندازه‌گیری شده توسط یک CV می‌تواند به صورت دو ظرفیت متصل شده سری بیان شود (رابطه (۱-۱۷۰)).

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_p} + \frac{1}{C_n} \quad ۱۷۰-۱$$

که C_T ظرفیت کل سلول دو الکتروودی به فاراد، C_p ظرفیت لایه الکتروود مثبت و C_n ظرفیت لایه الکتروود منفی است. برای یک سوپرکازن متقارن، C_n باید برابر با C_p باشد. بنابراین می‌توان ظرفیت الکتروود هدف (C_m) را به صورت رابطه (۱-۱۷۲) بیان نمود.

$$C_m = C_p = C_n \quad ۱۷۱-۱$$

بنابراین رابطه (۱-۱۷۰) را می‌توان به صورت رابطه (۱-۱۷۲) نوشت.

$$C_m = 2C_T \quad ۱۷۲-۱$$

در رابطه با سلول دو الکتروود متقارن، روابط (۱-۱۶۶) و (۱-۱۶۹) را می‌توان به ترتیب به صورت زیر نوشت:

$$C_{sp} = \frac{2}{mv} \sum_{j=1(V_1)}^{n(V_2)} \frac{i(V_j)}{n} \quad ۱۷۳-۱$$

$$C_{sp} = \frac{2}{m|V_2 - V_1|} \int_{t=0(V_1)}^{t(V_2)} i(V) dt \quad ۱۷۴-۱$$

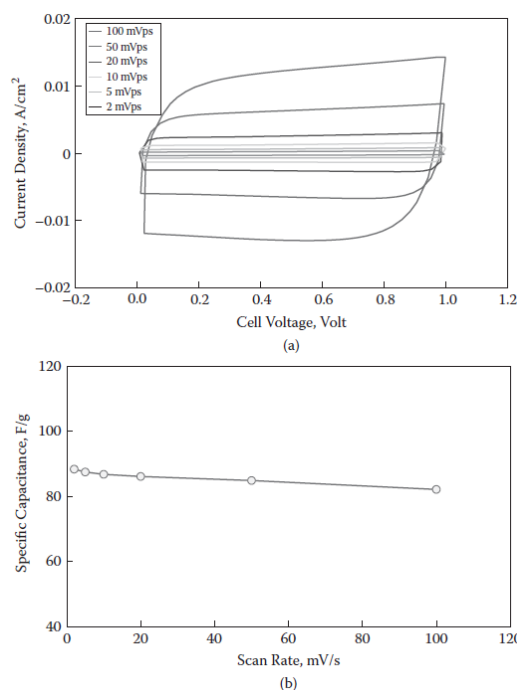
که V ، ولتاژ سلول است. روابط (۱-۱۷۳) و (۱-۱۷۴) از داده‌های جمع‌آوری شده از اسکن پتانسیل رو به جلو بدست می‌آیند و داده‌های جمع‌آوری شده اسکن رو به عقب را شامل نمی‌شوند.

۱-۶-۲-۳- تاثیر نرخ اسکن پتانسیل بر ظرفیت ویژه

همان‌طور که ذکر شد، نرخ اسکن پتانسیل یا ولتاژ می‌تواند بر ظرفیت اندازه‌گیری شده تاثیر بگذارد. به عنوان مثال، بخش (a) شکل ۱-۹۹، CVهای یک سلول سوپرکازن متقارن را که با استفاده از یک سلول تست دو الکترودی ثبت شده، نشان می‌دهد. الکترودهای این سوپرکازن از ذرات کربن BP2000 تشکیل شده‌اند. در نرخ اسکن کم، CVها رفتار خازنی ایده‌آل (مستطیل شکل) را نشان می‌دهند. اما، با افزایش نرخ اسکن، این رفتار ایده‌آل با تلفات تدریجی ظرفیت ویژه سلول، از بین می‌رود.

بخش b شکل ۱-۹۹ وابستگی ظرفیت ویژه به نرخ اسکن ولتاژ را نشان می‌دهد. کاهش مشاهده شده در ظرفیت ویژه با افزایش سرعت اسکن، با محدودیت انتقال یون‌ها به سطح ذرات کربن که منجر به عدم دسترسی به منافذ لایه الکتروود در نرخ اسکن بالا می‌شود قابل توجیه است. این پدیده برای همه انواع سوپرکازن‌ها، عادی است و منعکس کننده سینتیک انتقال جرم محدود در لایه الکتروود متخلخل است. این محدودیت منجر به کاهش مقدار ظرفیت می‌گردد.

دامنه پتانسیل یا نرخ اسکن ولتاژ می‌تواند با نرخ شارژ و دشارژ یک سوپرکازن مرتبط باشد. به عنوان مثال، نرخ اسکن $1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ (۱ ولت تغییر ولتاژ در ثانیه) بدین معنی است که می‌توان سوپرکازن را از یک ولتاژ اولیه سلول V_1 به $(V_1 + 1)$ یا $(V_1 - 1)$ ولت در یک ثانیه شارژ یا دشارژ نمود. برای سوپرکازن‌ها مطلوب است که نرخ شارژ و دشارژ بالایی، بدون کاهش ظرفیت داشته باشند. اما در عمل، به دلیل انتقال آهسته یون در لایه ماتریس الکتروود با تغییرات ولتاژ یا جریان سریع سلول، از ظرفیت ظاهری کاسته می‌شود. این امر به ویژه در شبه‌کازن‌ها به دلیل واکنش‌های الکتروشیمیایی آهسته و انتقال جرم در لایه الکتروود، رایج است.



شکل ۱-۹۹ (a) CV ثبت شده در نرخ‌های مختلف اسکن ولتاژ برای سوپرخازن مبتنی بر کربن BP2000 با ترکیب الکتروود Super C45:PTFE=80:15:5(wt%) BP2000، ضخامت الکتروود ۱۰۰ میکرومتر و بارگذاری کربن فعال 3 mg.cm^2 (b) ظرفیت ویژه به صورت تابعی از نرخ اسکن ولتاژ

۱-۲-۴- تعیین مشخصات شبه‌خازن‌ها با استفاده از CV

همان‌طور که در بخش‌های قبل ذکر گردید، دو فرایند موازی در لایه الکتروود یک شبه‌خازن به ظرفیت کلی کمک می‌کنند. اولین فرایند شارژ و دشارژ دو لایه و دومی واکنش‌های الکتروشیمیایی فارادیک است. این تجهیز شبه‌خازن نامیده می‌شود، زیرا فرایند شارژ و دشارژ الکتروود شامل واکنش‌های الکتروشیمیایی است که منجر به افزایش ظرفیت شبه‌خازنی می‌شوند. برای یک لایه الکتروود ایده‌آل داخل یک شبه‌خازن، ظرفیت الکتروود (C_m) را می‌توان به صورت مجموع دو خازن موازی مدل نمود (رابطه (۱-۱۷۵)).

$$C_m = C_{dl} + C_{pc} \quad (1-175)$$

با توجه به تعریف ظرفیت و رابطه (۱-۱۵۹) می‌توان رابطه (۱-۱۷۵) را به صورت ذیل نوشت:

$$C_m = i_{dl}(E) \frac{dt}{dE} + i_{pc}(E) \frac{dt}{dE} = \frac{i_{dl}(E) + i_{pc}(E)}{v} \quad (1-176)$$

رابطه (۱-۱۷۶) نشان می‌دهد که جریان لحظه‌ای ثبت شده بر روی الکتروود با پوشش لایه فعال شبه‌خازن، مجموع جریان شارژ یا دشارژ دو لایه ($i_{dl}(E)$) و جریان واکنش الکتروشیمیایی ($i_{pc}(E)$) است. توجه به این نکته لازم است که

هر دو جریان تابعی از پتانسیل الکتروده هستند. همان‌طور که در شکل ۹۷-۱ نشان داده شده، جریان اصلی، جریان شارژ و دشارژ دولایه است و جریان موج ردوکس، جریان واکنش الکتروشیمیایی مرکز $Fe(II)/Fe(III)$ است که به واکنش (۱۷۷-۱) اختصاص دارد.



مقدار بار جریان اصلی (Q_{dl}) در طول پتانسیل مثبت اسکن CV در محدوده $E_2 - E_1$ را می‌توان با اندازه‌گیری سطح زیر CV محاسبه نمود. سپس برای پیک ردوکس مشاهده شده در نزدیکی 0.67 ولت (در برابر RHE)، انتقال بار Q_{pc} (با کم کردن جریان اصلی اندازه‌گیری شده) تعیین می‌شود و ظرفیت کل یا ظاهری الکتروده بر اساس رابطه (۱۷۸-۱) محاسبه می‌گردد.

$$C_m = \frac{Q_{dl} + Q_{pc}}{|E_2 - E_1|} \quad 178-1$$

به عنوان مثال در شکل ۹۷-۱ می‌توان Q_{dl} و Q_{pc} را در محدوده اسکن پتانسیل $|E_2 - E_1|$ برابر با 0.95 ولت اندازه‌گیری نمود که به ترتیب برابر با $2.9 \times 10^{-3} C$ و $4.40 \times 10^{-4} C$ می‌باشند. بر اساس رابطه (۱۷۸-۱)، ظرفیت لایه الکتروده (C_m) برابر با $3.44 \times 10^{-3} F$ می‌شود. با توجه به وزن کلی ماده فعال (m) برابر با $3.0 \times 10^{-5} g$ ، ظرفیت ویژه ماده الکتروده فعال (C_{sp})، $115 F \cdot g^{-1}$ بدست می‌آید. توجه به این نکته لازم است که این مقدار، ظرفیت ویژه برای کل لایه الکتروده را نشان می‌دهد (نه ظرفیت ویژه ماده مخصوص) [۲].

همچنین با استفاده از داده‌های CV در شکل ۹۷-۱، می‌توان ظرفیت ویژه یک ماده الکتروده را تخمین زد. به عنوان مثال، لایه الکتروده در شکل ۹۷-۱ از دو ماده تشکیل شده است، ذرات پشتیبان کربن و انواع $Fe(II) - N_x$ که به این ذرات متصل می‌شوند. ظرفیت‌های ویژه این دو ماده باید متفاوت باشند، زیرا به ترتیب قابلیت‌های ظرفیت دو لایه و شبه‌خازنی را فراهم می‌کنند. برای ذرات کربن، بار دو لایه در محدوده پتانسیل 0.5 تا 1 ولت با وزن ذرات کربن 0.000286 گرم (بر اساس درصد وزنی $95:5$ کربن) و مرکز آهن فعال در الکتروده، برابر با $2.90 \times 10^{-3} C$ است. بنابراین ظرفیت ویژه آن برابر با $107 F \cdot g^{-1}$ می‌باشد.

برای موج ردوکس $Fe(II) - N_x/Fe(III) - N_x$ که از نظر الکتروشیمیایی در محدوده پتانسیل $0.76 V$ تا $0.56 V$ فعال است ($E_2 - E_1 = 0.2 V$)، بر اساس تعریف ظرفیت شبه‌خازنی، ظرفیت ویژه ماده فعال الکتروشیمیایی به صورت رابطه (۱۷۹-۱) است.

$$(C_{pc})_{sp} = \frac{Q_{sp}}{m_{sp}|E_2 - E_1|} \quad 179-1$$

با قرار دادن مقادیر $Q_{sp} = 4.4 \times 10^{-4} C$ ، $m_{sp} = 1.40 \times 10^{-6}$ و $|E_2 - E_1| = 0.2 V$ در رابطه فوق، می‌توان مقدار ظرفیت را $1570 F.g^{-1}$ محاسبه نمود که بسیار بیشتر از ظرفیت ذرات کربن ($107 F.g^{-1}$) است. با این حال، به دلیل کاهش مقدار آن در لایه الکتروود و محدودیت محدوده پتانسیل واکنش، سهم آن در خازن ویژه ظاهری هنوز اندک است.

توجه به این نکته لازم است که رابطه (۱-۱۷۸) برای اندازه‌گیری با استفاده از سلول الکتروشیمیایی سه الکتروودی است. برای یک سلول تست دو الکتروودی مبتنی بر رابطه (۱-۱۷۲)، اگر سلول متقارن باشد، رابطه (۱-۱۷۸) به رابطه (۱-۱۸۰) تبدیل می‌گردد [۲].

$$C_m = 2 \frac{Q_{al} + Q_{pc}}{|V_2 - V_1|} \quad 180-1$$

۱-۶-۳- منحنی شارژ-دشارژ^۱ (CDC)

مشخصه شناسی از طریق منحنی شارژ-دشارژ یکی از روش‌های قابل اطمینان به منظور تعیین چگالی انرژی، چگالی توان، مقاومت سری معادل و عمر چرخه یک سوپرکازن است. در ثبت منحنی‌های شارژ-دشارژ، سلول‌های تست دو یا سه الکتروودی بسته به در دسترس بودن، می‌توانند مانند روش توصیف شده در بخش CV، مورد استفاده قرار گیرند. علاوه بر این، مشخصات هر دو سوپرکازن متقارن و نامتقارن را می‌توان با روش CDC شناسایی نمود. با این حال، برای توصیف چرخه عمر یک سوپرکازن، سلول‌های تست دو الکتروود به دلیل شباهت بیشتر با شرایط عملی، مطلوب‌تر هستند.

در شرایط عادی، CDCها با استفاده از جریان ثابت شکل می‌گیرند که در طی آن ولتاژ سلول به صورت تابعی از زمان شارژ یا دشارژ ثبت می‌شود. همچنین می‌توان از حالت ولتاژ ثابت سلول برای مشخصه شناسی سوپرکازن استفاده نمود. در این حال، جریان سلول به طور مداوم به صورت تابعی از زمان شارژ و دشارژ اندازه‌گیری می‌شود، اما این روش به ندرت مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این بخش فقط CDCهای سوپرکازن با استفاده از حالت جریان ثابت مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۱-۶-۳-۱- اندازه‌گیری ظرفیت، حداکثر چگالی‌های توان و انرژی و مقاومت سری معادل

همان‌طور که در بخش‌های قبل ذکر گردید، بلافاصله پس از شروع شارژ ($t \geq 0$ مدت زمان شارژ)، ولتاژ شارژ سوپرکازن (V_{cell}) را در صورتی که سلول تست دو الکتروودی و حالت شارژ جریان ثابت (I_{cell}) باشد، می‌توان به صورت رابطه (۱-۱۸۱) بیان نمود.

^۱ Charging-Discharging Curve

$$V_{cell} = I_{cell}R_{esr} + I_{cell}R_p(1 - \exp(-\frac{t}{R_p C_T})) \quad ۱۸۱-۱$$

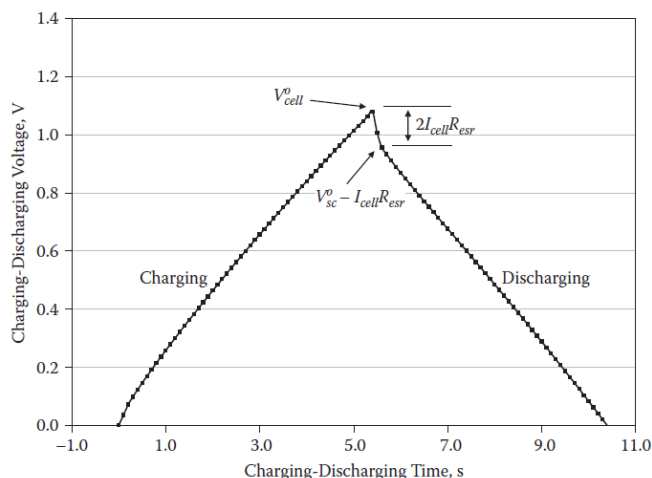
که R_{esr} مقاومت سری معادل و R_p مقاومت معادل نشتی فارادیک است که یک پارامتر وابسته به پتانسیل الکتروود می باشد. در بخش های قبل به منظور ساده سازی ریاضی، این پارامتر به صورت ثابت در نظر گرفته شد. اگر واکنش نشت موازی وجود نداشته باشد، $R_p \rightarrow \infty$ ، آنگاه رابطه (۱۸۱-۱) در حالت شارژ به صورت زیر تغییر می یابد.

$$V_{cell} = I_{cell}R_{esr} + I_{cell} \frac{t}{C_T} \quad ۱۸۲-۱$$

رابطه (۱۸۲-۱) نشان می دهد که ولتاژ سلول با زمان شارژ رابطه خطی دارد. پس از شارژ شدن سوپرکازن به حداکثر ولتاژ سلولی $(V_{cell})_{max}$ ، یک فرایند دشارژ با جریان ثابت (I_{cell}) می تواند بلافاصله آغاز شود. ولتاژ سلول را در حالت دشارژ می توان به صورت رابطه (۱۸۳-۱) بیان نمود.

$$V_{cell} = -I_{cell}R_{esr} + (V_{cell})_{max} - I_{cell} \frac{t}{C_T} \quad ۱۸۳-۱$$

شکل ۱-۱۰۰ منحنی شارژ و دشارژ را با استفاده از یک سلول تست دو الکتروودی که هر دو الکتروود یکسان هستند (سلول های متقارن)، نشان می دهد (چگالی جریان شارژ و دشارژ $= 0.025 A \cdot cm^{-2}$ ، بارگیری کل کربن BP 2000 لایه های الکتروود $= 3.8 mg \cdot cm^{-2}$ است). توجه به این نکته لازم است که R_{esr} در شکل مجموع مقاومت های الکتروودهای مثبت و منفی است. با توجه به روابط (۱۸۲-۱) و (۱۸۳-۱)، این داده ها می توانند برای بدست آوردن پارامترهای مختلفی از قبیل ظرفیت (C_T)، حداکثر ولتاژ سلول $(V_{cell})_{max}$ و مقاومت سری معادل (R_{esr}) استفاده شوند. در نمونه نشان داده شده در شکل، ظرفیت شبیه سازی شده C_T برای کل سلول با سطح الکتروود $4 cm^2$ برابر با $0.127 F \cdot cm^{-2}$ یا $0.509 F$ است. ظرفیت ویژه برای بارگذاری کربن به مقدار $0.015 g$ برابر با $34 F \cdot g^{-1}$ است، حداکثر ولتاژ سلول $(V_{cell})_{max}$ 0.991 ولت و مقاومت سری معادل برای کل سلول برابر با $R_{esr} = 0.202 \Omega$ یا $0.806 \Omega \cdot cm^2$ است. با استفاده از این مقادیر، حداکثر چگالی انرژی و توان $(E_m)_{max}$ ، $(P_m)_{max}$ مطابق روابط (۱۲۱-۱) و (۱۲۲-۱) به ترتیب $4/6$ وات ساعت بر کیلوگرم و 0.00081 وات بر کیلوگرم خواهد شد.



شکل ۱-۱۰: منحنی‌های شارژ و دشارژ ثبت شده با استفاده از سلول سوپرکازن متقارن با مساحت هندسی 4.0 cm^2 برای هر الکتروود در محلول آبی $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ در شرایط محیطی.

برای شبه‌کازن‌ها، از منحنی شارژ-دشارژ می‌توان برای اندازه‌گیری ظرفیت، حداکثر چگالی انرژی و توان و مقاومت سری معادل استفاده نمود. مشابه وضعیت CV، استفاده از نرخ‌های مختلف شارژ و دشارژ (چگالی جریان) می‌تواند برخی از اطلاعات مربوط به سینتیک انتقال جرم لایه الکتروود را نیز فراهم نماید [۲].

۱-۶-۳-۲- اندازه‌گیری عمر چرخه با استفاده از منحنی‌های شارژ-دشارژ

روش قابل اطمینان برای بررسی تخریب یک سوپرکازن، شارژ و دشارژ آن طی چرخه‌های بسیار به منظور مشاهده تغییرات در ظرفیت ویژه و مقاومت معادل سری است. خوشبختانه سرعت شارژ و دشارژ سوپرکازن‌ها می‌تواند زمان تست را به طرز چشمگیری کاهش دهد. به عنوان مثال، اگر یک چرخه شارژ-دشارژ ۱۰ ثانیه طول بکشد، ۱۰۰۰۰۰ چرخه تنها ۱۱.۶~ روز طول خواهد کشید.

به طور معمول، با سیکل‌های شارژ و دشارژ طولانی، ظرفیت یک سوپرکازن به تدریج کاهش می‌یابد، در حالی که مقاومت سری معادل آن افزایش می‌یابد و منجر به کاهش چگالی انرژی و توان تجهیز می‌گردد. اگر نرخ تخریب به صورت کاهش چگالی انرژی و توان در هر چرخه تعریف شود، نرخ تخریب را می‌توان با توجه به تعداد چرخه‌ها و اختلاف بین چگالی انرژی و توان قبل و بعد از تست عمر چرخه محاسبه نمود [۲].

۱-۶-۴- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

EIS که به عنوان طیف‌سنجی امپدانس AC شناخته می‌شود، یک روش قدرتمند برای مشخصه‌شناسی واسط الکتروود-الکتروولیت مرتبط با خوردگی فلز و تجزیه الکتروود برای سوپرکازن‌ها است. در توصیف سوپرکازن‌ها، ظرفیت و مقاومت سری معادل آن را می‌توان از EIS بدست آورد.

EIS شامل اندازه‌گیری‌های دگرجا و درون‌جا است. اندازه‌گیری دگرجا عمدتاً برای توصیف مواد تک‌الکتروود و لایه‌های الکتروود همراه آن استفاده می‌شود. این اندازه‌گیری برای طراحی، توسعه و انتخاب مواد و اجزاء سوپرکازن مفید است. اندازه‌گیری درون‌جا اغلب برای تشخیص یک سلول یا استک سوپرکازن در شرایط عملیاتی واقعی استفاده می‌شود.

۱-۴-۶-۱- اندازه‌گیری و ابزار

نظریه و اصول مربوط به EIS فراتر از مباحث این راهنما است و توضیحات آن به صورت کامل در مرجع [۶۳] وجود دارد. در این بخش به کاربردهای تشخیصی EIS در سوپرکازن‌ها پرداخته می‌شود.

به عنوان یک ابزار تشخیصی قوی، یکی از مزیت‌های مهم EIS استفاده از سیگنال‌های دامنه AC بسیار کوچک برای تجزیه و تحلیل خصوصیات الکتریکی بدون ایجاد اثرات مخرب بر مشخصات سیستم اندازه‌گیری شده است. در حین اندازه‌گیری EIS، یک سیگنال دامنه کوچک AC در محدوده فرکانسی ۰/۰۰۱ تا ۳۶۰۰۰۰۰ هرتز به یک سلول سوپرکازن اعمال می‌شود. هر دو حالت کنترل ولتاژ (پتانسیواستاتیک^۱) یا کنترل جریان (گالوانواستاتیک^۲) قابل استفاده است. در حالت کنترل ولتاژ، از یک تک ولتاژ AC (معمولاً بین ۵ تا ۵۰ میلی‌ولت) برای ایجاد اختلال در سوپرکازن استفاده می‌شود و پاسخ جریان برای بدست آوردن امپدانس سیستم، اندازه‌گیری می‌شود. در این حالت، آنالیزور پاسخ فرکانسی (FRA, Solartron 1260 A) و پتانسیواستات (Solartron SI 1287) به کار می‌روند. به طور مشابه، در حالت کنترل جریان، یک جریان AC (معمولاً بین ۵ تا ۵۰ میلی‌آمپر) برای ایجاد اختلال در سیستم الکتروشیمیایی اعمال می‌شود و پاسخ ولتاژ برای تعیین امپدانس، اندازه‌گیری می‌شود.

به طور معمول، نتایج EIS که در هر دو حالت کنترل اندازه‌گیری می‌شوند، سازگار هستند و تفاوت چشم‌گیری را نشان نمی‌دهند. پاسخ‌های امپدانس ثبت شده توسط ابزار EIS معمولاً به صورت نمودارهای نایکوئیست^۳ نشان داده می‌شوند که رابطه بین بخش موهومی مقاومت یا امپدانس و بخش حقیقی آن را نشان می‌دهند. به عنوان مثال، شکل ۱-۱۰۱ نمودارهای نایکوئیست (نقاط نقطه‌ای) ثبت شده از یک سوپرکازن با دو الکتروود متقارن را نشان می‌دهد. در این سوپرکازن، لایه‌های الکتروود با مساحت سطح فعال 4.0 cm^2 از ذرات کربن BP2000 به عنوان ماده فعال و استیل ضدزنگ به عنوان مواد کلکتور جریان تشکیل شده‌اند و محدوده فرکانسی AC از ۰/۳ هرتز تا ۱۲۲ کیلوهرتز است.

سه الزام اساسی اندازه‌گیری EIS عبارتند از:

(۱) ارتباط خطی بین سیگنال اختلال^۴ و پاسخ سیستم

(۲) پایداری سیستم هدف در حین اندازه‌گیری

^۱ Potentiostatic

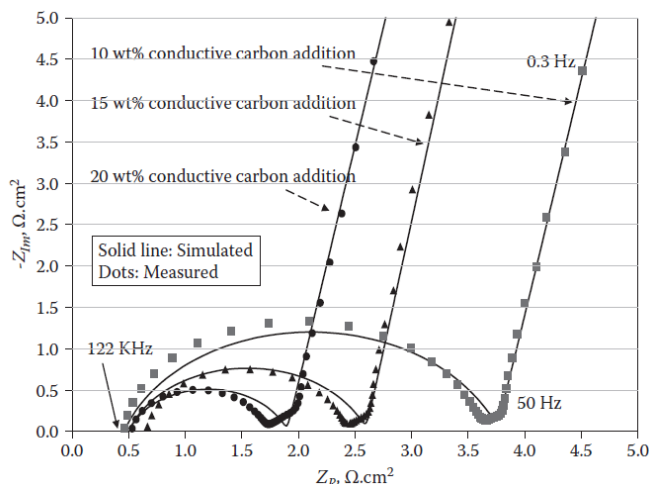
^۲ Galvanostatic

^۳ Nyquist

^۴ perturbation signal

(۳) علیت پاسخ.

همچنین اختلال ایجاد شده نباید موجب خروج سیستم از حالت تعادل خود شود. برای برطرف نمودن این نیاز، بهتر است EIS یک سوپرکازن را در حالت ولتاژ مدار باز^۱ (OCV) و نه در زیر بار، اندازه‌گیری نمود. با این حال، اندازه‌گیری در OCV لزوماً وضعیت را تحت شرایط بار منعکس نمی‌کند. با توجه به این موضوع، نتایج بدست آمده از EIS ممکن است به اندازه نتایج CV و CDC قابل اعتماد نباشند [۲].



شکل ۱-۱۰: نمودارهای نایکوئیست ثبت شده برای سوپرکازن متقارن دو الکترود در محلول آبی $0.5 M Na_2SO_4$

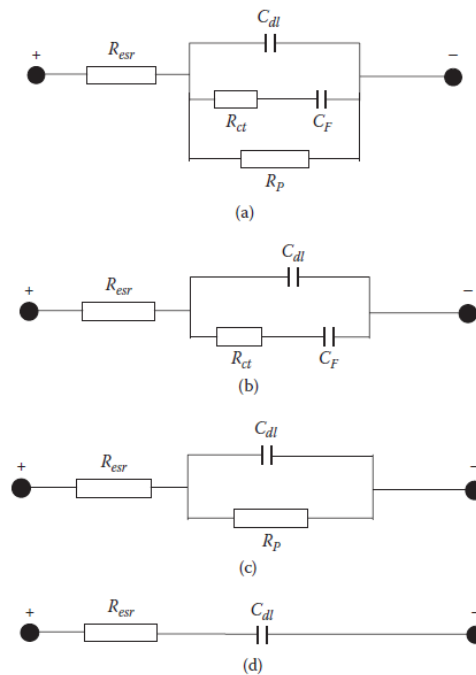
۱-۶-۴-۲- مدارهای معادل (EC)

تجزیه و تحلیل داده‌های EIS را می‌توان با مدل‌سازی یا متناسب‌سازی طیف‌های امپدانس با مدار معادل (EC) انجام داد. این امر، مستلزم ساخت یک EC فیزیکی با معنا که شامل چندین عنصر مورد نیاز است، می‌باشد. بسته به شکل طیف EIS، مدل EC معمولاً از مقاومت (R)، هادی‌ها (L) و خازن (C) متصل شده به صورت سری یا موازی تشکیل می‌شود. پس از طراحی EC، برای متناسب‌سازی طیف EIS می‌توان از نرم‌افزاری به نام Z-view استفاده کرد. کیفیت تناسب را می‌توان با توجه به هم‌پوشانی منحنی متناسب‌سازی با طیف اصلی در فرکانس‌های مشابه ارزیابی نمود [۲].

ECها برای تست دو لایه و شبه‌خازن ایجاد شده‌اند. برای یک سوپرکازن متقارن که شامل ظرفیت دو لایه و شبه‌خازنی است، می‌توان EC را به صورتی ساخت (بخش (a) شکل ۱-۲) که در آن R_{ESR} مقاومت سری معادل، C_{dl} ظرفیت دو لایه، R_{ct} مقاومت انتقال بار واکنش‌های الکتروشیمیایی ایجاد شده ناشی از ظرفیت شبه‌خازنی، C_F ظرفیت شبه‌خازنی و R_p مقاومت موازی واکنش نشت می‌باشند. توجه به این نکته لازم است که ظرفیت شبه‌خازنی به صورت موازی با ظرفیت دو لایه است.

^۱ Open Potential Voltage

بدین ترتیب ظرفیت کل لایه الکتروود، مجموع این دو ظرفیت است. اگر واکنش، نشت موازی نداشته باشد یا سینتیک واکنش آن نسبتاً کند باشد، $R_p \rightarrow \infty$ ، بخش (a) شکل ۱۰۲-۱ می‌تواند به صورت بخش (b) شکل ۱۰۲-۱ ساده شود. اگر فعالیت سینتیک واکنش الکتروشیمیایی ایجاد کننده ظرفیت شبه‌خازنی نسبتاً کند باشد، $R_{ct} \rightarrow \infty$ و $C_F \rightarrow 0$ ، مدار معادل بخش (a) شکل ۱۰۲-۱ به بخش (c) شکل ۱۰۲-۱ کاهش می‌یابد. علاوه بر این، در صورت عدم وجود نشت موازی و واکنش‌های تولید ظرفیت شبه‌خازنی، EC می‌تواند به بخش (d) شکل ۱۰۲-۱ کاهش یابد.



شکل ۱۰۲-۱: ECها برای سوپرکازن‌های شامل دو لایه و ظرفیت شبه‌خازنی (a) مدل کامل، (b) مدل بدون واکنش نشت موازی، (c) مدل بدون واکنش تولید ظرفیت شبه‌خازنی و (d) مدل بدون هر دو واکنش نشت موازی و تولید کننده شبه‌خازنی.

برای EC نشان داده شده در بخش (a) شکل ۱۰۲-۱، امپدانس کل AC (Z) را می‌توان به صورت مجموع بخش حقیقی (Z_R) و موهومی (Z_{Im}) بیان نمود (رابطه (۱۸۴-۱)).

$$Z = Z_R + Z_{Im} = R_{esr} + \frac{R_p(a + (2\pi f)bC_F R_{ct})}{a^2 + b^2} - j \frac{R_p(b - (2\pi f)aC_F R_{ct})}{a^2 + b^2} \quad (184-1)$$

در رابطه فوق $a = 1 - (2\pi f)^2 C_{dl} C_F R_{esr} R_{ct} R_p$ و $b = (2\pi f)(C_{dl} R_{ct} + C_F R_p + C_F R_{ct})$ است. همچنین رابطه (۱۸۴-۱) نشان می‌دهد که هر دو بخش حقیقی و موهومی تابعی از فرکانس AC (f) می‌باشند. اندازه امپدانس کل به صورت رابطه (۱۸۵-۱) می‌باشد.

$$|Z| = \sqrt{\left(R_{esr} + \frac{R_p(a + (2\pi f)bC_F R_{ct})}{a^2 + b^2}\right)^2 + \left(\frac{R_p(b - (2\pi f)aC_F R_{ct})}{a^2 + b^2}\right)^2} \quad (185-1)$$

و زاویه فاز بین بخش‌های حقیقی و موهومی (θ) از رابطه (۱-۱۸۶) محاسبه می‌شود.

$$\theta = \tan^{-1} \frac{Z_{Im}}{Z_R} = \tan^{-1} \frac{(b - (2\pi f)aC_F R_{ct})}{(a + (2\pi f)bC_F R_{ct})} \quad ۱۸۶-۱$$

اگر $\log(Z)$ و $\log(\theta)$ به صورت تابعی از $\log(2\pi f)$ ترسیم شوند، منحنی‌های بدست آمده به ترتیب نمودار بود^۱ اندازه و فاز می‌باشند. همان طور که در شکل ۱-۱۰۱ نشان داده شده است، بهتر است منحنی‌ها به صورت یک نمودار نایکوئیست-ترسیم شوند. به طور کلی، نمودارهای نایکوئیست نسبت به نمودار بود، اطلاعات قابل درک‌تر و توصیفی‌تری در مورد فرایندهای الکتروارائه می‌دهند. بنابراین، در ادامه این بخش از نمودارهای نایکوئیست استفاده می‌گردد. رابطه (۱-۱۸۴) نشان می‌دهد که هر دو بخش حقیقی و موهومی می‌توانند تحت تاثیر پارامترهای الکتروارائه مانند C_F ، R_{ct} ، C_{dl} و R_{esr} قرار گیرند. از نظر تئوری این پنج پارامتر می‌توانند بر اساس امپدانس تجربی و ECهای مشابه شکل ۱-۱۰۲، شبیه‌سازی شوند. با این حال، با وجود تعداد زیادی از پارامترها، شبیه‌سازی دشوار خواهد بود. اثرات بزرگی پارامترهای مختلف را می‌توان در شکل ۱-۱۰۳ مشاهده نمود [۲].

معمولاً، قابل اطمینان‌ترین پارامتر EIS، هنگامی که فرکانس AC بسیار بالا (بیشتر از ۱۰ کیلوهرتز) باشد، R_{esr} است. این را می‌توان از رابطه (۱-۱۸۴)، نمودار مربوطه در بخش (a) شکل ۱-۱۰۳ و EC شکل ۱-۱۰۲ نتیجه گرفت. به عنوان مثال، وقتی که $f \rightarrow \infty$ ، $Z_{Im} \rightarrow 0$ و $Z_R \rightarrow R_{esr}$ ، با بررسی نمودار نایکوئیست بر محور Z_R در انتهای بالای فرکانس در بخش (a) شکل ۱-۱۰۳، مقدار R_{esr} مشخص می‌شود. همچنین بخش (a) شکل ۱-۱۰۳ نشان می‌دهد که مقدار R_{esr} از مقادیر کم Z_R به مقادیر زیاد آن با افزایش R_{esr} شیف‌ت پیدا می‌کند، در حالی که شکل نمودار همان‌طور که از رابطه (۱-۱۸۴) قابل پیش‌بینی بود، تغییر نمی‌کند.

بخش (b) شکل ۱-۱۰۳ اثر خازن دو لایه (C_{dl}) را در نمودار نایکوئیست نشان می‌دهد که نشان دهنده اثرات مشابه ظرفیت شبه‌خازنی (C_F) بر روی C_{dl} است. به منظور بررسی اثر مقاومت موازی واکنش نشت (R_p)، شکل ۱-۱۰۴ منحنی‌های نمونه را برای مقادیر مختلف R_p نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده نمود که با افزایش مقدار R_p ، نیم قوس^۲ مرتبط با آن بزرگتر می‌شود و هنگامی که $R_p \rightarrow \infty$ (نمونه بدون واکنش نشت موازی) یک خط عمودی در حداقل فرکانس بدست می‌آید. همچنین می‌توان این مورد را از هر دو رابطه (۱-۱۸۴) و EC بخش (b) شکل ۱-۱۰۲ پیش‌بینی نمود. در نمونه بدون واکنش نشت موازی، امپدانس مربوط به EC بخش (b) شکل ۱-۱۰۲ را می‌توان به شکل رابطه (۱-۱۸۷) نوشت.

^۱ Bode Plot

^۲ Semi-Arc

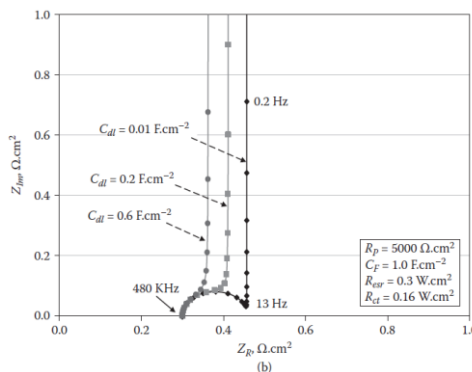
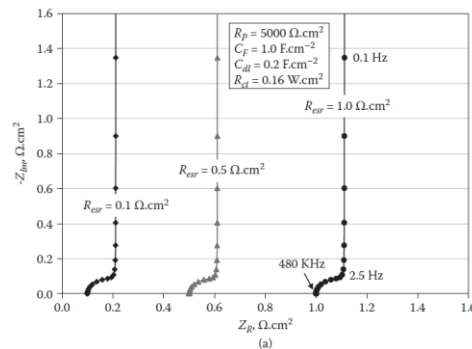
$$Z = R_{esr} + \frac{(2\pi f)^3 C_{dl} C_F^2 R_{ct}^2}{(2\pi f)^4 (C_{dl} C_F R_{ct})^2 + (2\pi f)^2 (C_{dl} + C_F)^2} - j \frac{(2\pi f)^3 C_{dl} C_F^2 R_{ct}^2 + (2\pi f)(C_{dl} + C_F)}{(2\pi f)^4 (C_{dl} C_F R_{ct})^2 + (2\pi f)^2 (C_{dl} + C_F)^2} \tag{۱۸۷-۱}$$

در نمونه بدون واکنش های ایجاد کننده ظرفیت شبه خازنی، EC بخش (b) شکل ۱-۱۰۲ می تواند به بخش (c) شکل ۱-۱۰۲ کاهش یابد و امپدانس مربوطه به صورت زیر بیان می شود.

$$Z = R_{esr} + \frac{R_p}{1 + (2\pi f)^2 R_p^2 C_{dl}^2} - j \frac{(2\pi f) R_p^2 C_{dl}}{1 + (2\pi f)^2 R_p^2 C_{dl}^2} \tag{۱۸۸-۱}$$

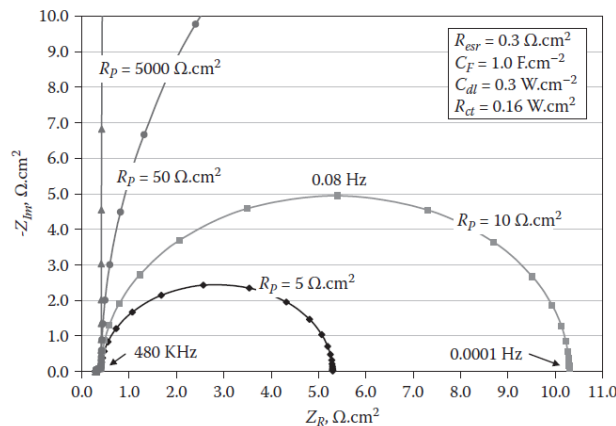
در نمونه بدون واکنش های نشت موازی و تولید کننده ظرفیت شبه خازنی، EC را می توان به صورت بخش (d) شکل ۱-۱۰۲ ساده نمود و امپدانس مربوطه را از رابطه (۱-۱۸۹) محاسبه نمود.

$$Z = R_{esr} - j \frac{1}{(2\pi f) C_{dl}} \tag{۱۸۹-۱}$$



شکل ۱-۱۰۳: نمودارهای نایکوئیست محاسبه شده بر اساس رابطه (۱-۱۸۴) به منظور نشان دادن اثرات (a) مقاومت سری معادل

(R_{esr}) و (b) ظرفیت دو لایه (C_{dl})



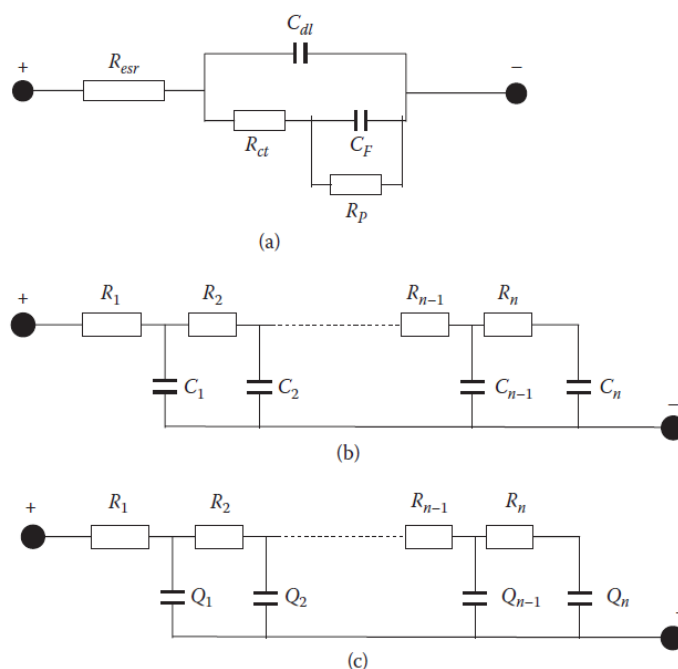
شکل ۱-۱۰۴: نمودارهای نایکوئیست محاسبه شده با توجه به رابطه (۱-۱۸۴) به منظور نشان دادن اثرات مقاومت واکنش نشت

موازی (R_p)

به منظور توسعه سوپرکازن، ECهای ویژه به منظور متناسب‌سازی نتایج تجربی پیشنهاد شده‌اند (شکل ۱-۱۰۵) [۲]. بخش (a)، مشابه بخش (a) شکل ۱-۱۰۲ است، با این تفاوت که مقاومت نشتی موازی به جای موازی بودن با $R_{ct} - C_F$ موازی با ظرفیت شبه‌کازنی C_F است. EC دوم (بخش b) و سوم (بخش c) مدل‌های خط انتقال به منظور حفظ لایه الکتروکود متخلخل هستند. توجه به این نکته لازم است که مدل EC سوم از عناصر فاز ثابت (Q_i) به جای کازن‌های خالص استفاده می‌کند که عمدتاً مرتبط با خط شیب‌دار نایکوئیست در محدوده فرکانس پایین می‌باشند. در بخش (b) و (c) شکل ۱-۱۰۵، مقادیر (بزرگی) R_i ، C_i و Q_i بسته به شرایط واقعی می‌توانند یکسان یا متفاوت باشند. المان فاز ثابت (Q_i) را می‌توان از رابطه (۱-۱۹۰) محاسبه نمود [۲].

$$Q_i = q_i^{-1}(2\pi f)^{-n} \cos\left(-\frac{\pi}{2}n\right) + jq_i^{-1}(2\pi f)^{-n} \sin\left(-\frac{\pi}{2}n\right) \quad ۱۹۰-۱$$

که q_i فاکتور تناسب است و n المان فاز ثابت است که تغییر فاز را مشخص می‌کند. هنگامی که $0.8 < n < 1.0$ باشد، q_i را می‌توان تقریباً به صورت ظرفیت با واحد $\Omega^{-1} \cdot s^n$ توصیف نمود.

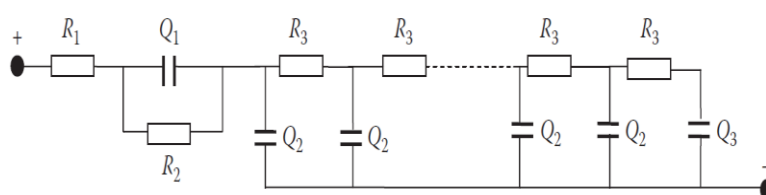


شکل ۱-۱۰۵: مدارهای معادل برای سوپرکازن‌هایی شامل هر دو ظرفیت دو لایه و شبه‌خازنی. (a) جایگزین مدل بخش (a) شکل ۱-۱۰۲، (b) مدل خط انتقال، (c) مدل خط انتقال با ظرفیت خالص جایگزین شده با فاز ثابت

۱-۶-۴-۳- شبیه‌سازی داده‌های سوپرکازن به منظور دستیابی به مقادیر پارامترها

همان‌طور که در شکل ۱-۱۰۱ نشان داده شده است، نمودارهای نایکوئیست اندازه‌گیری شده شامل یک نیم‌دایره تغییر شکل یافته در محدوده فرکانس پایین و یک خط شیب‌دار در محدوده فرکانس بالا هستند. بین این دو فرکانس یک محدوده باریک با یک خط مستقیم شیب‌دار قرار دارد. به دلیل عدم وجود واکنش ایجادکننده ظرفیت شبه‌خازنی، این نیم‌دایره تغییر شکل یافته نباید به یک فرایند الکتروشیمیایی اختصاص یابد. توجه به این نکته لازم است که در این سلول، از یک صفحه استیل ضدزنگ به عنوان کلکتور جریان استفاده شده است که از رسانایی کمتری نسبت به سایر فلزات مانند AL، Ni و غیره برخوردار است. بنابراین، نیم‌دایره ناشی از اثرات واسط بین صفحه استیل ضدزنگ با رسانایی کم و لایه کربن الکتروود است. این مساله با انجام آزمایشات بیشتر با صفحه استیل ضدزنگ جایگزین شده با صفحه کربن تایید شد (تمام شرایط دیگر سلول ثابت است). نیم‌دایره تغییر شکل یافته در محدوده فرکانس بالا از بین می‌رود، اگرچه سایر قسمت‌های نمودار نایکوئیست هنوز هم قابل مشاهده است. بر اساس نمودارهای موجود در شکل ۱-۱۰۱ و شرایط آزمایش، یک مدار معادل به منظور متناسب‌سازی داده‌های تجربی ارائه شده است (شکل ۱-۱۰۶). بخش اول این EC از R_1 ، R_2 و Q_1 تشکیل شده است که مقاومت‌های کنتاکت و المان فاز ثابت هستند که نیم‌دایره تغییر شکل یافته شکل ۱-۱۰۱ را نشان می‌دهند. R_3 ، Q_2 و Q_3 مرتبط با لایه الکتروود متخلخل می‌باشند و خطوط مستقیم شیب‌دار را در شکل ۱-۱۰۱ نشان می‌دهند [۲].

به منظور متناسب‌سازی داده‌ها می‌توان از یک برنامه E-View استفاده نمود. این مدل متناسب‌سازی خوبی را نمایش داده است. پارامترهای شبیه‌سازی شده در جدول ۱۸-۱ نشان داده شده است [۲]. بر اساس جدول ۱۸-۱، هنگامی که امپدانس Q_1 بسیار کوچک باشد، مجموع R_1 و R_2 ممکن است نشانگر مقاومت معادل سری سوپرکازن باشند. با توجه به رسانایی پایین کلکتورهای جریان استیل ضدزنگ و لایه کربن (۱۰ wt % کربن رسانا)، R_2 بسیار بزرگ است. با این حال، می‌توان با افزایش محتوای کربن رسانا، آن را به میزان قابل توجهی کاهش داد. EC در شکل ۱-۱۰۶ نشان می‌دهد که Q_2 باید نشانگر ظرفیت دولایه باشد که دارای مقدار $\sim 0.1 F \cdot cm^{-2}$ و متناسب با مقادیر بدست آمده از هر دو روش CV و CDC لایه الکتروود مشابه، است. بنابراین، اندازه‌گیری EIS و EC پیشنهادی در شکل ۱-۱۰۶، منطقی به نظر می‌رسد.



شکل ۱-۱۰۶: EC برای شبیه‌سازی داده‌های شکل ۱-۱۰۱ برای سوپرکازن‌ها

جدول ۱-۱۸: پارامترهای شبیه‌سازی شده بر اساس داده‌های شکل ۱-۱۰۱ برای تغییر محتوای کربن رسانا (C45) در لایه الکتروود [۲]

n_3	$q_3(\Omega^{-1} \cdot S^{n_3})$	n_2	$q_2(\Omega^{-1} \cdot S^{n_2})$	n_1	$q_1(\Omega^{-1} \cdot S^{n_1})$	$R_3 (\Omega \cdot cm^2)$	$R_2 (\Omega \cdot cm^2)$	$R_1 (\Omega \cdot cm^2)$	محتوای کربن (wt%)
0.934	1.72×10^{-2}	0.962	1.05×10^{-1}	0.916	1.39×10^{-5}	1.07×10^0	3.12×10^0	4.10×10^{-1}	۱۰
0.938	1.37×10^{-2}	0.961	9.14×10^{-2}	0.930	1.21×10^{-5}	9.00×10^{-1}	1.76×10^0	6.03×10^{-1}	۱۵
0.930	1.06×10^{-2}	0.959	7.70×10^{-2}	0.903	1.53×10^{-5}	1.08×10^{-1}	1.22×10^0	4.52×10^{-1}	۲۰

۱-۶-۵- تعیین مشخصات فیزیکی مواد در سوپر خازن‌ها

۱-۶-۵-۱- ریزبینی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

در روش SEM از پرتوهای الکترونی برای اسکن نمونه استفاده می‌کند (شکل ۱-۱۰۷). به نمونه، پرتو الکترونی متمرکز شده تابیده می‌شود و سیگنال‌های تولید شده تصاویر مفیدی را ایجاد می‌کنند که مورفولوژی سطح نمونه را به همراه دارد. به منظور جلوگیری از اثرات شارژ شدن که می‌تواند موجب کاهش کیفیت تصویر در وضوح بالا شود، نمونه باید از نظر الکترونیکی رسانا باشد. برای جلوگیری از این امر، در برخی نمونه‌های عایق از طلای کندوپاش شده^۱ به منظور ایجاد یک لایه سطحی رسانا با ضخامت نانومتر استفاده می‌شود.

هنگامی که الکترون مورد نظر به سطح نمونه برخورد می‌کند، به جای آن که فوراً منعکس شود (قبل از برخورد با اتم سطح و ناحیه‌ای از تحریک اولیه که در آن سیگنال‌ها ایجاد می‌شوند) مقداری نفوذ می‌کند. متداول‌ترین سیگنال‌هایی که برای تصویربرداری استفاده می‌شوند شامل الکترون‌های ثانویه (تولید شده از فرایند یونیزاسیون)^۲، الکترون‌های پراکنده شده برگشتی^۳ و پرتوهای ایکس مشخصه^۴ هستند. در شرایط نرمال، الکترون‌های ثانویه ایجاد شده از پراکندگی سطح غیرالاستیک، می‌توانند بسته به زاویه برخورد با تعداد بیشتری به آشکارساز برسند و اطلاعات توپوگرافی تولید کنند.

الکترون‌های پراکنده شده برگشتی، الکترون‌های انرژی بالایی هستند که به صورت الاستیکی منحرف می‌شوند یا به سمت آشکارساز بازتاب می‌شوند. این بازتاب^۵، داده‌های ترکیب نمونه را فراهم می‌کند زیرا المان‌های سنگین‌تر موجب بازتاب‌های با شدت بالاتر می‌شوند و در نتیجه تصاویر روشن‌تری را نسبت به عناصر سبک‌تر تولید می‌کنند. پرتوهای ایکس مشخصه می‌توانند توزیع عناصر شیمیایی را آشکار سازند. عیب SEM این است که نیاز به یک نمونه جامد و پایدار در خلاء، دارد. به طور معمول، مواد اشباع شده با هیدروکربن‌ها، نمونه‌های مرطوب و مواد آلی و رس‌های مرطوب تا زمانی که خشک شده انجمادی (لیوفیلیزه)^۶ شوند با SEM سازگار نیستند.

در مطالعات سوپر خازن‌ها، SEM می‌تواند اطلاعات مهمی در مورد مورفولوژی سطح اجزاء سلول و به طور خاص در هنگام تجزیه و تحلیل تخلخل غشای جداساز و مورفولوژی الکتروکاتد ارائه دهد. تصاویر سطح مواد را می‌توان قبل و بعد از تغییرات یا رفتارهای شیمیایی یا فیزیکی خاص جمع‌آوری نمود تا تاثیر آنها بر فازها و مورفولوژی‌های مواد بررسی شود. به عنوان مثال از SEM برای بررسی شکاف ساختاری محدوده پوشیده از نانوتیوب‌های تک دیواری (SWNT) پس از

^۱ Gold Sputtered

^۲ Secondary Electrons

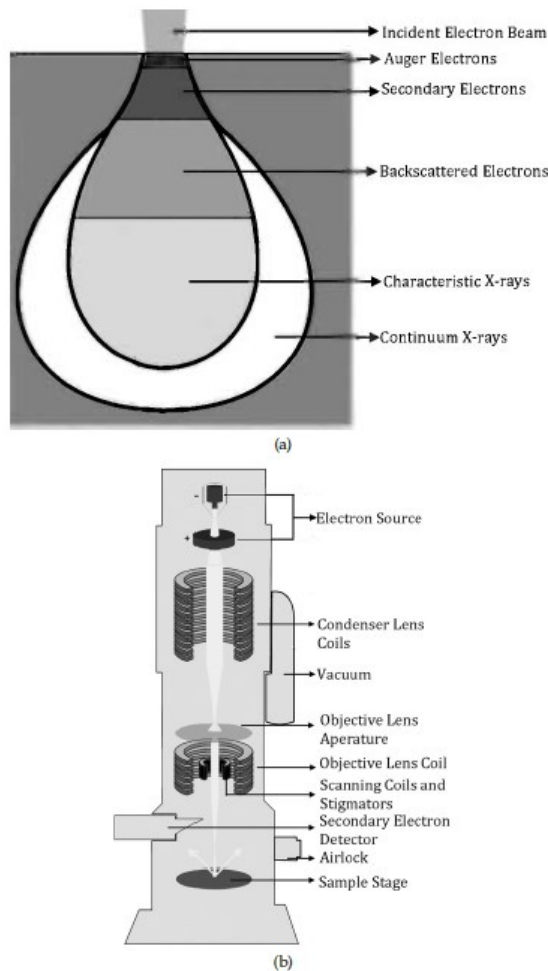
^۳ Backscattered Electrons

^۴ Characteristic X-rays

^۵ Backscattering

^۶ Lyophilize

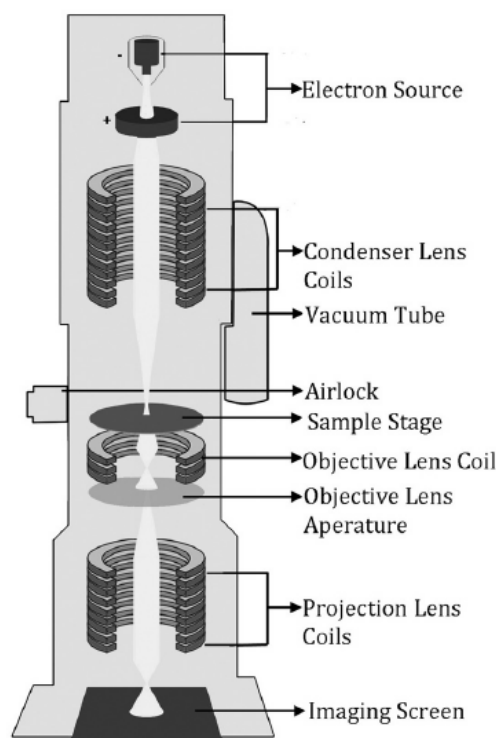
افزودن مایع (پایداری در الکترولیت)، یا بررسی برهم‌کنش‌های لایه‌ای صفحات گرافن در یک فیلم شفاف استفاده می‌شود. SEM همچنین می‌تواند برای شناسایی موقعیت‌های عناصر فلزی شبه‌خازنی در ساختارهای کربن کامپوزیت مفید باشد [۲].



شکل ۱-۱۰۷: (a) سیگنال‌های حاصل از تعاملات پرتو الکترونی و نمونه و نواحی که از هر نوع سیگنال قابل تشخیص است، (b) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).

۱-۶-۵-۲- ریزبینی با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

مشابه SEM، در ریزبینی با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نیز از پرتو الکترونی بسیار متمرکز استفاده می‌نماید (شکل ۱-۱۰۸). با این حال، تصویربرداری TEM برای دستیابی به کیفیت خوب تصویر، به نمونه‌ای بسیار نازک احتیاج دارد. این بدین معنی است که تهیه نمونه بسیار مهم است. یک لایه نمونه باید به اندازه کافی نازک باشد، تا الکترون‌ها بتوانند از آن عبور کنند. یک تفنگ الکترونی پرتوهای پرانرژی را منتشر می‌کند که می‌توانند تا چند میکرون به داخل مواد جامد نفوذ کنند.



شکل ۱-۸-۱: شماتیک یک میکروسکوپ الکترونی عبوری به صورت ساده

اجزاء اساسی یک تجهیز TEM شامل یک تفنگ الکترونی، لنزها، آشکارسازها و یک نگهدارنده نمونه است (شکل ۱-۸-۱). یک سیستم متمرکزکننده سه یا چهار مرحله‌ای، برای کنترل تنوع دیافراگم روشنایی و سطح روشن شده نمونه وجود دارد. الکترون‌ها بعد از عبور از نمونه، از یک سیستم تشخیص تصویربرداری عبور می‌کنند و تصویر نمایش داده می‌شود. TEM در ترموگرافی مواد یا بررسی نقص‌های بلوری کاربرد فراوان دارد. با این حال، تجزیه و تحلیل TEM دوبعدی است و ممکن است تشخیص برخی از ویژگی‌ها از یک تصویر دشوار باشد. علاوه بر این، ترکیبی از پرتو ولتاژ زیاد و منابع الکترونی با توان بالا، این تکنیک را برای بسیاری از انواع نمونه‌ها مخرب می‌کند.

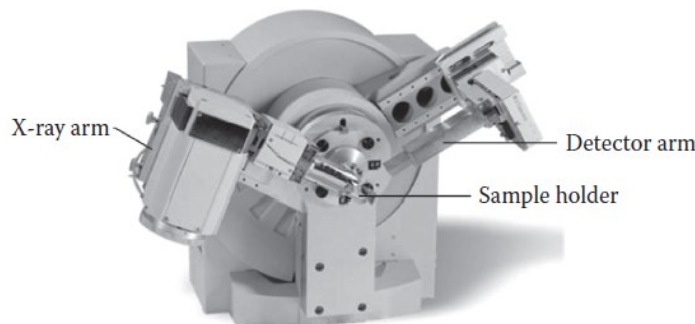
در سوپرکازن‌های الکتروشیمیایی، از TEM برای جمع‌آوری و بررسی ریزساختارهای مواد الکتروود و ارائه اطلاعات در مورد قرارگیری منافذ استفاده می‌شود. اگر نمونه کریستالی باشد، الکترون‌ها، صفحات اتمی^۱ موجود در داخل مواد را پراکنده می‌کنند و موجب می‌شوند که وضوح ساختار شبکه کریستالی به مقیاس اتم کاهش یابد. همچنین از TEM می‌توان برای تخمین تراکم نانولوله‌های کربنی (CNT) یا ضخامت لایه گرافن استفاده نمود. مشابه SEM، TEM نیز می‌تواند تغییرات در ساختار منافذ یا ترتیب قرارگیری آنها را پس از اینکه ماده دچار تغییرات شیمیایی یا فیزیکی خاصی شد، نشان دهد [۲].

منظور صفحاتی است که در آنها اتم‌ها در طول شکل‌گیری کریستال خود را در یک الگوی منظم قرار می‌دهند. ^۱

۱-۶-۵-۳- تفرق اشعه ایکس (XRD)

XRD یک روش غیرمخرب برای تاباندن پرتوهای اشعه ایکس به نمونه برای آنالیز پرتوهای منتقل شده و پراش یافته است. همان‌طور که در شکل ۱-۱۰۹ نشان داده شده است، سه جزء اصلی یک XRD شامل بازوی واحد تولید اشعه ایکس، نگهدارنده نمونه و بازوی آشکارساز می‌باشد. آشکارساز می‌تواند در اطراف نمونه بچرخد تا شدت اشعه ایکس را در زوایای مختلف اندازه‌گیری کند. زاویه‌ها، شدت و عرض‌های پیک طیف‌های منتجه، بخش‌های کلیدی به منظور آنالیز نمونه و محاسبه اطلاعات مربوط به نمونه بر اساس پایگاه داده، هستند. هنگامی که یک نمونه همگن یا تک‌فاز باشد، XRD بهترین عملکرد را دارد. برای ساختارهای کریستالی غیر ایزومتریک، نمایه‌سازی الگوها بسیار مشکل است و مواد آمورف^۱ را نمی‌توان شناسایی کرد.

XRD به صورت گسترده برای توصیف و شناسایی مواد کریستالی ناشناخته، تعیین ساختارها و جهت‌گیری کریستال‌ها یا تک‌دانه‌ها و اندازه‌گیری فاصله‌های بین لایه‌ها یا ردیف‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. XRD همچنین می‌تواند خلوص یا بافت (آرایش بلورهای یک ماده چند بلوری) نمونه را اندازه‌گیری نماید. در تحقیقات مرتبط با سوپرکازن‌ها معمولاً از XRD برای جمع‌آوری اطلاعات در مورد قرارگیری ساختار، اندازه بلوری، نواقص و تغییرات مواد پس از انجام مراحل خاص استفاده می‌شود [۲].



شکل ۱-۱۰۹: یک نمونه دستگاه XRD مدرن

۱-۶-۵-۴- طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس (EDX)

EDX معمولاً همراه با SEM استفاده می‌شود و در آن از تفنگ الکترونی و تجهیزات تصویربرداری به منظور تعیین موقعیت نمونه موردنظر استفاده می‌شود. به منظور انجام آنالیز EDX یک نمونه، آشکارساز تصویربرداری الکترونی با سیستم آشکارساز اشعه ایکس جایگزین می‌شود. همان‌طور که در بخش‌های قبل اشاره شد، یک پرتو الکترونی که با یک نمونه برخورد می‌کند، انواع مختلفی از سیگنال‌ها از جمله پرتوهای ایکس مشخصه را تولید می‌کند.

^۱ Amorphous Materials

اشعه ایکس زمانی ایجاد می‌شود که الکترون‌های برخوردی، موجب خارج شدن یک الکترون از پوسته داخلی شوند. یک الکترون پوسته خارجی، حفره را پر می‌کند و اختلاف انرژی را به صورت اشعه ایکس آزاد می‌کند. انرژی اشعه ایکس بیانگر مشخصات ساختار اتمی و اختلاف بین پوسته‌های الکترون است. به عنوان مثال، اشعه ایکس P Ka دارای سطح انرژی ۲ Kev است و نشان دهنده مشخصات اتم فسفر است که تحت پرتو یک پوسته (α) از اوربیتال L به اوربیتال K قرار گرفته است. آشکارساز اشعه ایکس را جمع می‌کند و آنها را قبل از ارسال برای پردازش و آنالیز به منظور تولید طیف شدت، به ولتاژ تبدیل می‌کند.

EDX یک ابزار مفید برای تحقیقات در حوزه سوپرکازن‌ها است. به عنوان مثال، برای تعیین پراکندگی اتمی یک سطح نمونه مورد استفاده قرار می‌گیرد. اما EDX دقت اندازه‌گیری را به دلایل:

(۱) هم‌پوشانی پیک‌ها

(۲) وضوح آشکارساز

(۳) انتشار اشعه ایکس در همه جهات

از دست می‌دهد [۲].

۱-۶-۵-۵- طیف‌نمایی فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS)

این روش همچنین با عنوان طیف‌سنجی الکترونی برای تجزیه و تحلیل شیمیایی^۱ (ESCA) شناخته می‌شود. XPS از اشعه ایکس و پدیده فوتوالکتریک برای مطالعه ساختار الکترونیکی، ترکیبات چند جزئی، حالت‌های شیمیایی و الکترونی، پیوند الکترونی و آنالیز سطح استفاده می‌نماید. در عمل، یک پرتو اشعه ایکس با طول موج تک رنگ به یک نمونه تابیده می‌شود. این تابش موجب می‌شود که هسته الکترون‌ها از نمونه، بر انرژی پیوند خود غلبه کرده و در سطح نمونه در محل موردنظر خود قرار گیرند.

در انرژی‌ها و طول موج‌های مختلف، پیوندهای مشخصی با اشعه یا پرتو در تاثیر متقابل هستند. کل فرایند باید در یک UHV^۲ انجام شود و می‌تواند اطلاعات زیادی را در مورد ترکیب مولکولی یک سطح دهد. این تکنیک اغلب در صنعت به منظور مطالعه کاتالیست‌ها، اصلاح سطح پلیمر، خوردگی، چسبندگی، مواد نیمه‌رسانا و دی‌الکترونیک، بسته‌بندی الکترونیکی، واسطه‌های مغناطیسی و پوشش‌های فیلم نازک استفاده می‌شود.

در ارتباط با سوپرکازن‌ها، معمولاً از XPS برای بررسی حالت‌های اکسیداسیون مواد شبه‌خازنی مختلف، عامل‌دار کردن الکتروود از طریق آنالیز عنصری و آنالیز خصوصیات شیمیایی الکترولیت‌های پیشرفته استفاده می‌شود. تمام این داده‌ها به محققان کمک می‌کند تا ارتباط بین ساختارهای شیمیایی و خصوصیات خازنی مواد را تعیین کنند [۲].

^۱ Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

^۲ Ultrahigh Vacuum Environment

۱-۶-۵-۶- طیف سنجی رامان (RS)

RS یک تکنیک طیف‌سنجی است که بر اساس پراکندگی غیرالاستیک یا رامان^۱ منبع نور تک رنگ بر روی یک نمونه عمل می‌کند. یک دستگاه RS معمولی باید دارای منبع تحریک (تولید لیزر)، سیستم تزریق نور و جمع‌آوری نوری، طیف‌سنجی نوری^۲ (برای فیلتر و انتخاب طول موج) و یک آشکارساز باشد. این روش پراکندگی غیرالاستیک ضعیف که هنگام تعامل فوتون با ابر الکترونی (اثر Raman) اتفاق می‌افتد را اندازه می‌گیرد. مولکول‌ها فوتون‌ها را جذب می‌کنند، برانگیخته می‌شوند و سپس فوتون‌هایی با طول موج‌های مختلف را منتشر می‌کنند که در نتیجه آن مولکول به حالت چرخشی یا ارتعاشی متفاوت از حالت اولیه خود باز می‌گردد.

یک فیلتر تمام نور پراکنده شده الاستیک که همان طول موج فوتون‌های برخوردی را دارد، از بین می‌برد. اطلاعات شیفته انرژی جمع‌آوری شده در طول طیف طول موج برای مطالعه ارتعاشات، چرخش و سایر انتقال‌های با فرکانس پایین در مولکول‌ها، استفاده می‌شود. RS در بیشتر نمونه‌های مولکولی قابل استفاده است و برای آزمایش مواد جامد، گازها و حالت‌های آبی انعطاف‌پذیر است. RS همچنین می‌تواند مخلوط‌ها را از طریق پیک‌های مشخص که مانند اثر انگشت گروه‌های عاملی خاص در یک مولکول هستند، شناسایی کند. این تکنیک بسته به وضوح طیف، در هر دو روش کمی و کیفی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

از رامان به عنوان یک ابزار مکمل TEM و XPS به منظور بررسی ساختارها و تغییرات ترکیب شیمیایی مواد الکتروود سوپرخازن که دچار تغییرات شیمیایی و فیزیکی شده‌اند (مانند خصوصیات گرافن، فیلم‌های نازک و مواد الکتروود که واکنش‌های ردوکس شبه‌خازنی را تحمل می‌کنند)، استفاده می‌گردد. همچنین استفاده از آن برای مطالعات تزریق یون به مواد الکتروود مانند نانوکامپوزیت‌های گرافن- SnO_2 در محلول اسیدی، عملکرد موفق داشته است. در CNTها نیز از رامان پس از حرارت دادن یا بازپخت شیمیایی به منظور تعیین خصوصیات خازنی بهینه استفاده می‌شود [۲].

۱-۶-۵-۷- طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)

FTIR یک روش طیف‌سنجی تحلیلی است که از طیف نور مادون قرمز برای بررسی تعاملات نمونه استفاده می‌کند (شکل ۱-۱۱۰). در واقع، اشعه مادون قرمز (IR) به نمونه تابیده می‌شود و مقداری از آن توسط مواد جذب شده و مقداری از آن عبور می‌کنند. فوتون‌های مادون قرمز جذب شده موجب تحریک مولکول‌ها به حالتی که در آن انرژی ارتعاشی بالاست می‌شوند و طول موج جذب شده نشان دهنده ساختار مولکولی نمونه است. نتیجه، مشخصات منحصر به فرد یک ماده است. از اثر انگشت FTIR می‌توان به طور کمی برای تعیین غلظت با دقت چند قسمت در میلیون استفاده نمود. همچنین از نظر کیفی، FTIR می‌تواند برای شناسایی کیفیت مواد بکار گرفته شود.

^۱ Raman

^۲ Spectrophotometer

برای سوپرکازن‌ها، معمولاً از FTIR با TEM، SEM، XRD، BET و سایر تکنیک‌ها برای توصیف مواد الکترو استفاده می‌شود. به عنوان مثال، FTIR برای بررسی و تایید شیمیایی وجود لایه‌های پلیمر خیلی نازک یکنواخت بر روی الکترودهای نانوفیبرهای کربن استفاده می‌شود. FTIR، SEM و XRD همچنین برای مطالعات مورفولوژی سطح مواد، به عنوان مثال تغییرات سطح ایجاد شده در هنگام فعال شدن فیلم‌های نازک پلی‌اکریلونیتریل که روی فیبرهای کربن ترسیب شده است، مورد استفاده قرار می‌گیرند. کاربردهای دیگر شامل آنالیز الکترودهای CNT پس از ترسیب پلی آنیلین (PANI) و ساختارهای متخلخل ورق‌های گرافن اصلاح شده با اتیل‌امین است [۲].



شکل ۱-۱۱۰: یک نمونه دستگاه FTIR مدرن

۱-۶-۶- آنالیز BET

روش BET بر اصول ترمودینامیکی جذب غیرقطبی گاز بر روی سطح مواد استوار است (شکل ۱-۱۱۱). این روش با تجزیه و تحلیل ایزوترم‌های جذب گاز نیتروژن، آرگون یا دی‌اکسید کربن در مقایسه با یک سلول مرجع، اندازه‌گیری‌های دقیق سطح را نشان می‌دهد. در ابتدا نمونه به طور کامل بدون گاز می‌شود تا تمام گاز موجود در حجم نمونه خارج شود. در طول آزمایش، فیلمی از یک گاز مورد آزمایش بر روی سطح نمونه شکل داده می‌شود و به منافذ نفوذ می‌کند. میزان گاز واجذب شده^۱ در طی بی‌گاز کردن نهایی اندازه‌گیری می‌شود. آنالیز ایزوترم‌های جذب و واجذب شده، امکان محاسبه سطح ویژه کل (معمولاً m^2/g) و همچنین تعیین اندازه منافذ را فراهم می‌نماید. از آنجایی که سطح موثر و اندازه منافذ هر دو در تعیین ظرفیت خازنی مواد مهم هستند، از BET برای تعیین سطح موثر مواد الکترو مانند کربن فعال و گرافن استفاده می‌شود. اندازه‌گیری منافذ، قابلیت تخمین اثرات الکتروشیمیایی یک ماده فعال در هنگام تطبیق یافتن با یک الکترولیت خاص را فراهم می‌کند. اندازه منافذ و سطح موثر، شاخص‌های خوبی برای تعیین تغییرات ساختاری بعد از عملیات شیمیایی یا گرمایی هستند [۲].

^۱ Desorption



شکل ۱-۱۱۱: یک نمونه دستگاه BET مدرن

۷-۱- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

سوپرخازن‌ها به سه دسته خازن‌های دو لایه، شبه‌خازن‌ها و خازن‌های هیبریدی تقسیم می‌شوند که هر کدام مشخصات طراحی و ویژگی‌های عملکردی خاص خود را دارند. مباحث این فصل اصول عملکردی سوپرخازن‌ها، اجزاء و مواد سوپرخازن‌ها، روش‌های طراحی و ساخت و در نهایت روش‌های تشخیصی یا عیب‌یابی سوپرخازن‌ها را شامل شد.

فصل ۲

اصول طراحی، ساخت و بکارگیری
کوئیل‌های مغناطیسی ابررسانا

مقدمه

ابرسانا در سال ۱۹۱۱ کشف شد و در دهه ۱۹۷۰، کویل‌های مغناطیسی ابررسانا (SMES)^۱ برای اولین بار به عنوان یک فناوری ذخیره انرژی پیشنهاد شدند. از آنجایی که سیستم‌های SMES دارای پاسخ سریع و راندمان بالایی هستند، در تاسیسات الکتریکی و نظامی مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این فصل از ضابطه اصول عملکردی SMES، اجزاء و مواد لازم برای آنها، روش‌های طراحی و ساخت آنها بررسی می‌شوند.

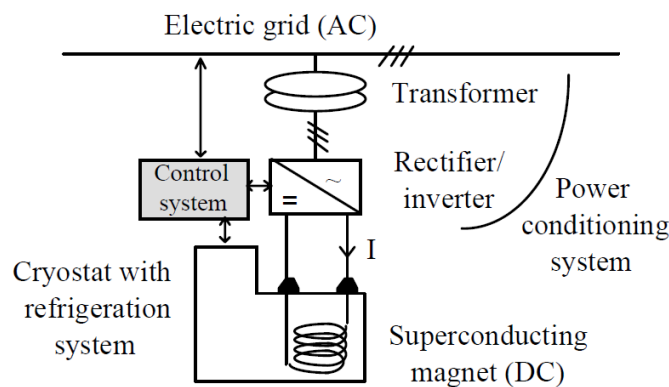
۱-۲- اصول کارکرد و اجزاء کویل‌های مغناطیسی ابررسانا

در سیستم‌های SMES، انرژی در میدان مغناطیسی ایجاد شده توسط جریان DC گذرنده از سیم‌پیچ ابررسانا ذخیره می‌شود. انرژی ذخیره شده القایی (E با واحد ژول) و توان نامی (P با واحد وات) مشخصات معمولی برای تجهیزات SMES هستند که با استفاده از روابط زیر محاسبه می‌شوند.

$$E = \frac{1}{2} LI^2 \quad 1-2$$

$$P = \frac{dE}{dt} = LI \frac{dI}{dt} = VI \quad 2-2$$

در این روابط، L اندوکتانس کویل ابررسانایی، I جریان DC گذرنده از کویل و V ولتاژ کویل است. انرژی به صورت جریان در گردش ذخیره می‌گردد. انرژی را می‌توان از واحدهای SMES با پاسخ تقریباً لحظه‌ای دریافت نمود [۶۴]. در شکل ۱-۲ یک مدار شماتیک SMES متصل به شبکه AC نشان داده شده است [۶۶].



شکل ۱-۲: مدار شماتیک SMES متصل به شبکه

یک سیستم SMES شامل ۴ بخش است:

۱- کویل ابررسانا و بخش‌های پشتیبانی لازم

^۱ Superconducting Magnetic Energy Storage

۲- خنک کننده کرایوژنیک^۱ یا سیستم کرایوژنیک.

۳- سیستم مناسب‌سازی توان (PCS)^۲.

۴- سیستم کنترل.

کویل ابرسانا و بخش‌های پشتیبانی آن شامل یک کویل اصلی و یک کویل حفاظتی می‌باشد. کویل ابرسانا قلب یک سیستم SMES است که انرژی را در میدان مغناطیسی ایجاد شده توسط یک جریان در گردش ذخیره می‌کند. حداکثر انرژی ذخیره شده را می‌توان با دو عامل تعیین نمود:

- سایز و هندسه کویل، کویل بزرگتر، انرژی بیشتری دارد.

- مشخصات هادی، که حداکثر جریان را تعیین می‌کند.

مواد ابرسانا استفاده شده به عنوان کویل در سیستم‌های SMES در دو نوع ابرسانای دما پایین^۳ (LTS) و ابرسانای دما بالا^۴ (HTS) تقسیم‌بندی می‌شوند.

در حال حاضر از آلیاژ ابرسانای نیوبیوم و تیتانیوم (Nb-Ti) استفاده می‌شود که این آلیاژ به دمای ۴/۲ کلوین برای کار نیاز دارد. اگرچه این آلیاژ عملکرد خوبی دارد اما هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌گذاری زیادی نیاز دارد، به همین دلیل محققان بیشتر به استفاده از HTS که دمای بحرانی بالاتری دارد، علاقه‌مند هستند. سیستم حفاظت متناسب با توان و اندازه SMES تغییر می‌کند و عملکرد اصلی آن حفظ انرژی و پایداری سیستم در شرایط هر نوع شکست در سیستم است [۶۵].

کویل‌ها را می‌توان به سه سایز کوچک، متوسط و بزرگ دسته‌بندی کرد. در تعیین دسته‌بندی اندازه کویل‌ها از رویکردهای متفاوتی استفاده می‌شود که با توسعه فناوری متفاوت است. کویل‌های بزرگ دارای قطرهای به اندازه کافی بزرگ هستند که به استفاده از هادی‌های کاملاً پایدار نیاز دارند. از طرف دیگر چگالی جریان کویل‌های کوچک بسیار کم است و لزومی به استفاده از هادی‌های پایدار نیست. در این بین کویل‌های متوسط دارای اندازه‌ای بین کویل‌های کوچک و بزرگ می‌باشند. از آنجایی که ذخیره انرژی به اندازه کافی زیاد است، حفاظت در برابر گرمای بیش از حد و اضافه ولتاژ نیاز است. از طرف دیگر برای بهره‌گیری از چگالی جریان زیاد، اندازه به مقدار لازم کوچک است. در کاربردهای سیستم قدرت قطر کویل‌های بزرگ ۱ تا ۵ متر و قطر کویل‌های کوچک کمتر از ۱۰ سانتیمتر است. با این حال برای سیستم‌های SMES با ظرفیت ذخیره‌سازی چند گیگاوات ساعت به کویل‌هایی با قطر تا ۱ کیلومتر و بیشتر و ارتفاع چند ده متری نیاز می‌باشد. اینها سیستم‌های هستند که برای غلبه بر نیروهای شعاعی بزرگ باید در زیر زمین قرار گیرند.

^۱ Cryogenic

^۲ Power Conditioning System

^۳ Low Temperature Superconductor(LTS)

^۴ High Temperature Superconductor(HTS)

در کویل‌های بزرگ معمولاً از هادی‌های ترکیب مس Nb-Ti استفاده می‌شود و ساختار کویل به طور کلی از نوع پنکیک است. به منظور پایدارسازی از مس استفاده می‌شود و می‌توان از آلومینیوم هم برای این منظور استفاده نمود. اگرچه آلومینیوم مزایای بیشتری نسبت به مس دارد، اما باید به شکل خالص باشد که قدرت فیزیکی کمی دارد. در کویل‌های کوچک معمولاً از هادی‌های Nb-Ti یا Ni_2-Sn_3 استفاده می‌شود. از آنجا که Nb-Sn یک ماده شکننده است و می‌توان آن را فقط به عنوان لایه‌های خیلی نازک کنترل کرد، بنابراین با یک تکنیک خاص به صورت نوار ساخته می‌شود.

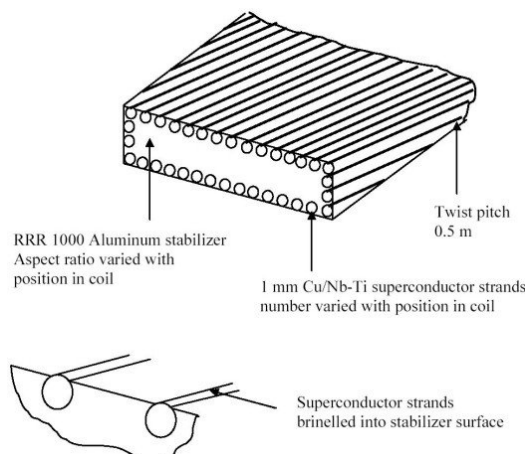
در کویل‌های اندازه متوسط معمولاً از هادی‌های با مقطع کوچک پایدار استفاده می‌شود و چگالی جریان معمولاً زیاد است [۶۷].

ابررساناها را می‌توان به طور گسترده به مواد نوع I و نوع II طبقه‌بندی نمود. مواد نوع I (مانند سرب یا قلع) چگالی جریان بالایی دارند اما مساحت سطح مقطع در دسترس آنها بسیار محدود است. بنابراین ظرفیت حمل جریان آنها بسیار ناچیز است و از آنها نمی‌توان در سیستم‌های SMES استفاده کرد.

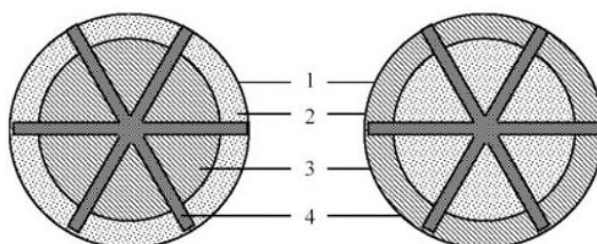
مواد نوع II (مانند Nb-Ti، V_3Ga و Nb_3Sn) دارای مقادیر میدان و ظرفیت حمل جریان بالا هستند، بنابراین این مواد به شرطی که شرایط کار در حالت ابررسانایی فراهم باشد، برای استفاده در کویل‌های ابررسانا مناسب هستند.

در حال حاضر با پیشرفت‌های مداوم در فناوری ابررسانا، امکان استفاده از ابررساناهای دما بالا در سیستم‌های SMES وجود دارد. دمای بحرانی این هادی‌ها در حدود ۶۰ تا ۸۰ درجه کلوین است. برای کویل‌های ساخته شده با ابررساناهای دما بالا می‌توان از نیتروژن مایع به جای هلیوم استفاده شود که ارزانتر است. با این حال عملکرد این مواد جدید در سطحی قرار ندارد که امکان استفاده از آنها در سیستم‌های قدرت وجود داشته باشد.

سیم‌های ابررسانا هزاران رشته سیم ابررسانا دارند که این رشته‌ها با مس یا آلومینیوم پشتیبانی می‌شوند. این مواد پایدارساز نامیده می‌شوند زیرا وقتی هادی‌ها پالس‌های حرارتی بزرگی را تجربه می‌کنند، به حفظ رسانایی کمک می‌کنند. در شکل ۲-۲ یک مونتاژ هادی نمونه برای جریان ۲۰۰ KA نشان داده شده است [۶۷].



شکل ۲-۲: یک مونتاژ هادی نمونه برای جریان ۲۰۰ KA



شکل ۲-۳: دو ساختار متفاوت هادی پیشنهاد شده برای KA ۱۰۰: ۱: پوشش (آلیاژ (+ عایق))، ۲: رشته‌های $Nb-Ti$ در ماتریس مس، ۳: پایدارساز ۴: ساختار تقویت کننده

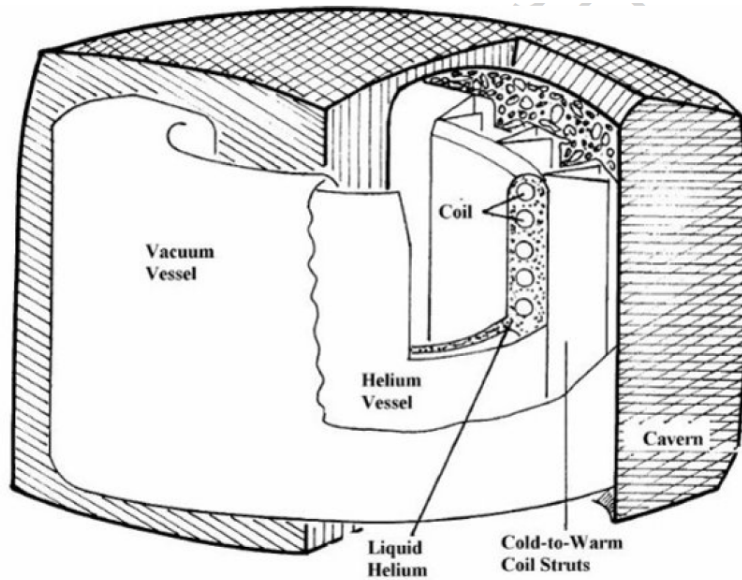
خنک کننده کرایوژنیک یا سیستم کرایوژنیک شامل یک کرایوستات، کمپرسور، محفظه خلاء، خنک کننده و سایر تجهیزات جانبی است. به منظور حفظ حالت ابرسانایی به دمای بسیار کم نیاز است، بنابراین معمولاً از هلیوم به عنوان خنک کننده استفاده می‌شود [۶۵]. در برخی مراجع از هیدروژن و نیتروژن مایع نیز به عنوان خنک کننده استفاده می‌گردد که هر کدام از این مواد خنک کننده مزایا و معایب خاص خود را دارند [۶۷-۶۸]. کرایوستات‌ها معمولاً از جنس استیل ضدزنگ هستند. سه روش برای انتقال گرما در کرایوستات وجود دارد: تشعشع^۱، هدایت از طریق لوله پشتیبانی کرایوستات و کوئل و مجراهای الکتریکی^۲. مجراهای الکتریکی مسئله مهمی در طراحی سیستم‌های SMES هستند.

از آنجا که در طی فرایند ذخیره‌سازی و بازیابی، تغییر توان فقط از حالت AC به DC و یا DC به AC انجام می‌شود و تبدیل انرژی از یک حالت به حالت دیگر وجود ندارد، بهره‌وری سیستم SMES بسیار بالاست. خنک کننده، دمای محل قرارگیری کوئل را تنظیم می‌کند و بیشترین میزان مصرف انرژی در قسمت خنک کننده اتفاق می‌افتد. جریان از طرف مبدل که در دمای بالاتری قرار دارد، از طریق مسیرهای ویژه جریان به کوئل که در دمای خیلی پایینی قرار دارد، منتقل می‌شود. حرارتی که به کوئل از طریق مسیرهای جریان منتقل می‌شود، توسط حمام هلیوم جذب می‌شود.

کل سیستم SMES در زیرزمین و در یک حفره به منظور حفاظت در برابر نیروهای شعاعی بزرگ قرار داده می‌شود. در حفره یک کرایوستات وجود دارد که شامل مجراهای خلاء و هلیوم است که کوئل ابرسانا در مجرای هلیوم قرار می‌گیرد. مجرای هلیوم شامل هلیوم مایع است. شکل ۲-۴ نمای برشی از یک سیستم SMES نوعی را نشان می‌دهد [۶۷].

^۱ Radiation

^۲ Electrical Leads



شکل ۲-۴: نمای برشی از یک سیستم SMES نوعی

سیستم مناسب‌سازی توان یا PCS شامل اینورترها، یکسوسازها، مدارات الکترونیکی و غیره می‌باشد. همچنین می‌توان از آنها به عنوان سیستم تبدیل نیرو نام برد. در کل، این بخش از سیستم SMES شامل مبدل‌هایی است که جریان‌های DC را به AC و برعکس تبدیل می‌کنند. با توجه به استفاده از مبدل‌ها و مدارهای مختلف، سیستم‌های SMES را می‌توان به ۳ دسته اصلی طبقه‌بندی نمود [۶۵]:

- SMES مبتنی بر تریستور

- SMES مبتنی بر کانورتورهای منبع ولتاژ (VSC)^۱

- SMES مبتنی بر کانورتورهای منبع جریان (CSC)^۲

از آنجایی که ظرفیت ذخیره انرژی یک سلف به دامنه جریان آن مربوط است و جریان‌های بسیار بزرگ در حدود دهها کیلو آمپر از طریق آن جریان می‌یابد که این سطح از جریان برای استفاده در سیستم قدرت مناسب نیست، بنابراین از یک ترانسفورماتور برای تبدیل ولتاژ بالا و جریان کم به ولتاژ کم و جریان زیاد استفاده می‌گردد [۶۷].

سیستم کنترل ارتباط بین تقاضای توان شبکه و توان کویل SMES را ایجاد می‌کند و همچنین وضعیت کویل SMES را به منظور حفظ ایمنی با کنترل سایر تجهیزات مانند خنک کننده، اندازه‌گیری می‌کند. سیستم کنترل معمولاً از دستگاه‌های کنترل کننده یا مدارهایی مانند میکروکنترلر، DSP و غیره تشکیل می‌شود [۶۵].

علاوه بر این، طراحی مکانیکی سیستم SMES خیلی مهم است. هادی کویل باید به گونه‌ای طراحی شود که بتواند بدون محدودیت و تغییرات در خصوصیات ابررسانایی، قابلیت تحمل فشارهای زیاد و تغییر شکل را داشته باشد [۶۵].

^۱ Voltage Source Converter

^۲ Voltage Source Converter

۲-۲- تئوری Virial

حداقل جرم ساختاری موردنیاز برای ذخیره انرژی مغناطیسی E توسط تئوری Virial مشخص می‌شود.

$$\sigma(V_T - V_C) = E \quad \text{or} \quad \frac{\sigma}{\rho} = \frac{E}{M_T - M_C} \quad ۳-۲$$

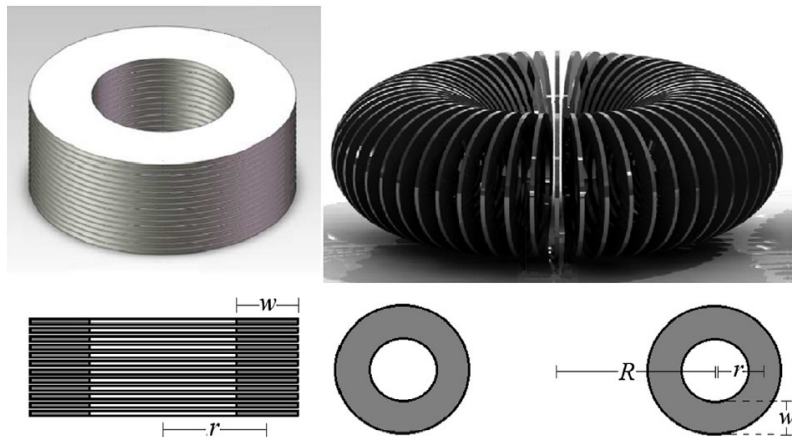
که در آن ρ چگالی جرم، σ مقاومت حاصل از ساختار مواد، M_T جرم در کشش، M_C جرم در فشرده‌سازی، V_T حجم در کشش و V_C حجم در فشرده‌سازی مواد ساختار است. تئوری Virial نشان می‌دهد که یک تجهیز الکترومغناطیسی که انرژی ذخیره می‌کند، لزوماً تحت فشار است و حجمی از آن که فشار کششی را تحمل می‌کند بزرگتر از حجمی است که فشار فشرده‌سازی را تحمل می‌کند. اگر سیم‌پیچ خودپشتیبانی باشد و هادی استفاده شده در کل سیستم یکسان باشد، می‌توان رابطه (۳-۲) را به جای تنها ماده ساختاری، برای هادی اعمال کرد. رابطه (۳-۲) را می‌توان به صورت زیر بیان نمود.

$$\frac{E}{M_{Total}} = k \frac{\sigma}{\rho} \quad ۴-۲$$

که در آن k فاکتوری وابسته به توپولوژی است. این فاکتور برای برخی از توپولوژی‌ها محاسبه شده است. برای یک چنبره بی‌نهایت نازک با مقطع دایره‌ای $k = 1/3$ و برای چنبره واقعی با مقطع دایره‌ای $k < 1/3$ می‌باشد. برای یک سلونوئید بی‌نهایت نازک و بلند $k = 1/3$ و برای یک سلونوئید کوتاه $k > 1/3$ می‌باشد. در عمل $k \approx 1/2$ قابل دستیابی است [۶۹].

۲-۳- انتخاب و طراحی ساختار هندسی کوئل

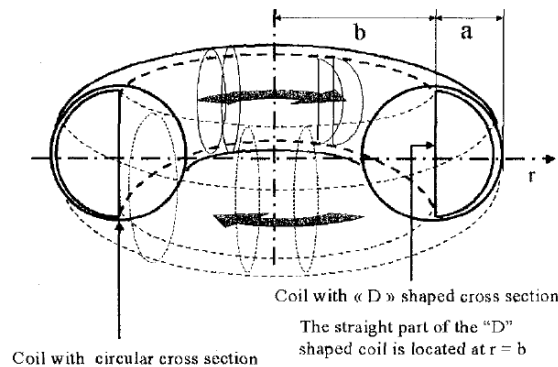
شکل‌های متداول کوئل‌های ابررسانا سلونوئید و چنبره است. در حالی که سلونوئید از کوئل‌های پنکیکی انباشته شده به صورت خطی تشکیل شده است، در طراحی چنبره‌ای فرض شده است که سیم‌پیچ ابررسانا در اطراف یک سازه پشتیبان به صورت چنبره شکل داده شده است. مزیت اصلی طرح سلونوئید ذخیره انرژی بیشتر است، در حالی که در چنین سیستمی میدان مغناطیسی نشتی نیز بیشتر است که می‌تواند منجر به اثرات زیان‌باری به محیط شود. میدان نشتی مشابه در کوئل‌های چنبره‌ای که از کوئل‌های پنکیکی با فاصله برابر که در کنار هم قرار گرفته و چنبره را شکل داده‌اند، وجود دارد. اما اگر سیم به طور مداوم به صورت یک چنبره مارپیچ پیچیده شده باشد، کوئل شامل میدان نشتی در داخل ساختار می‌باشد. برای کاربردهای بزرگتر از ۱۰۰ مگاژول، طراحی کوئل چنبره‌ای هزینه سرمایه کمتری را به همراه دارد [۷۰].



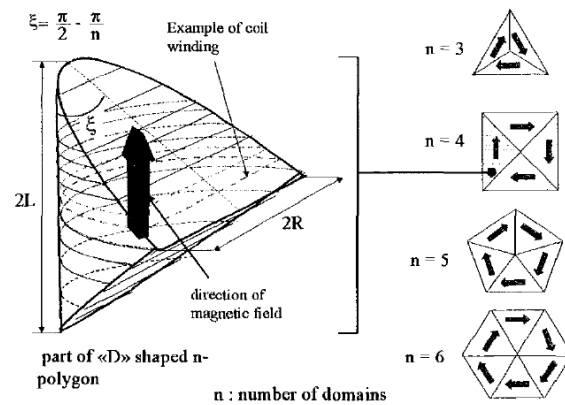
شکل ۲-۵: ساختارهای سلونوئید و چنبره‌ای

تغییرات طراحی در ماژول‌های کویل پنکیکی، می‌تواند منجر به افزایش مقدار انرژی ذخیره شده گردد، ضمن اینکه مقدار مواد ابررسانای مصرفی را نیز تا حد ممکن کم می‌کند. بسته به فضای موجود، می‌توان برخی از طراحی‌های سلونوئید با طول یک جهت بزرگ را به صورت چندین سلونوئید کوچکتر که قابلیت قرارگیری به صورت عمودی و افقی را دارند، با یک مقدار کمی تلفات انرژی (حدود ۵ درصد)، تقسیم نمود. در ماژول SMES چنبره‌ای، اگر برخی از کویل‌های ماژول به جای شکل دایره‌ای به صورت D شکل ساخته شوند، ظرفیت ذخیره انرژی (۱۸ درصد) و همچنین هزینه پیچیدگی افزایش می‌یابند. با استفاده از سیم‌پیچ‌های D شکل یکسان، می‌توان سائز کویل‌های چنبره‌ای را از طریق اتصال دو کویل هم مرکز مشابه کاهش داد (شکل ۲-۶). این نکته به صورت عملیاتی آزمایش شده و نتایج مثبتی به همراه داشته است. سایر انواع کویل‌های جالب، چندضلعی‌ها می‌باشند که ساخت آنها بسیار دشوار است، به ویژه اگر از ابررساناهای سرامیکی استفاده شود (شکل ۲-۷) [۷۰].

علی‌رغم آنچه که گفته شد، محدودیت‌های واقعی در مورد مقدار انرژی قابل ذخیره در یک سیستم SMES با خصوصیات مکانیکی آن مشخص می‌شود. به دلیل شکل‌گیری میدان مغناطیسی بالا، ساختار کویل تحت فشارهای چند جهت (طولی، شعاعی و حلقه‌ای) قرار می‌گیرد که منجر به فشار بر سازه می‌گردد. پس از رسیدن فشار به حداکثر مقدار خود، کل ساختار می‌تواند قبل از رسیدن به محدودیت‌های جریان یا میدان مغناطیسی، فروپاشد. این واقعیت یکی از مشکلات اساسی SMES می‌باشد [۷۰].



شکل ۲-۶: کویل چنبره D شکل دویل

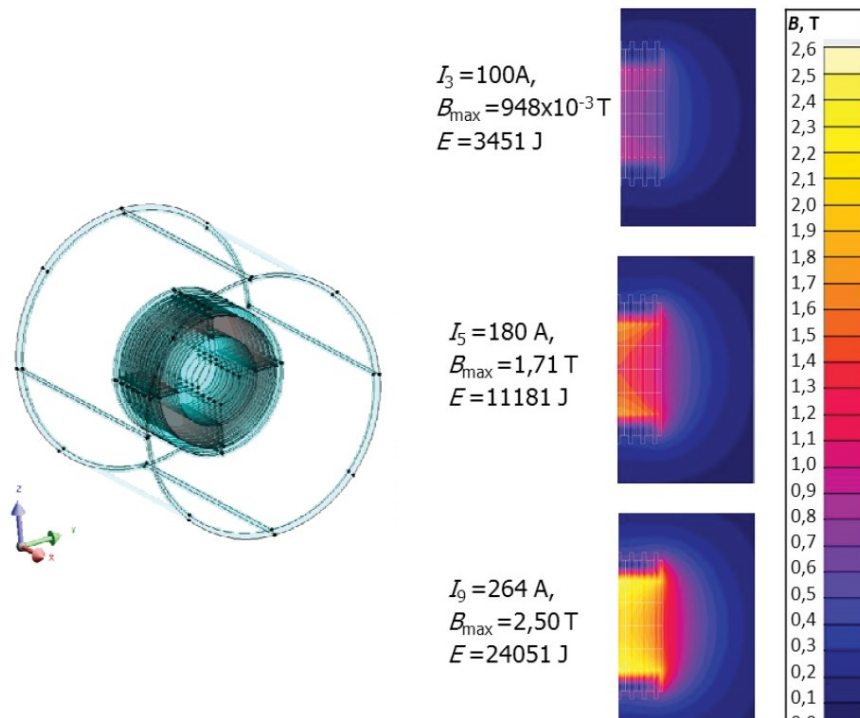


شکل ۲-۷: کویل‌های N ضلعی

در مرجع [۷۱] از محاسبات عددی توزیع میدان مغناطیسی تولید شده توسط الکترومغناطیس با استفاده از نرم‌افزار CEDRAT FIUX و بر اساس روش MES استفاده شده است. حداکثر مقدار القای مغناطیسی و انرژی برای مقادیر مختلف جریان کویل سلونوئیدی در جدول ۱-۲ خلاصه شده است. با افزایش مقدار جریان سیم‌پیچ بیش از ۱۰ برابر از ۲۵ آمپر تا حداکثر ۲۶۴ آمپر، انرژی میدان مغناطیسی بیش از ۱۱۰ برابر از ۰/۲۱۶ کیلوژول به ۲۴/۰۵۱ کیلوژول افزایش می‌یابد و حداکثر القای مغناطیسی از ۰/۲۳۷ تسلا به ۲/۵ تسلا می‌رسد.

جدول ۱-۲: مقدار انرژی و القای مغناطیسی کویل سلونوئیدی به عنوان توابع جریان عملکردی I (نتایج محاسبات)

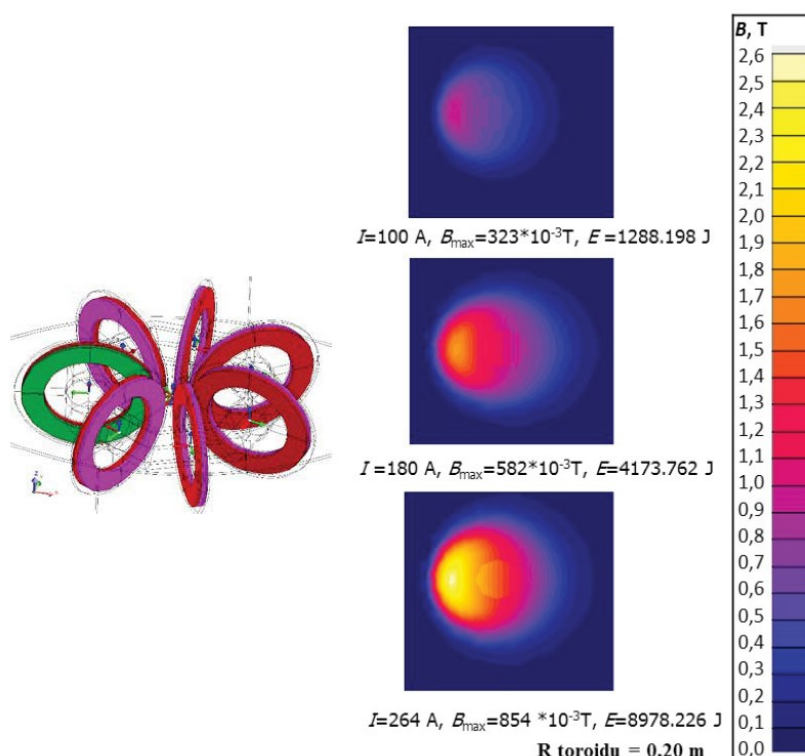
جریان عملکردی (I بر حسب A)	۲۵	۵۰	۱۰۰	۱۵۰	۱۸۰	۲۰۰	۲۲۰	۲۴۰	۲۶۴
انرژی (E بر حسب KJ)	۰/۲۱۶	۰/۸۶۳	۳/۴۵۱	۷/۷۶۴	۱۱/۱۸۰	۱۳/۸۰۳	۱۶/۷۰۲	۱۹/۸۷۷	۲۴/۰۵۱
القای مغناطیسی (Bmax بر حسب T)	۰/۲۳۷	۰/۴۷۴	۰/۹۴۸	۱/۴۲۰	۱/۷۱۰	۱/۹۰۰	۲/۰۹۰	۲/۲۸۰	۲/۵۰۰
دما (T بر حسب K)	۷۷	۶۰	۳۵	۱۳					



شکل ۲-۸: شکل هندسی و القای مغناطیسی توزیع شده در ساختار سلونوئیدی کویل ابررسانا

در شکل ۲-۹ تاثیر ساختار کویل بر توزیع میدان مغناطیسی و مقادیر انرژی برای مدل الکترومغناطیس چنبره نشان داده شده است. مدل الکترومغناطیسی از ۷ کویل دابل یکسان ساخته شده است. شبیه‌سازی برای سه مقدار جریان ۲۵، ۱۸۰ و ۲۶۴ آمپر انجام شده است.

در ساختار چنبره‌ای، مقدار القای مغناطیسی و انرژی میدان مغناطیسی تولید شده به شعاع چنبره وابسته است. هنگامی که کویل‌ها به صورت متقارن از محور چنبره دور می‌شوند، مقادیر القا و انرژی مغناطیسی کاهش می‌یابد. در شعاع یکسان چنبره، با افزایش جریان در کویل، القا و انرژی میدان مغناطیسی افزایش می‌یابد.



شکل ۲-۹: شکل هندسی و القای مغناطیسی توزیع شده در ساختار چنبره‌ای کوئل ابررسانایی

جدول ۲-۲: مقادیر انرژی و القای مغناطیسی برای ساختارهای سلونوئید و چنبره‌ای

القای مغناطیسی (B_{\max} بر حسب T)		انرژی (E بر حسب KJ)		جریان عملکردی (I بر حسب آمپر)
چنبره ($R=0/2 \text{ m}$)	سلونوئید	چنبره	سلونوئید	
۰/۰۸۱	۰/۲۳۷	۰/۰۸۱	۰/۲۱۶	۲۵
۰/۳۲۳	۰/۹۴۸	۱/۲۸۸	۳/۴۵۱	۱۰۰
۰/۵۸۲	۱/۷۱۰	۴/۱۷۴	۱۱/۱۸۰	۱۸۰
۰/۸۵۴	۲/۵۰۰	۸/۹۷۸	۲۴/۰۵۱	۲۶۴

در یک کوئل ساخته شده با جرم برابر از ابررسانا، ساختار سلونوئیدی هنگام ذخیره انرژی موثرتر است. برای مقدار جریان مشابه سیم پیچ $I=100\text{A}$ انرژی موجود در سلونوئید $2/6$ برابر بیشتر از بهترین حالت در نظر گرفته شده برای ساختار چنبره‌ای با شعاع $0/2$ متر است [۷۱].

۲-۳-۱- مدل سازی کوئل های HTS

یک مدل کامل کوئل HTS سیستم SMES باید اثرات الکترومغناطیسی، مکانیکی و گرمایی را در نظر بگیرد. با توجه به قیمت مواد HTS در تجهیزات، یک مدل معتبر و دقیق امکان صرفه جویی در منابع را در مرحله طراحی فراهم می‌کند.

پروژه‌های مختلف از رویکردهای مختلف مدل‌سازی استفاده می‌کنند که می‌توان آنها را در دو دسته اصلی تحلیلی^۱ و عددی^۲ قرار داد.

یکی از اهداف اصلی هنگام طراحی یک SMES به حداکثر رساندن انرژی ذخیره شده و در عین حال به حداقل رساندن حجم کویل HTS (یعنی به حداقل رساندن مقدار مورد نیاز از نوار HTS) می‌باشد. مساله مذکور باید محدودیت‌های الکترومغناطیسی، مکانیکی و حرارتی را در نظر بگیرد. از جمله این موارد می‌توان به وابستگی $I(B)$ ، حداکثر فشارهای ناشی از نیروهای Lorentz، یا تلفات AC اشاره کرد. تحقیقات قبلی نشان می‌دهد که فشار مکانیکی مهمترین محدودیت طراحی SMES است و آهنربا باید مطابق قانون مقیاس‌پذیری حجم انرژی باشد. تلفات AC همچنین مقدار انرژی و توان موردنیاز را تعیین می‌کند.

مدل‌های تحلیلی را می‌توان به راحتی به عنوان اولین رویکرد برای بدست آوردن اندوکتانس کویل استفاده نمود. این نوع مدل‌ها بر اساس فرمول‌های ریاضی امکان تعیین اندوکتانس خودی و متقابل کویل‌ها بر اساس پارامترهای هندسی را فراهم می‌کنند. نتایج خوبی از مدل‌های تحلیلی استفاده شده حاصل شده است. اگرچه این مدل‌ها تنها محدودیت‌های الکترومغناطیسی را در نظر می‌گیرند، اما در مرحله طراحی به راحتی قابل استفاده بوده و ابزاری ساده ارائه می‌نمایند. روش‌های عددی با استفاده از تجزیه و تحلیل المان محدود^۳ (FEA) مطمئن‌ترین روش را برای در نظر گرفتن رفتارهای الکترومغناطیسی، مکانیکی و حرارتی کویل‌ها ارائه می‌دهند و اغلب از بسته‌های نرم‌افزاری همچون Flux2D یا Flux3D از Cedrat یا COMSOL Multiphysics استفاده می‌شود. این نوع مدل‌ها تعیین مقادیری علاوه بر اندوکتانس همچون توزیع میدان مغناطیسی سراسر کویل، فشارهای مکانیکی ناشی از نیروهای Lorentz یا تکامل حرارتی را فراهم می‌نماید. اشکال اصلی FEA زمان محاسبات است که ممکن است چند ساعت یا چند روز حتی برای سیستم‌های ساده طول بکشد.

به منظور بهینه‌سازی طراحی سیم‌پیچ، هم از روش تحلیلی (برای تخمین‌های اولیه) و هم از روش عددی (برای طراحی قابل اعتماد) استفاده می‌شود. استراتژی‌هایی همچون الگوریتم ژنتیک و بهینه‌سازی ازدحام ذرات می‌توانند برای بهینه‌سازی کویل‌ها استفاده شوند. این استراتژی‌ها به منظور ارزیابی هر راه‌حل ممکن، به مدل‌های قبلی متکی هستند. FEA معمولاً برای تایید نتایج استفاده می‌شود [۷۲].

۲-۳-۱-۱- محاسبات اندوکتانس در کویل‌های مغناطیسی ابررسانا

مقدار انرژی ذخیره شده در سیستم SMES با استفاده از رابطه (۲-۵) محاسبه می‌شود [۷۲].

^۱ Analytical

^۲ Numerical

^۳ Finite Element Analysis

$$E = \frac{1}{2} LI^2 \quad ۵-۲$$

روابط مختلفی برای تقریب مقدار اندوکتانس کوپل‌های هسته هوا وجود دارد. یک نمونه که برای محاسبه اندوکتانس کوپل‌های دیسکی هسته هوا (پنکیک‌ها) با سطح مقطع مستطیل شکل استفاده می‌شود فرمول Weinstein است (رابطه ۶-۲):

$$L = 4\pi a N^2 (\lambda + \mu) \quad ۶-۲$$

که مقادیر رابطه فوق با استفاده از روابط (۷-۲) تا (۹-۲) محاسبه می‌شوند [۷۲].

$$\lambda = \log\left(\frac{8a}{c}\right) + \frac{1}{12} - \frac{\pi x}{3} - \frac{\log(1+x^2)}{2} + \frac{\log(1+x^2)}{12x^2} + \frac{x^2 \log(1+\frac{1}{x^2})}{12} + \frac{2}{3} \left(x - \frac{1}{x}\right) \tan^{-1} x \quad ۷-۲$$

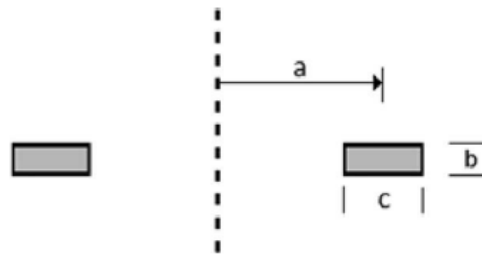
$$\mu = \frac{c^2}{96a^2} \left\{ \left[\log\left(\frac{8a}{c}\right) - \frac{\log(1+x^2)}{2} \right] (1 + 3x^2) + 3.45x^2 + \frac{221}{60} - 1.6\pi x^3 + 3.2x^3 \tan^{-1} x - \frac{\log(1+x^2)}{10x^2} + \frac{x^4 \log(1+\frac{1}{x^2})}{2} \right\} \quad ۸-۲$$

$$x = \frac{b}{c} \quad ۹-۲$$

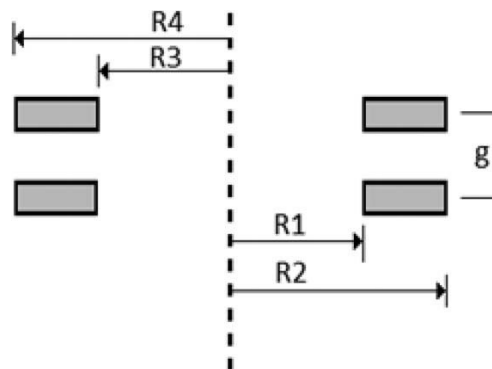
متغیر N تعداد دورهاست و مابقی ابعاد با واحد سانتیمتر در شکل ۱۰-۲ نشان داده شده‌اند. از آنجایی که SMES بیشتر از یک کوپل پنکیک دارد، بنابراین محاسبه اندوکتانس متقابل کوپل‌ها ضروری است. در ساختار سلونوئید، تمام کوپل‌ها متحدالمرکز هستند و اندوکتانس متقابل L_M (در mH) دو مجموعه از کوپل‌ها با رابطه (۱۰-۲) محاسبه می‌شود.

$$L_M = \frac{\mu_0 N_1 N_2}{(R_2 - R_1)(R_4 - R_3)} \int_0^\pi \int_{R_1}^{R_2} \int_{R_4}^{R_3} \frac{\cos \theta r_1 r_2}{\sqrt{g^2 + r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\theta)}} dr_1 dr_2 d\theta \quad ۱۰-۲$$

در رابطه (۱۰-۲) N_1 و N_2 تعداد دورهای هر کوپل و مابقی مشخصات هندسی در شکل ۱۱-۲ مشخص شده است.



شکل ۱۰-۲: ابعاد کویل شامل شعاع متوسط، a ، ارتفاع، b ، و حداکثر سطح مقطع، C

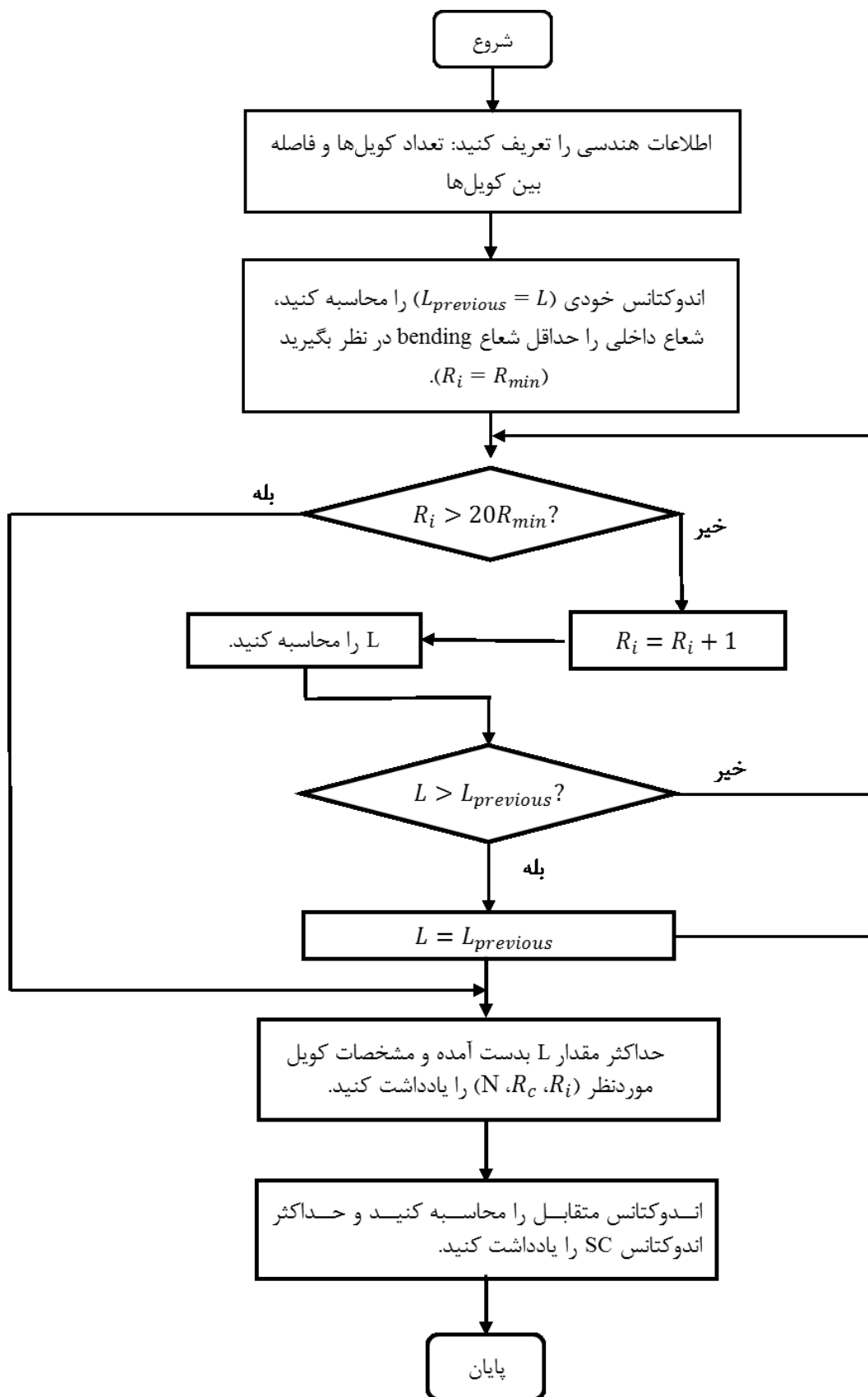


شکل ۱۱-۲: ابعاد دو مجموعه از کویل‌های هم مرکز شامل حداقل و حداکثر شعاع کویل اول، به ترتیب R_1 و R_2 ، حداقل و حداکثر شعاع کویل دوم، به ترتیب R_3 و R_4 ، و میانگین فاصله بین کویل‌ها، g .

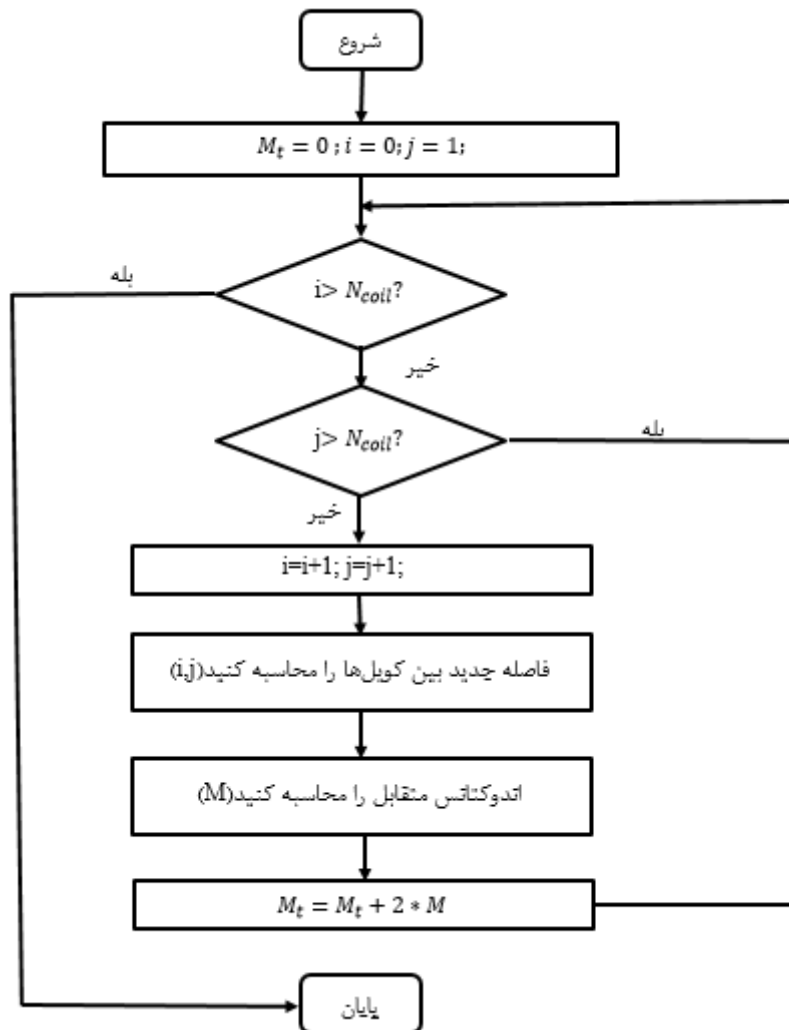
در فلوجارت شکل ۲-۱۲ الگوریتم استفاده شده برای محاسبه اندوکتانس کویل سلونوئیدی (SC)، نشان داده شده است. اندوکتانس متقابل در این فلوجارت از الگوریتم شکل ۲-۱۳ بدست می‌آید. با در نظر گرفتن مشخصات نوار، اندوکتانس خودی کویل با استفاده از روابط (۲-۶) تا (۲-۹) محاسبه می‌شود. این مقدار تابعی از شعاع داخلی کویل بوده و از کمترین شعاع خمیده (bending) شروع می‌شود. اندوکتانس متقابل کویل‌ها با این فرض که کویلها دیسک‌های نازک هستند با استفاده از رابطه (۲-۱۰) قابل محاسبه است. با در نظر گرفتن مجموعه‌ای از N کویل که به صورت سری به هم متصلند، اندوکتانس معادل مجموعه به صورت زیر محاسبه می‌شود [۷۲].

$$L_{eq} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N L_{ij} \quad 11-2$$

که در آن L_{ii} اندوکتانس خودی کویل i ، و $L_{ij} = L_{ji}$ اندوکتانس متقابل بین کویل i ام و j ام است [۷۲].



شکل ۲-۱۲: فلوجارت استفاده شده برای محاسبه اندوکتانس کویل سلونوئیدی



شکل ۲-۱۳: فلوجارت استفاده شده برای محاسبه اندوکتانس متقابل یک جفت کویل سلونوئیدی

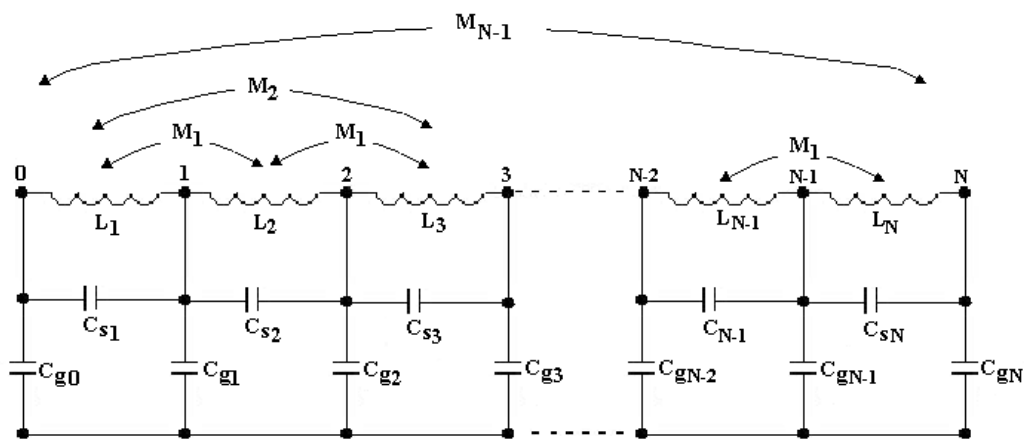
۲-۱-۳-۲-۲- مدل‌سازی کویل با روش المان محدود

در مرجع [۷۳] از مدل المان محدود به دلیل مزایای زیاد آن استفاده شده است. یک مدل شبکه‌ای المان محدود شامل پارامترهای کویل مغناطیسی و دی‌الکتریک به صورت ذیل است:

- یک مدار مغناطیسی، با اندوکتانس خودی و متقابل (M و L) هر دور نشان داده می‌شود.
- مدار دی‌الکتریک، با خازن‌های بین دوره‌های مجاور (C_{ad})، دوره‌های جدا شده محوری (C_{ax}) و دوره‌ها با سطح خارجی (C_g) نشان داده می‌شود.

در شکل ۲-۱۴ یک مدل المان محدود الکتریکی برای یک کویل ابررسانا فراهم شده است. فرض شده است که کویل شامل تعدادی دیسک (پنیک) است که از تعدادی دور تشکیل شده است و با توجه به ابعاد هندسی کویل، پارامترهایی همچون اندوکتانس خودی، اندوکتانس متقابل، خازن مجاور، خازن محوری و خازن به زمین برای هر دور کویل محاسبه

شده است. در تحلیل حالت گذرا، نمایش چند پنکیک دوتایی اول و آخر با نمایش دور به دور می‌تواند الزام مدل‌سازی دقیق کوپل ابرسانا را برآورده سازد [۷۳].



شکل ۲-۱۴: مدل ساده شده کوپل ابرسانا

فرضیات زیر به طور معمول در مدل‌سازی با روش المان محدود در نظر گرفته می‌شود [۷۳].

- ثابت دی‌الکتریک ماده عایقی با فرکانس تغییر نمی‌کند.
- محفظه حرارتی و مخزن حامل جریان نیستند و به عنوان سطح زمین در نظر گرفته می‌شوند.
- یک مقاومت با مقدار کوچک، اثر پوستی و تلفات جریان گردابی را نشان می‌دهد.
- از مدل صفحه موازی برای محاسبه زمین و خازن‌های سری هر دور استفاده می‌شود.
- برای کاهش هزینه محاسبات، هر پنکیک دوبل (دو پنکیک جدا) به وسیله اندوکتانس سری، خازن، و اندوکتانس متقابل و خازن‌های زمین و اندوکتانس متقابل و خازن‌های زمین نشان داده می‌شود.

فرمت ماتریس اندوکتانس برای اندوکتانس خودی و متقابل به صورت زیر است [۷۳]:

- اندوکتانس‌های خودی هر دور در هر پنکیک با فرمول M_{ik} ، و اندوکتانس‌های متقابل بین هر دور در هر پنکیک با استفاده از روش Lyle's محاسبه شده‌اند.
- در یک بلوک ماتریس $N \times N$ در هر پنکیک، N تعداد دوره‌هاست. عناصر قطری نشان دهنده اندوکتانس خودی و عناصر غیرقطری با اندوکتانس متقابل بین دوره‌ها در هر پنکیک مطابقت دارد.
- روش Lyle's برای محاسبه اندوکتانس متقابل بین دوره‌ها در پنکیک اول و دوره‌ها در بقیه پنکیک‌ها قرار دارند. مجموعه‌ای از بلوک‌های ماتریس $N \times N$ ساخته می‌شوند که در آن هر $N \times N$ نشان دهنده اندوکتانس متقابل بین اولین پنکیک و مابقی پنکیک‌هاست.
- هنگامی که ستون اول L شکل گرفت، ماتریس اندوکتانس فشرده نشان دهنده پنکیک دوبل کوپل محاسبه می‌شود.

اگر هر دور کویل با L ، M ، C_{ad} ، C_{ax} و C_g همراه باشد، دقیق‌ترین مدل ریاضی یک کویل بدست می‌آید. وظایف اصلی برای تکمیل محاسبات SMES به صورت زیر می‌باشد.

الف- محاسبات خازن SMES

ب- محاسبات اندوکتانس خودی و متقابل SMES.

۲-۱-۳-۲- تعیین مقدار خازن SMES در روش المان محدود

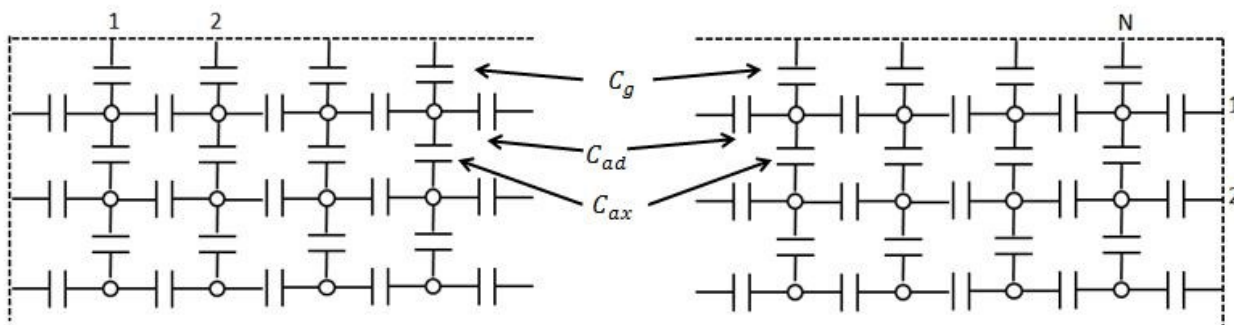
خازن کویل با استفاده از رابطه (۱۲-۲) محاسبه می‌شود [۷۳].

$$C = \frac{\mu A}{d} \quad ۱۲-۲$$

که A ، سطح بین دورها (هادی‌ها) یا دور به زمین و d فاصله بین هادی‌هاست. بر اساس شکل ۱۴-۲ برای SMES، ۱۰۰ مگاژول، خازن موازی و خازن سری کویل به ترتیب برابر $۰/۰۴۴۵۱۷۳۶۲۳۱۱$ و $۰/۸۳۶۶۹۵۸۷$ نانوفاراد می‌شود.

برای محاسبه خازن‌ها در پنکیک دوپل باید گام‌های زیر طی شود :

- ۱- محاسبه خازن‌های بین دورهای مجاور (C_{ad})، دورهای جدا شده محوری (C_{ax}) و دورها با سطح خارجی (C_g).
- ۲- خازن‌های بین دورهای مجاور و دورهای جدا شده محوری به روشی مشابه شکل ۱۵-۲ با هم ترکیب می‌شوند تا خازن سری معادل برای پنکیک دوپل محاسبه شود.
- ۳- خازن‌های زمین محاسبه شده برای هر دور در یک پنکیک دوپل با هم جمع می‌شوند تا خازن زمین معادل برای پنکیک دوپل بدست آید.



شکل ۱۵-۲: پارامترهای خازنی در کویل

در گام‌های فوق

C_{ad} = خازن بین دورهای مجاور با کویل دیسکی

C_{ax} = خازن بین دورهای محوری جدا شده

C_g = خازن بین دور و زمین

N = تعداد دورها در یک پنکیک

N_{sp} = تعداد پنکیک‌های تنها

۲-۳-۱-۲- تعیین مقدار اندوکتانس خودی و متقابل SMES در روش المان محدود

فرمول محاسبه اندوکتانس خودی با واحد هانری به صورت زیر است [۷۳].

$$L = \mu_0 R N^2 \left(\ln \frac{8R}{R_1} - 2 \right) \quad ۱۳-۲$$

$$\ln R_1 = \frac{1}{2} \ln(a^2 + b^2) - \frac{b^2}{12a^2} \ln \left(1 + \frac{a^2}{b^2} \right) - \frac{a^2}{12b^2} \ln \left(1 + \frac{b^2}{a^2} \right) + \frac{2b}{3a} \tan^{-1} \frac{a}{b} + \frac{2a}{3b} \tan^{-1} \frac{b}{a} - \frac{25}{12} \quad ۱۴-۲$$

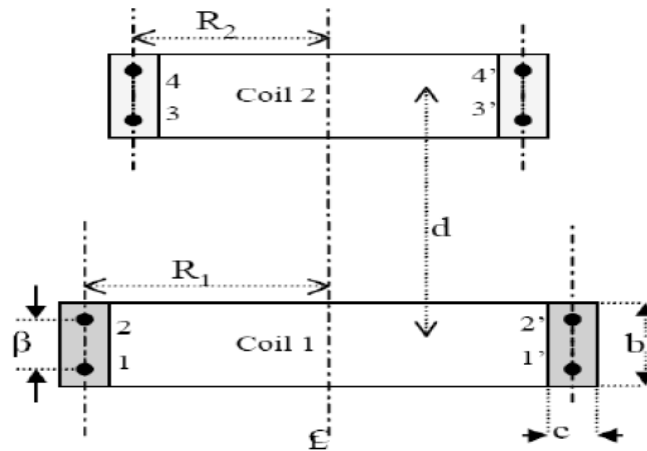
که N تعداد دورهای یک جفت کوپل دیسکی (پنکیک دوپل) است. اگر اندوکتانس یک دور محاسبه شود، آنگاه N برابر ۱ می‌شود. اندوکتانس متقابل بین دو رشته^۱ دایره‌ای شکل با استفاده از فرمول توسعه داده ماکسول به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$M_{1-2} = \mu_0 \sqrt{(R_1 R_2)} \left[\left(\frac{2}{K} - K \right) K(k) - \frac{2}{K} E(k) \right] \quad ۱۵-۲$$

$$K = \sqrt{\frac{4R_1 R_2}{(R_1 + R_2)^2 + d^2}} \quad ۱۶-۲$$

که R_1 و R_2 شعاع رشته‌های دایره‌ای شکل ۱ و ۲، d فاصله بین رشته‌های دایره‌ای شکل، $K(k)$ و $E(k)$ انتگرال‌های کامل بیضوی نوع ۱ و نوع ۲ هستند. با کمک روش Lyle's اندوکتانس متقابل بین دورها یا کوپل محاسبه می‌شود. روش Lyle's بیان می‌کند که هر کوپل (کوپل ۱ و کوپل ۲) را می‌توان با دو رشته معادل همانند شکل ۱۶-۲ نشان داد.

^۱ Filament

شکل ۲-۱۶: نمایش کویل با روش Lyle's (برای $b \geq c$)

اندوکتانس متقابل بین هر رشته معادل ($11'-33'$, $11'-44'$, $22'-33'$, $22'-44'$) با استفاده از رابطه (۲-۱۵) محاسبه می‌شود که R_1 و R_2 با شعاع معادل r جایگزین شده و فاصله بین کویل‌ها بین $d+2\beta$ و $d-2\beta$ تغییر می‌کند.

$$r_i = R_i \left(1 + \frac{c^2}{24R_i^2} \right) \text{ و } \beta = \sqrt{\frac{b^2 - c^2}{12}} \quad ۱۷-۲$$

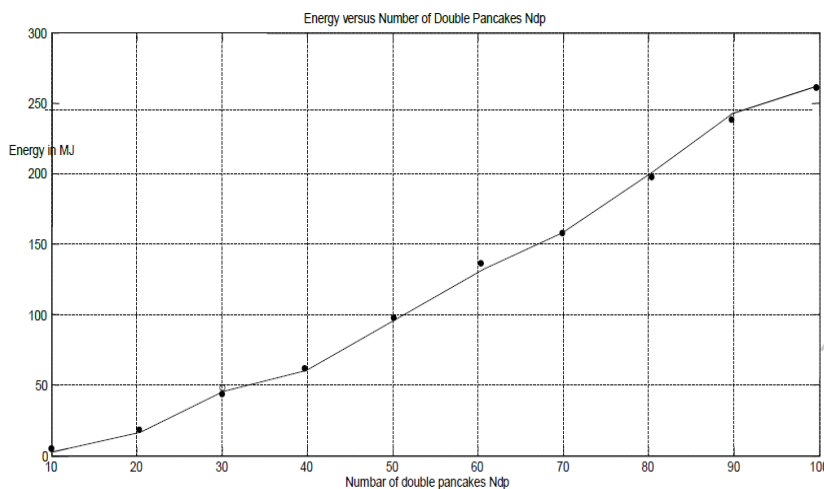
میانگین دو اندوکتانس متقابل محاسبه شده، اندوکتانس متقابل بین دو کویل را می‌دهد.

۲-۳-۱-۳-۲- تاثیر پارامترهای طراحی بر خازن SMES

تعداد پنکیک‌های دابل در کویل، قطر بیرونی کویل مغناطیسی و تعداد دورها در یک پنکیک تنها، تاثیر قابل توجهی بر خازن کویل دارند. این اثرات با تغییر پارامترهای موردنظر در مرجع [۷۳] مورد مطالعه قرار گرفته است.

الف- تاثیر تغییر تعداد پنکیک‌های دابل (N_{dp})

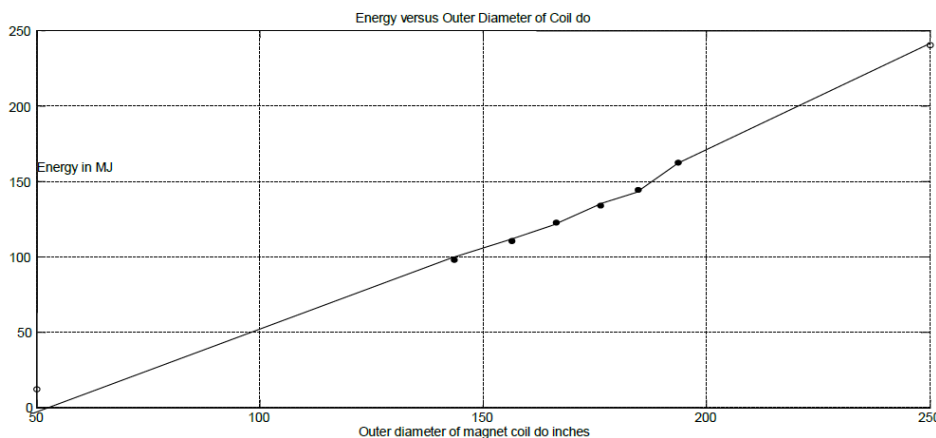
اگر تعداد پنکیک‌های دابل افزایش یابد، خازن موازی و سری کویل کاهش می‌یابد و در نتیجه اندوکتانس کل کویل و ظرفیت ذخیره انرژی کویل افزایش می‌یابد. به عنوان مثال اگر تعداد پنکیک‌های دابل از ۱۰ تا ۱۰۰ با پله‌های ۱۰ تغییر کند، ظرفیت ذخیره‌سازی از ۳ مگاژول به ۲۶۴ مگاژول افزایش می‌یابد. شکل ۲-۱۷، تغییرات انرژی بر حسب تعداد پنکیک‌های دابل را نشان می‌دهد [۷۳].



شکل ۲-۱۷: منحنی تغییرات انرژی کوپل SMES با تغییر تعداد پنکیک دوبل

ب- تاثیر تغییرات قطر بیرونی (d_o)

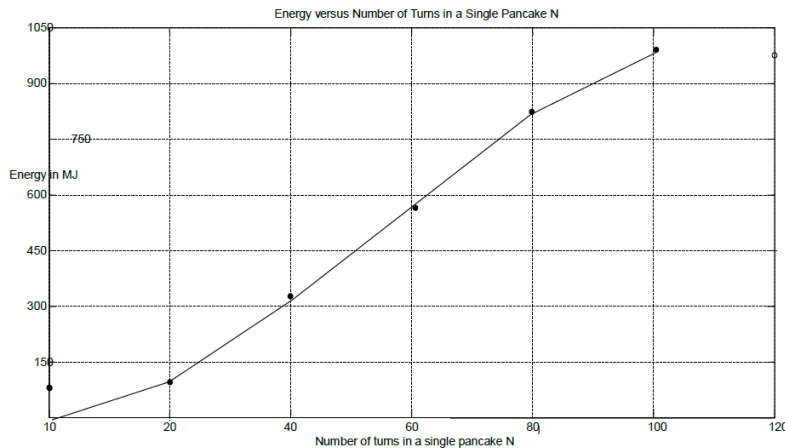
اگر قطر بیرونی افزایش یابد، خازن سری و موازی کوپل و به تبع آن اندوکتانس کل کوپل افزایش می‌یابد. همچنین ظرفیت ذخیره انرژی کوپل نیز افزایش می‌یابد. شکل ۲-۱۸ نشان می‌دهد که هر تغییر افزایشی در قطر بیرونی، افزایش انرژی ذخیره شده کوپل را به همراه دارد [۷۳].



شکل ۲-۱۸: منحنی تغییرات انرژی با قطر خارجی کوپل SMES

ج- تاثیر تغییرات تعداد دورهای یک پنکیک (N)

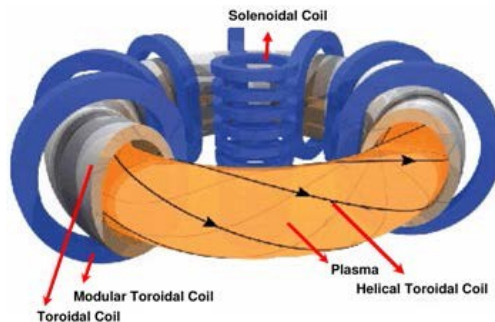
اگر تعداد دورهای یک پنکیک افزایش یابد، خازن سری کوپل افزایش و خازن موازی کوپل کاهش می‌یابد و در نتیجه اندوکتانس کل کوپل و به تبع آن ظرفیت ذخیره انرژی کوپل نیز افزایش می‌یابد. شکل ۲-۱۹ نشان می‌دهد که با تغییر تعداد دورهای پنکیک از ۱۰ تا ۱۰۰، ظرفیت ذخیره انرژی کوپل از ۱۰۰ تا ۱۰۰۸ مگاژول افزایش یافته است [۷۳].



شکل ۲-۱۹: منحنی تغییرات انرژی کویل برحسب تعداد دورهای یک پنکیک

۲-۳-۱-۳- شناسایی پارامترهای کویل ابررسانا با استفاده از الگوریتم حداقل مربعات بازگشتی

در مرجع [۷۴] مدل کویل چنبره‌ای گسسته سیستم ابررسانای ذخیره‌ساز انرژی مغناطیسی نشان داده شده در شکل ۲-۲۰، ارائه شده است.



شکل ۲-۲۰: یک نمونه کویل ابررسانای سیستم ذخیره‌ساز انرژی مغناطیسی [۷۴]

کویل فوق‌الذکر از ۸ کویل سلونوئیدی سری شده (که به صورت چنبره‌ای و متقارن توزیع شده‌اند) تشکیل شده است. کویل سلونوئیدی k ام از $N_k M_k$ حلقه تشکیل شده است که M_k تعداد لایه‌ها و N_k تعداد حلقه‌ها در هر لایه یا تعداد پنکیک‌های منفرد کویل سلونوئیدی k ام می‌باشد. به کمک روش فیلمان جریان اگر هر حلقه کویل سلونوئیدی k ام به یک فیلمان جریان مدل گردد آنگاه ماتریس اندوکتانس کویل سلونوئیدی k ام از مرتبه $N_k M_k \cdot N_k M_k$ به دست خواهد آمد. با فرض معلوم بودن پارامترهای ابعادی و هندسی کویل سلونوئیدی k ام می‌توان ماتریس اندوکتانس این کویل را از اندوکتانس خودی و متقابل حلقه‌ها به دست آورد. شایان ذکر است تعداد حلقه‌های کویل چنبره‌ای گسسته متشکل از S کویل سلونوئیدی برابر $turn = S N_k M_k$ است. در اینجا نام هر جفت پنکیک منفرد، یک پنکیک دابل نام‌گذاری می‌شود. لازم به ذکر است در ماتریس‌های اندوکتانس کویل‌های سلونوئیدی و اندوکتانس کویل چنبره‌ای گسسته، عناصر قطر اصلی اندوکتانس‌های خودی حلقه‌ها و سایر عناصر اندوکتانس‌های متقابل حلقه‌ها می‌باشند. به عنوان مثال $L_{65,23}$

اندوکتانس متقابل بین دو حلقه ۶۵ام و ۱۲۳ام و $L_{35,35}$ اندوکتانس خودی حلقه ۱۳۵ام است. این ماتریس‌ها در صورت وجود تقارن در توزیع و تشابه پارامترهای ابعادی کویل‌های سلونوئیدی، نسبت به قطر اصلی متقارن بوده و می‌توان آن را به S^2 زیرماتریس تقسیم نمود. این تقارن به گونه چشم‌گیری زمان محاسباتی اندوکتانس کویل چنبره‌ای گسسته را کاهش می‌دهد.

ماتریس اندوکتانس کویل چنبره‌ای گسسته با جایگزینی هر زیرماتریس با عدد حاصل از جمع تمام آرایه‌های آن زیر ماتریس، به یک ماتریس از مرتبه S.S قابل تبدیل می‌باشد. لازم به ذکر است که آرایه‌های قطر اصلی ماتریس حاصل شده، معرف اندوکتانس خودی کویل‌های سلونوئیدی و سایر آرایه‌های آن، معرف اندوکتانس متقابل بین کویل‌های سلونوئیدی است. به عبارت دیگر جهت کاهش مرتبه ماتریس اندوکتانس کویل چنبره‌ای گسسته به N_p ، می‌بایست آن را به زیر ماتریس‌های مرتبه $(\frac{turn}{N_p})$ تقسیم نمود. سپس به جای هر کدام از این زیرماتریس‌ها می‌بایست یک عدد جایگزین نمود. شایان ذکر است این اعداد از جمع کردن تمام آرایه‌های زیر ماتریس متناظر به دست می‌آیند.

اگر ماتریس جدید اندوکتانس کویل چنبره‌ای گسسته با L_{eq} نمایش داده شود آنگاه عناصر قطر اصلی آن، معادل اندوکتانس خودی جایگزین پنکیک‌های منفرد معادل و سایر عناصر آن معادل اندوکتانس متقابل بین پنکیک‌های منفرد معادل است. به عبارت دیگر می‌توان با این روش چند پنکیک منفرد را با یک سلف که با سلف‌های جایگزین پنکیک‌های منفرد دیگر تزویج دارد مدل نمود. به طور مثال ماتریس اندوکتانس کویل چنبره‌ای گسسته متشکل از ۸ کویل سلونوئیدی با پارامترهای $M_k = 16$ و $N_k = 20$ ، ماتریسی با ۲۵۶۰ سطر و ۲۵۶۰ ستون را به همراه دارد. این ماتریس با کاهش مرتبه فوق‌الذکر با فرض $N_p = 6$ ، به صورت رابطه (۱۸-۲) تبدیل خواهد شد. محاسبه ظرفیت مانند اندوکتانس بر اساس پارامترهای هندسی پایه‌گذاری شده است [۷۴].

$$L_{eq} = \begin{bmatrix} 83.5 & 81.1 & 78.7 & 76.4 & 74.2 & 72 \\ 81.1 & 81.3 & 79 & 76.7 & 74.4 & 72.2 \\ 78.7 & 79 & 79.3 & 77 & 74.7 & 72.5 \\ 76.4 & 76.7 & 77 & 77.2 & 75 & 72.8 \\ 74.2 & 74.4 & 74.7 & 75 & 75.3 & 73.1 \\ 72 & 72.2 & 72.5 & 72.8 & 73.1 & 73.4 \end{bmatrix} [mh] \quad 18-2$$

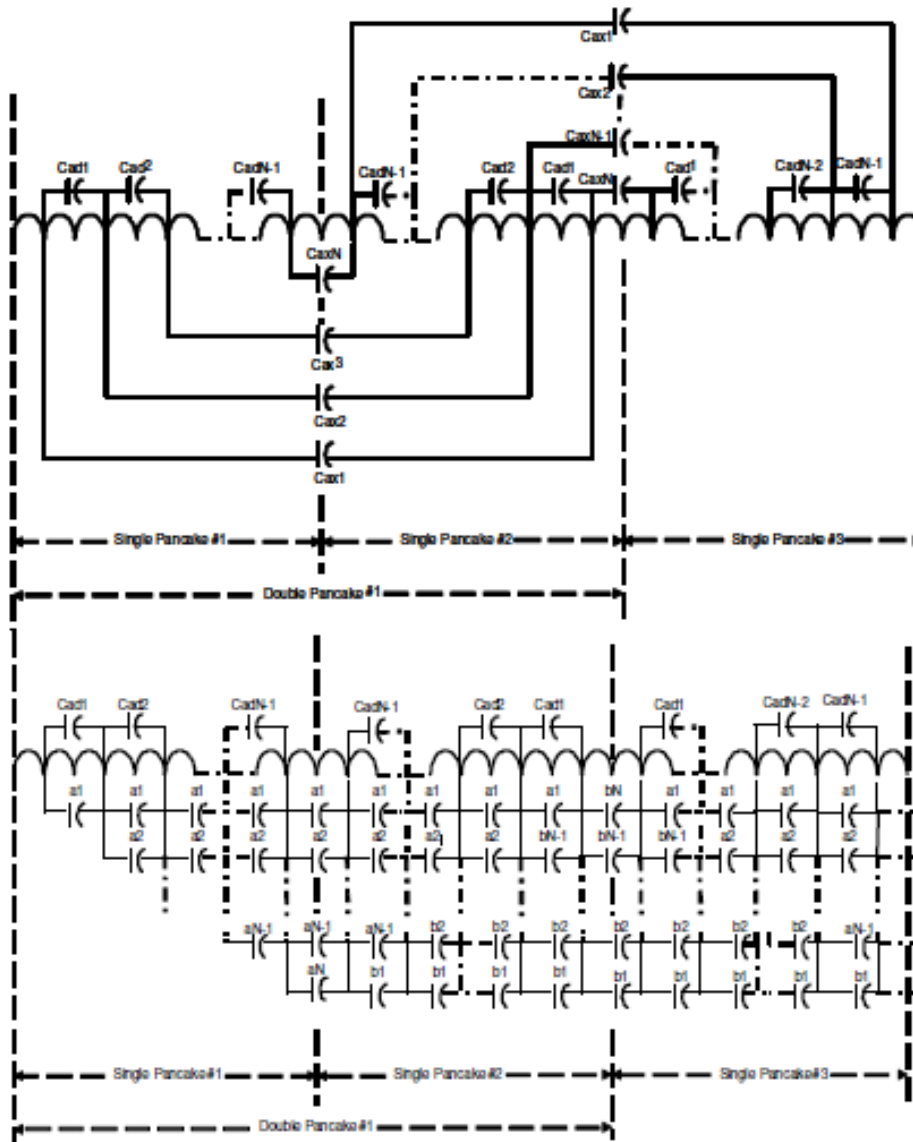
ظرفیت‌های سری بین حلقه‌ها در هر لایه C_{ad} ، ظرفیت‌های موازی بین حلقه‌ها در دو لایه مجاور C_{ax} و همچنین ظرفیت‌های بین حلقه‌ها و زمین C_g ، را می‌توان به سادگی از رابطه ظرفیت دو صفحه موازی که در فاصله d از هم قرار دارند محاسبه نمود (رابطه (۱۹-۲)).

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad 19-2$$

که در آن A ، سطح مشترک دو جوشن خازن صفحه‌ای می‌باشد [۷۴].

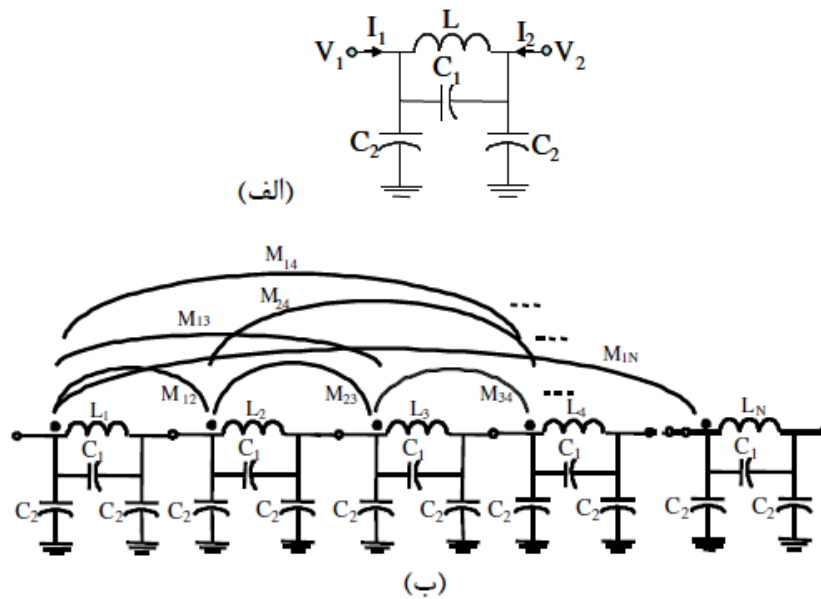
در ادامه ظرفیت‌های سری و موازی مانند شکل ۲-۲۱ با هم ترکیب می‌شوند تا ظرفیت سری معادل چند پنکیک منفرد محاسبه شود. همین‌طور می‌توان ظرفیت‌های زمین شده حلقه‌های متناظر چند پنکیک منفرد را با هم جمع کرد تا ظرفیت معادل زمین شده پنکیک منفرد معادل بدست آید. بنابراین می‌توان شبکه دوقطبی شکل ۲-۲۲ را به عنوان مدل فشرده پنکیک منفرد معادل معرفی نمود. با جایگذاری مشخصات هندسی کویل چنبره‌ای گسسته در روابط مربوطه، ظرفیت خازن‌های سری هر پنکیک منفرد معادل برابر ۴۲ نانوفاراد و ظرفیت خازن‌های موازی برابر ۲/۰۵ نانوفاراد به دست می‌آید.

شایان ذکر است عناصر قطر اصلی ماتریس L_{eq} برابر اندوکتانس خودی یک پنکیک منفرد معادل می‌باشند و سایر عناصر ماتریس L_{eq} معرف اندوکتانس متقابل بین دو پنکیک منفرد معادل هستند.



$$\begin{aligned}
 a1 &= (2N - 1)Cax1, b1 = (2N - 1)CaxN, a2 = (2N - 3)Cax2, \\
 b2 &= (2N - 3)CaxN - 1, a3 = (2N - 5)Cax3, \\
 b3 &= (2N - 5)CaxN - 2, aN - 1 = 3CaxN - 1, \\
 bN - 1 &= 3Cax2, aN = CaxN, bN = Cax1
 \end{aligned}$$

شکل ۲-۲۱: بخشی از مدل گسترده کوپل چندبره‌ای گسسته



شکل ۲-۲۲: الف- مدل یک پنکیک منفرد معادل، ب- مدل کویل چنبره‌ای گسسته با N پنکیک منفرد معادل

با توجه به مدل‌سازی ذکر شده، شناسایی مقادیر پارامترهای مدل کویل با استفاده از الگوریتم حداقل مربعات بازگشتی و به کمک داده‌های آزمایشگاهی امکانپذیر است. در تمام آزمایش‌ها، نویز سفید به منظور تحریک تمامی قطب‌ها به عنوان ورودی در نظر گرفته شده است.

آزمایشات تخمین مقادیر $L_i=1, \dots, 6$ به صورت مجزا بر روی هر پنکیک منفرد معادل صورت می‌گیرد. با توجه به شکل ۲۲-۲ الف، در حوزه S نسبت ولتاژ به جریان به صورت رابطه (۲۰-۲) است [۷۴].

$$\frac{V_1 - V_2}{I_1} = \frac{V}{I_1} = \frac{(C_1 + 0.5C_2)S}{L_i(C_1 + 0.5C_2)S^2 + 1} \quad 20-2$$

در حوزه Z و با فرض $w = \sqrt{1/L_i(C_1 + 0.5C_2)}$ ، رابطه (۲۰-۲) به صورت رابطه (۲۱-۲) می‌گردد.

$$\frac{I_1}{V} = \frac{1}{L_i} \frac{1 - Z^{-1} \cos(wT_s)}{1 - 2Z^{-1} \cos(wT_s) + Z^{-2}} \quad 21-2$$

اگر ولتاژ V به عنوان ورودی و جریان I_1 به عنوان خروجی در لحظات مختلف نمونه‌برداری باشند آنگاه $h(k)$ و $U(k)$ در معادلات الگوریتم حداقل مربعات بازگشتی از رابطه (۲۲-۲) به دست می‌آیند.

$$U(k) = [I_1(k-1) \quad I_1(k-2) \quad V(k) \quad V(k-1)] \quad 22-2$$

$$h(k)^T = [2 \cos(wT_s) \quad -1 \quad 1/L_i \quad -\cos(wT_s)/L]$$

از روابط فوق مشاهده می‌شود که معکوس آرایه سوم h مقدار شناسایی شده اندوکتانس خودی L_i می‌باشد.

آزمایش تخمین C_1 نیز بر روی یک پنکیک منفرد معادل صورت می‌گیرد. با توجه به شکل ۲۲-۲ الف، در حوزه S ، نسبت $\frac{V_2}{I_1}$ به ازای $V_1 = 0$ به صورت رابطه (۲۳-۲) است.

$$\frac{V_2}{I_1} = - \frac{L_i S}{L_i C_1 S^2 + 1} \quad ۲۳-۲$$

در حوزه Z و با فرض $w = \sqrt{\frac{1}{L_i C_1}}$ و $V_1 = 0$ ، رابطه (۲۳-۲) به شکل زیر تغییر می‌نماید.

$$\frac{V_2}{I_1} = - \frac{1}{C_1} \frac{1 - Z^{-1} \cos(wT_s)}{1 - 2Z^{-1} \cos(wT_s) + Z^{-2}} \quad ۲۴-۲$$

اگر ولتاژ V_2 به عنوان خروجی و جریان I_1 به عنوان ورودی در لحظات مختلف نمونه‌برداری شوند آنگاه $U(k)$ ، $h(k)$ در معادلات الگوریتم حداقل مربعات بازگشتی از رابطه (۲۴-۲) بدست می‌آیند. از روابط (۲۵-۲) مشاهده می‌شود که قرینه معکوس آرایه سوم ماتریس h^{\sim} مقدار شناسایی شده ظرفیت خازنی C_1 می‌باشد.

$$U(k) = [V_2(k-1) \quad V_2(k-2) \quad I_1(k) \quad I_1(k-1)]$$

$$h(k)^T = [2 \cos(wT_s) \quad -1 \quad -1/C_1 \quad \cos(wT_s)/C_1]$$

۲۵-۲

آزمایش تخمین C_2 نیز بر روی یک پنکیک منفرد معادل صورت می‌گیرد. با توجه به شکل ۲۲-۲ الف با شرط $V_2 = 0$ نسبت V_1 به I_1 ، در حوزه S برابر با رابطه (۲۶-۲) است.

$$\frac{V_1}{I_1} = \frac{L_i S}{L_i (C_1 + C_2) S^2 + 1} \quad ۲۶-۲$$

در حوزه Z و با فرض $w = \sqrt{1/L_i(C_1 + C_2)}$ ، رابطه (۲۶-۲) به صورت رابطه (۲۷-۲) می‌شود.

$$\frac{V_1}{I_1} = \frac{1}{C_1 + C_2} \frac{1 - Z^{-1} \cos(wT_s)}{1 - 2Z^{-1} \cos(wT_s) + Z^{-2}} \quad ۲۷-۲$$

اگر ولتاژ V_1 به عنوان خروجی و جریان I_1 به عنوان ورودی در لحظات مختلف نمونه‌برداری باشند آنگاه $U(k)$ ، $h(k)$ در معادلات الگوریتم حداقل مربعات بازگشتی از رابطه (۲۸-۲) بدست می‌آیند.

$$U(k) = [V_1(k-1) \quad V_1(k-2) \quad I_1(k) \quad I_1(k-1)]$$

$$h(k)^T = [2 \cos(wT_s) \quad -1 \quad \frac{1}{(C_1 + C_2)} \quad -\cos(wT_s)/(C_1 + C_2)]$$

۲۸-۲

از روابط فوق مشاهده می‌شود که معکوس آرایه سوم ماتریس \tilde{h} ، مقدار شناسایی شده ظرفیت خازنی $C_1 + C_2$ می‌باشد که با شناسایی شدن مقدار C_1 در آزمایش قبلی، مقدار C_2 در این آزمایش شناسایی خواهد شد. آزمایشات تخمین $M_{ij, i \neq j}$ بر روی دو پنکیک منفرد معادل صورت می‌گیرند. برای شناسایی M_{ij} می‌بایست پنکیک منفرد معادل I ام و پنکیک منفرد معادل I ام انتخاب شوند. به دو سر پنکیک معادل منفرد I ام ولتاژ V اعمال می‌شود و جریان پنکیک منفرد معادل I ام یعنی I در حالی که اتصال کوتاه شده است اندازه‌گیری می‌شود، بنابراین در حوزه S رابطه به صورت زیر است:

$$\frac{I}{V} = \frac{M_{ij}}{S(M_{ij}^2 - L_i L_j)} \quad ۲۹-۲$$

در حوزه Z رابطه (۲۹-۲) به صورت زیر تبدیل می‌شود.

$$\frac{I}{V} = \frac{M_{ij}}{S(M_{ij}^2 - L_i L_j)} \frac{1}{1 - Z^{-1}} \quad ۳۰-۲$$

اگر جریان I به عنوان خروجی و ولتاژ V به عنوان ورودی در لحظات مختلف نمونه‌برداری باشند آنگاه $U(k)$ ، $h(k)$ در معادلات الگوریتم حداقل مربعات بازگشتی به صورت زیر از رابطه (۳۱-۲) به دست می‌آیند.

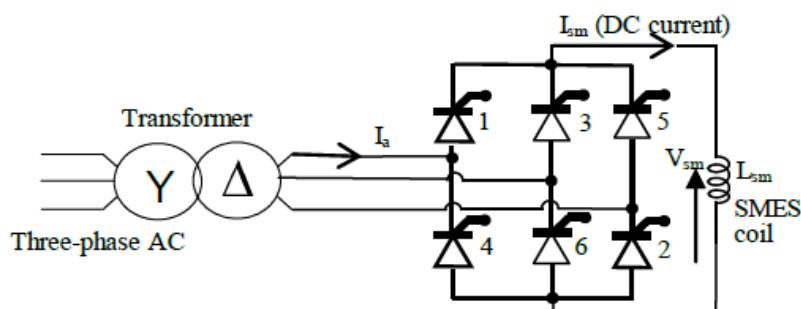
$$\begin{aligned} U(k) &= [I(k-1) \quad v(k)] \\ h(k)^T &= [1 \quad M_{ij}/(M_{ij}^2 - L_i L_j)] \end{aligned} \quad ۳۱-۲$$

از روابط فوق مشاهده می‌شود که با شناسایی شدن آرایه دوم ماتریس \tilde{h} و شناسایی شدن L_i و L_j در آزمایشات اول مقدار M_{ij} نیز شناسایی می‌شود [۷۴].

۲-۴- طراحی انواع کانورترها و کنترلرهای مربوطه برای استفاده در SMES

۲-۴-۱- SMES مبتنی بر تریستور

ساختار پایه SMES مبتنی بر تریستور که شامل یک ترانسفورماتور ستاره-مثلث، یک کانورتر پل کنترل شده تریستوری AC/DC و یک کوپل ابرسانا یا سلف است در شکل ۲-۲۳ نشان داده شده است.



شکل ۲-۲۳: واحد SMES با کانورتر پل ۶ پالس کنترل شده تریستوری AC/DC

کانورتر، ولتاژ مثبت یا منفی کوپل ابرسانا را تحت تاثیر قرار می‌دهد. شارژ و دشارژ به راحتی و با تغییر زاویه تاخیر (α) کنترل می‌شود. با کنترل این زاویه آتش متوالی تریستورها کنترل می‌شود. اگر α کمتر از 90° درجه باشد، کانورتر در حالت یکسوسازی (شارژ) عمل می‌کند و اگر α بزرگتر از 90° درجه باشد، کانورتر در حالت اینورتری (دشارژ) عمل می‌نماید. در نتیجه بر اساس نیاز می‌توان، توان را از سیستم قدرت جذب کرد و یا به سیستم قدرت انتقال داد. در شرایط پایدار، SMES نباید هیچ توان اکتیو یا راکتیوی مصرف نماید [۷۵].

ولتاژ سمت DC کانورتر با رابطه (۲-۳۲) بیان می‌شود.

$$V_{sm} = V_{sm0} \cos \alpha \quad (2-32)$$

که در آن V_{sm0} ماکزیمم ولتاژ DC بی‌باری ایده‌آل پل است. ارتباط جریان و ولتاژ سلف ابرسانا مطابق رابطه (۲-۳۳) است.

$$I_{sm} = \frac{1}{L_{sm}} \int_{t_0}^t V_{sm} d\tau + I_{sm0} \quad (2-33)$$

که I_{sm0} جریان اولیه سلف است. توان اکتیو جذب یا تحویل داده شده (P_{sm}) توسط SMES به استفاده از رابطه (۲-۳۴) محاسبه می‌شود.

$$P_{sm} = V_{sm} I_{sm} \quad (2-34)$$

از آنجایی که جریان پل I_{sm} دوطرفه نیست، توان خروجی پل P_{sm} ، تابعی از α است که بسته به V_{sm} می‌تواند مثبت یا منفی باشد. اگر V_{sm} مثبت باشد، توان از سیستم قدرت به واحد SMES منتقل می‌شود. در صورتی که V_{sm} منفی باشد، توان از واحد SMES آزاد می‌شود. انرژی ذخیره شده در سلف ابرسانا با استفاده از رابطه (۲-۳۵) محاسبه می‌گردد [۷۵].

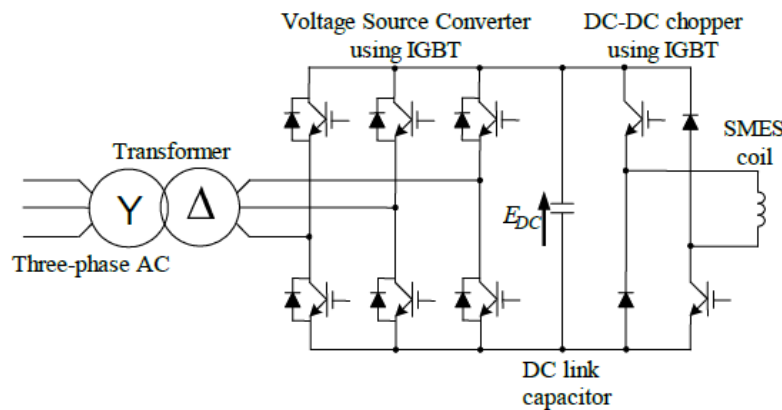
$$W_{sm} = W_{sm0} + \int_{t_0}^t P_{sm} dt \quad ۳۵-۲$$

که در آن W_{sm0} مقدار انرژی اولیه سلف است و به صورت رابطه (۳۶-۲) می‌باشد.

$$W_{sm0} = \frac{1}{2} L_{sm} I_{sm0}^2 \quad ۳۶-۲$$

۲-۴-۲- SMES مبتنی بر کانورتر منبع ولتاژ (VSC)

شکل ۲۴-۲ ساختار پایه SMES مبتنی بر VSC را نشان می‌دهد که شامل یک ترانسفورماتور ستاره-مثلث، یک یکسوساز/اینورتر PWM ۶ پالسه با استفاده از IGBT، یک چاپر^۱ DC-DC دو بخشی^۲ با استفاده از IGBT و یک کوپل یا سلف ابرسانایی است. کانورتر PWM و چاپر DC-DC به وسیله خازن لینک DC به هم متصل شده‌اند [۷۵].



شکل ۲۴-۲: ساختار پایه سیستم SMES مبتنی بر VSC

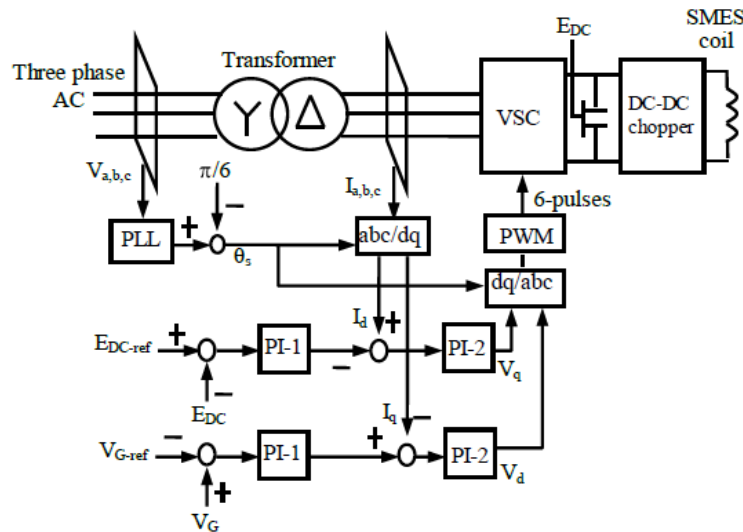
کانورتر منبع ولتاژ PWM زیرساخت الکترونیک قدرت بین سیستم قدرت AC و کوپل ابرسانا را فراهم می‌کند. سیستم کنترلی VSC در شکل ۲۵-۲ نشان داده شده است. کنترلرهای PI، جریان‌های مرجع محورهای d و q را به ترتیب با استفاده از اختلاف بین ولتاژ لینک DC (E_{DC}) و مقدار مرجع (E_{DC-ref}) و اختلاف بین ولتاژ ترمینال (V_G) و مقدار مرجع (V_G-ref) مشخص می‌کنند. سیگنال مرجع برای VSC با تبدیل ولتاژهای محورهای d و q مشخص می‌گردد. سیگنال PWM برای کلیدزنی IGBT با مقایسه سیگنال مرجع تبدیل شده به موج سینوسی سه‌فاز با سیگنال حامل مثلثی، تولید می‌شود. ولتاژ DC خازن توسط کانورتر PWM ۶ پالسه ثابت نگه داشته می‌شود.

شارژ و دشارژ کوپل ابرسانایی با استفاده از چاپر DC-DC دو بخشی انجام می‌شود. چاپر DC-DC برای تامین منبع مثبت (IGBT روشن) یا منفی (IGBT خاموش) ولتاژ V_{sm} برای تغذیه کوپل کنترل می‌شود و سپس انرژی ذخیره شده

^۱ Chopper

^۲ two quadrant

می‌تواند شارژ یا دشارژ شود. بنابراین کویل ابررسانا به وسیله تنظیم ولتاژ متوسط (V_{sm-av}) سراسر کویل، که به وسیله دوره کاری چاپر DC-DC دو بخشی تعیین می‌شود، شارژ یا دشارژ می‌گردد. زمانی که دوره کاری بزرگتر از ۰/۵ یا کوچکتر از ۰/۵ است، انرژی ذخیره شده کویل در حال شارژ یا دشارژ است. به منظور تولید سیگنال‌های دروازه PWM برای چاپر IGBT، سیگنال مرجع با سیگنال مثلثی مقایسه می‌شود [۷۵].

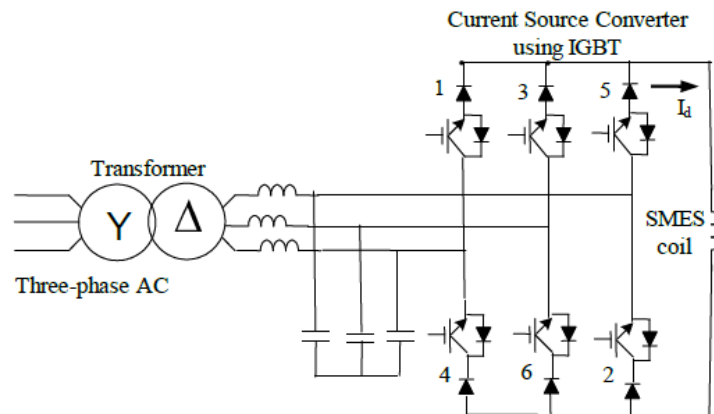


شکل ۲-۲۵: سیستم کنترل VSC

۲-۴-۳- SMES مبتنی بر کانورتر منبع جریان (CSC)

شکل ۲-۲۶ ساختار پایه SMES مبتنی بر CSC را نشان می‌دهد. سمت DC کانورتر منبع ولتاژ به صورت مستقیم به کویل ابررسانا و سمت AC آن به خط توان متصل شده است. بانک خازنی متصل به ترمینال ورودی CSC برای بافر انرژی ذخیره شده در اندوکتانس خط در فرایند تغییر مسیر جریان AC استفاده می‌شود. علاوه بر این خازن‌ها می‌توانند هارمونیک‌های مرتبه بالا جریان خط AC را فیلتر کنند. در CSC از طریق تنظیم سیگنال‌های راه‌انداز^۱ تجهیزات کلیدزنی، جریان کویل ابررسانا می‌تواند برای تولید جریان PWM سه‌فاز قابل کنترل در سمت AC، مدوله شود. از آنجایی که سیستم SMES در واقع یک سیستم جریان است، انتقال توان‌های اکتیو و راکتیو بین CSC و شبکه توان بسیار سریع است [۷۵].

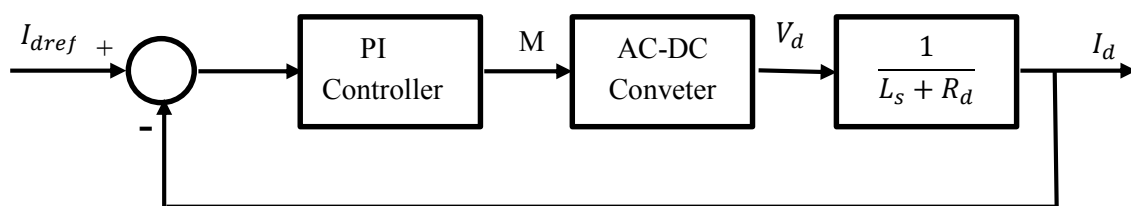
^۱ Trigger



شکل ۲-۲۶: سیستم SMES مبتنی بر CSC

در SMES مبتنی بر CSC ۱۲ پالس به منظور بهبود THD^۱ جریان‌های منبع AC، از یک استراتژی کلیدزنی بهینه PWM برای حداقل کردن هارمونیک‌های پنجم، هفتم، یازدهم و سیزدهم استفاده می‌شود. ثابت شده است که هارمونیک‌های پنجم، هفتم، یازدهم و سیزدهم را می‌توان با شاخص مدولاسیون M با محدوده $0/2$ تا 1 ، به صفر رساند. در مقایسه با کانورتر منبع جریان ۶ پالس، کانورتر منبع جریان ۱۲ پالس، ریپل ولتاژ کوچکتری در سمت DC دارد که به معنای کاهش بیشتر تلفات AC در کویل SMES است.

برای Training کویل، از الگوریتم کنترل جریان DC (I_d) استفاده می‌شود. در بلوک دیاگرام نشان داده شده در شکل ۲-۲۷، مقدار مرجع I_{dref} ، PI تنظیم کننده انتگرالی-تناسبی، L اندوکتانس کویل SMES، R_d مقاومت مدار DC و V_d ولتاژ DC است. با ثابت نمودن زاویه فاز به صفر، ولتاژ DC متناسب با شاخص مدولاسیون M خواهد بود که نرخ شارژ را تعیین می‌کند.



شکل ۲-۲۷: بلوک دیاگرام الگوریتم کنترل جریان DC

۲-۴-۴- مقایسه SMES مبتنی بر تریتور، مبتنی بر VSC و مبتنی بر CSC

در جدول ۲-۳ مقایسه بین SMES مبتنی بر تریتور، مبتنی بر VSC و مبتنی بر CSC فراهم شده است. این مقایسه از نظر قابلیت کنترل توان‌های اکتیو و راکتیو، ساختار کنترلی، THD و ریپل ولتاژ کویل SMES انجام شده است [۷۵].

^۱ Total Harmonics Distortion (THD)

جدول ۲-۳: مقایسه تکنولوژی‌های SMES

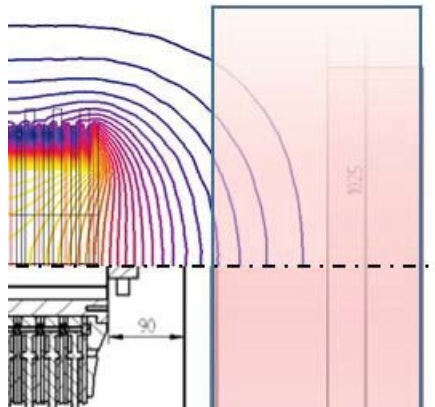
توپولوژی SMES			شاخص
مبتنی بر CSC	مبتنی بر VSC	مبتنی بر تریستور	
<p>SMES مبتنی بر ISC امکان کنترل مستقل توان اکتیو و راکتیو بین کویل ابررسانا و شبکه سیستم قدرت را فراهم می‌کند. همچنین توپولوژی CSC قادر به تامین سطح بالایی از توان راکتیو خازنی می‌باشد. همچنین SMES مبتنی بر CSC به منظور فراهم آوردن پشتیبانی VAR وابسته به کویل است.</p>	<p>SMES مبتنی بر VSC امکان کنترل مستقل توان اکتیو و راکتیو بین کویل ابررسانا و شبکه سیستم قدرت را فراهم می‌کند. همچنین SMES مبتنی بر VSC می‌تواند ظرفیت مجاز VAR پشتیبان را در جریان کویل کم یا صفر فراهم کند.</p>	<p>SMES مبتنی بر تریستور در همه زمان‌ها یک ضریب توان پس‌فاز به شبکه سیستم قدرت اعمال می‌کند و هارمونیک‌های مرتبه پایین قابل توجهی به وسیله الگوی آتش تریستور ایجاد می‌شوند. بنابراین SMES مبتنی بر تریستور می‌تواند عمدتاً توان اکتیو را کنترل کند و توانایی کمی در کنترل توان راکتیو دارد، همچنین کنترل توان‌های اکتیو و راکتیو مستقل نیستند.</p>	<p>قابلیت کنترل توان‌های اکتیو و راکتیو</p>
<p>به علت داشتن تنها یک ماژول AC/DC کنترل SMES مبتنی بر CSC آسانتر است. همچنین در کاربردهای توان بالا، CSC مزیتی دارد که به راحتی با چندین پل موازی می‌شود.</p>	<p>SMES مبتنی بر VSC علاوه بر یک مدار AC/DC یک چاپر DC/DC هم دارد، بنابراین کنترل این نوع از SMES در مقایسه با SMES مبتنی بر تریستور و CSC پیچیده است.</p>	<p>تنها یک ماژول AC/DC دارد و کنترل SMES مبتنی بر تریستور آسانتر است.</p>	<p>ساختار کنترل</p>
<p>در توپولوژی ISC، THD کم است.</p>	<p>در توپولوژی VSC، THD کم است.</p>	<p>THD بسیار بالاتر از هر دو توپولوژی VSC و CSC است.</p>	<p>THD</p>
<p>هنگام استفاده از توپولوژی مبتنی بر CSC، ریپل ولتاژ کویل ابررسانا بسیار کوچک می‌شود، به خصوص ۱۲ پالس اول. این به معنای کاهش تلفات AC کویل ابررسانا است.</p>	<p>هنگام استفاده از توپولوژی مبتنی بر VSC، ریپل در ولتاژ کویل ظاهر می‌شود.</p>	<p>هنگام استفاده از توپولوژی مبتنی بر تریستور، ریپل در ولتاژ کویل ظاهر می‌شود.</p>	<p>ریپل ولتاژ کویل</p>

۲-۵- تکنیک‌های افزایش انرژی و کاهش میدان مغناطیسی بیرون SMES

هدف از طراحی SMES دستیابی به مقادیر بالای ممکن از انرژی ذخیره شده است. توسعه فناوری سیم ابررسانا و روش‌های خنک‌سازی منجر به ظرفیت بیشتر ذخیره انرژی با جرم برابر از ابررسانا شده است. در این شرایط، شدت

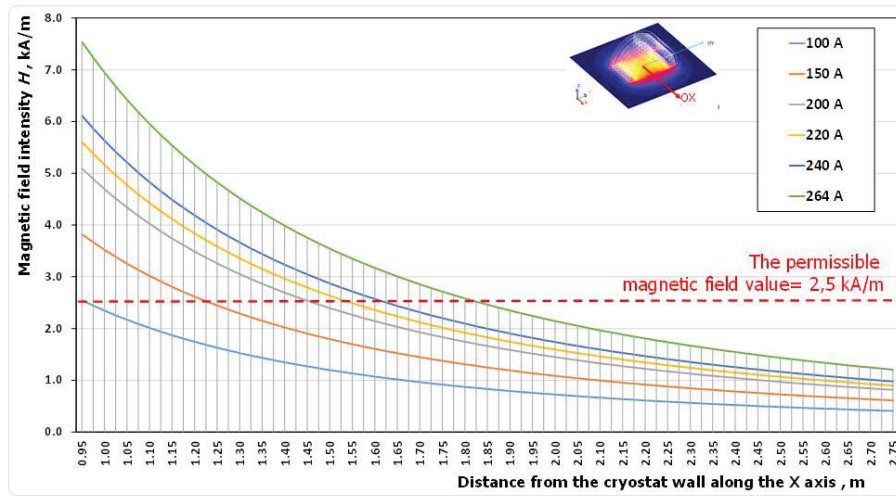
میدان مغناطیسی تولید شده در خارج از تجهیزات نیز افزایش می‌یابد. موضوع تاثیر میدان مغناطیسی بر محیط زیست بسیار مهم است.

مطابق با استانداردهای لهستان، مولفه مجاز میدان الکترومغناطیسی به شکل قدرت میدان مغناطیسی H برابر با $2/5 \frac{kA}{m}$ است که این مقدار به عنوان یک مقدار ایمن قابل قبول برای انسان تعریف شده است. با استفاده از آنالیز عددی، چگالی میدان مغناطیسی تولید شده در بیرون از SMES مورد بررسی قرار گرفته و روش محدود کردن ناحیه میدان مغناطیسی قوی و مقدار شدت آن بدون کاهش بهره‌وری ذخیره انرژی پیشنهاد شده است [۷۱].



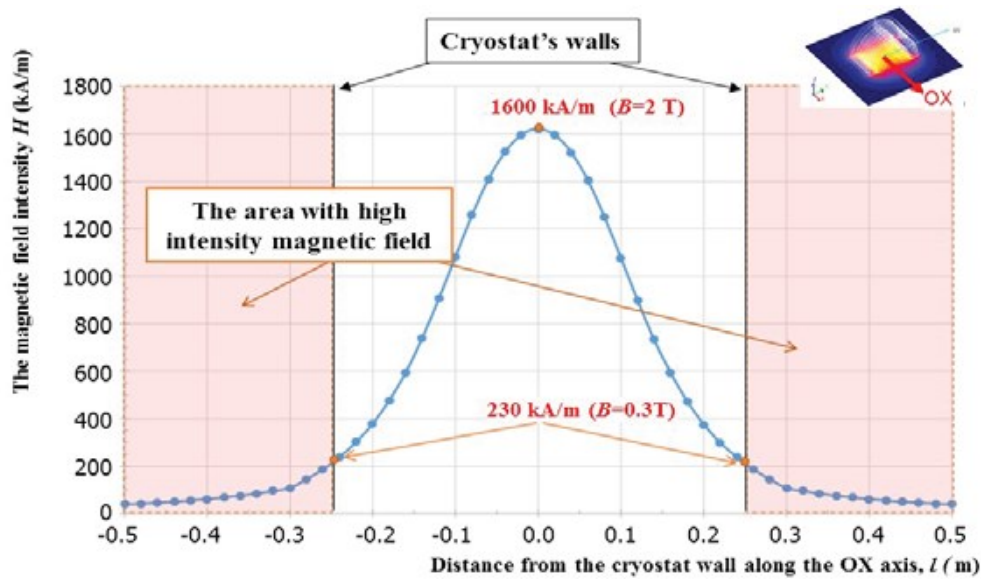
شکل ۲-۲۸: سطح مقطع کرایوستات با کویل HTS و توزیع میدان مغناطیسی القایی

در مدل SMES ساخته شده در آزمایشگاه الکتروتکنیک، الکترومغناطیس HTS به صورت عرضی در کرایوستات قرار گرفته (شکل ۲-۲۸) و بیشترین چگالی میدان مغناطیسی را در امتداد محور سیم‌پیچ خارج از کرایوستات ایجاد می‌کند. حداکثر مقدار چگالی میدان مغناطیسی با سیم‌پیچ مذکور $1.03 \times 1/99 \frac{kA}{m}$ در جریان ۲۶۴ آمپر است (شکل ۲-۲۹). چگالی میدان مغناطیسی با فاصله از مرکز الکترومغناطیس کاهش می‌یابد و در دیوار خارجی کرایوستات $230 \frac{kA}{m}$ است. این مقدار بیشتر از مقدار مجاز میدان مغناطیسی $2/5 \frac{kA}{m}$ است. شدت میدان مغناطیسی در فاصله ۰/۲۵ متر از دیوار کرایوستات به کمتر از $4/0 \frac{kA}{m}$ کاهش می‌یابد که تقریباً دو برابر مقدار مجاز است.



شکل ۲-۲۹: چگالی میدان مغناطیسی H در طول محور OX

توزیع قدرت میدان مغناطیسی H ، برای جریان ۲۶۴ آمپر در امتداد محور سیم‌پیچ به عنوان تابعی از فاصله از مرکز الکترومغناطیس در شکل ۲-۳۰ نشان داده شده است.

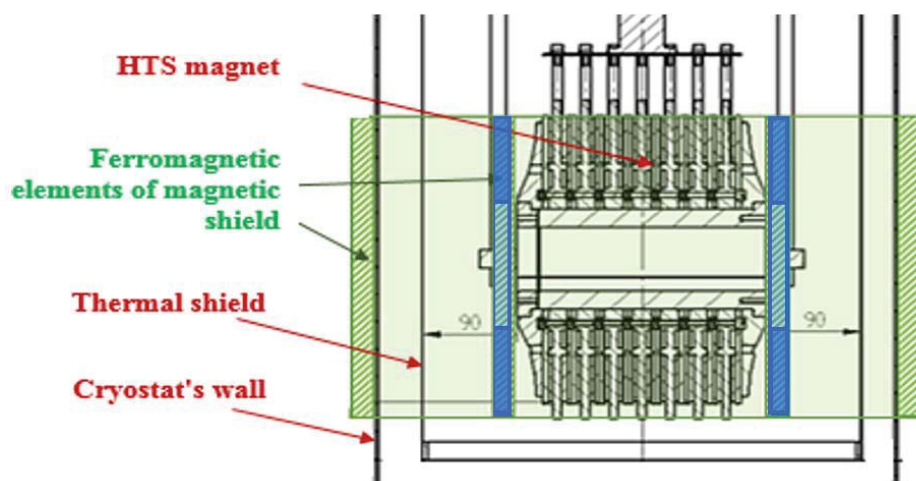


شکل ۲-۳۰: چگالی میدان مغناطیسی توزیع شده برای جریان عملکردی ۲۶۴ آمپر به صورت تابعی از فاصله از مرکز در طول محور کوئل

با توجه به اینکه مدل فیزیکی SMES مورد آزمایش، وسیله‌ای با ابعاد و انرژی کمی است، می‌توان برای تجهیزات با مقیاس بزرگتر (انرژی GJ)، مقادیر میدان مغناطیسی بسیار بالاتری انتظار داشت. توصیه می‌شود تا از میدان خارج از دستگاه محافظت شود تا از اثرات آن بر افراد و دستگاه‌های اطراف کاسته شود.

۲-۵-۱- تکنیک کاهش قدرت میدان مغناطیسی اطراف مدل SMES

در مرجع [۷۱] به منظور محدود کردن فضای عملکردی میدان مغناطیسی با چگالی خطرناک برای محیط ضمن حفظ راندمان انرژی ذخیره شده، استفاده از عناصر محافظ فرومغناطیسی که موجب بهبود توزیع میدان مغناطیسی تولید شده در سیم‌پیچ ابررسانا می‌شود، پیشنهاد شده است. به منظور ساخت عناصر محافظ از ورق‌های الکتریکی استفاده شده است. نمای مقطعی نحوه قرارگیری عناصر فرومغناطیس برای استفاده در مدل فیزیکی کویل HTS در شکل ۳۱-۲ نشان داده شده است. عناصر صفحه لوله به رنگ سبز مشخص شده‌اند، در حالی که عناصر و حلقه‌های دیسک به رنگ آبی هستند.



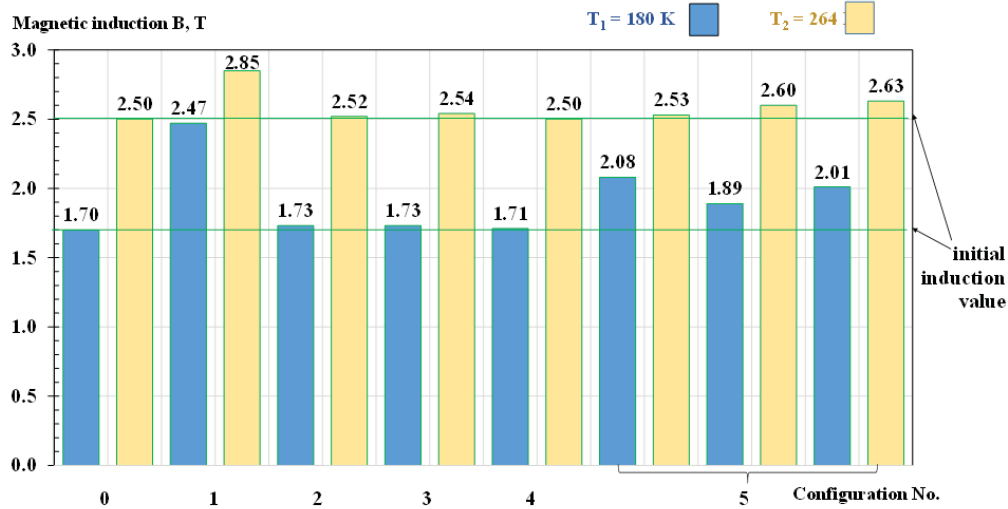
شکل ۳۱-۲: نحوه قرارگیری عناصر محافظ - نمای مقطعی الکترومغناطیس در کرایوستات

برای هر ساختار عناصر محافظ نشان داده شده در شکل ۳۱-۲، محاسبات توزیع میدان مغناطیسی، حداکثر مقدار القای مغناطیسی و انرژی میدان مغناطیسی انجام شده است. مهم‌ترین نتایج در جدول ۴-۲ خلاصه شده است. نتایج به دست آمده با نتایج قبلی برای سیم‌پیچ با ساختار "۰" مقایسه شد که نشان می‌دهد عناصر فرومغناطیس موجب تغییر مقدار قدرت میدان می‌شود.

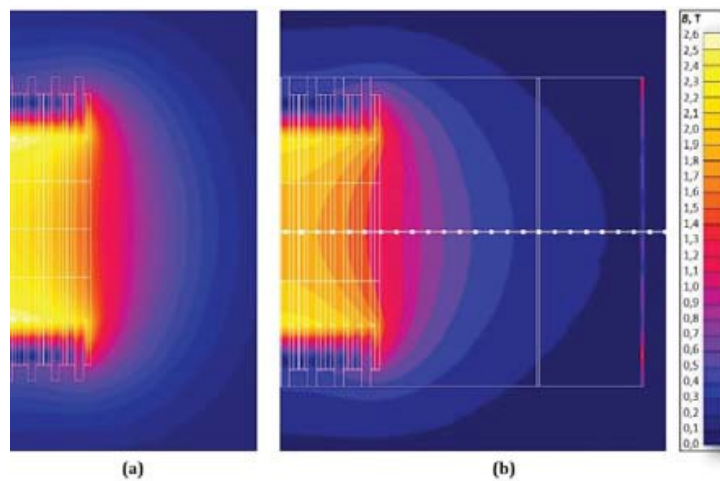
جدول ۲-۴: مقادیر القای مغناطیسی و انرژی به دست آمده از محاسبات عددی برای ۶ ساختار در نظر گرفته با عناصر

فرومغناطیسی [۷۱]

ردیف	ساختار	جریان (A)	حداکثر القای مغناطیسی (T)	انرژی (KJ)
۰	سیم‌پیچ بدون عناصر محافظ	۱۸۰	۱/۷۰	۱۱/۱۸۰
		۲۶۴	۲/۵۰	۲۴/۰۵۱
۱	سیم‌پیچ با یک محافظ رینگ	۱۸۰	۲/۴۷	۱۱/۲۶۸
		۲۶۴	۲/۸۵	۲۴/۰۰۳
۲	سیم‌پیچ با یک محافظ دیسکی	۱۸۰	۱/۷۳	۱۱/۴۴۴
		۲۶۴	۲/۵۲	۲۴/۱۷۶
۳	سیم‌پیچ با یک محافظ لوله‌ای دور کرایوستات	۱۸۰	۱/۷۳	۱۱/۴۲۱
		۲۶۴	۲/۵۴	۲۴/۵۶۹
۴	سیم‌پیچ با محافظ لوله‌ای قسمتی دور کرایوستات	۱۸۰	۱/۷۱	۱۱/۱۸۲
		۲۶۴	۲/۵۰	۲۴/۰۵۲
۵	سیم‌پیچ با دو محافظ دیسکی	۱۸۰	۱/۰۸	۱۱/۹۵۵
		۲۶۴	۲/۵۳	۲۴/۹۴۹
		۱۸۰	۱/۸۹	۱۲/۴۶۶
		۲۶۴	۲/۶۰	۲۶/۴۷۷
		۱۸۰	۲/۰۱	۱۲/۷۱۵
		۲۶۴	۲/۶۳	۲۷/۲۷۸



شکل ۲-۳۲: مقادیر القای مغناطیسی **B** برای ساختارهای محافظ انتخاب شده

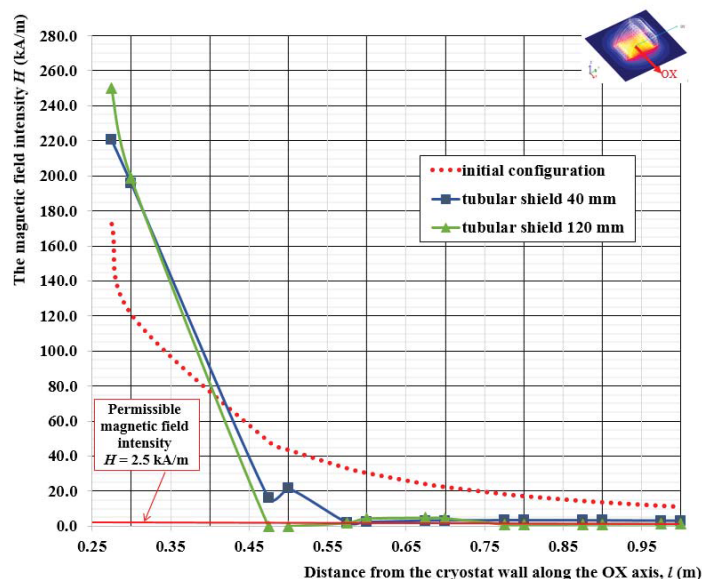


شکل ۲-۳۳: توزیع القای مغناطیسی **B** در سیستم با جریان ۲۶۴ آمپر- (a) بدون عناصر محافظ (b) با محافظ لوله‌ای به منظور

محدود کردن میدان

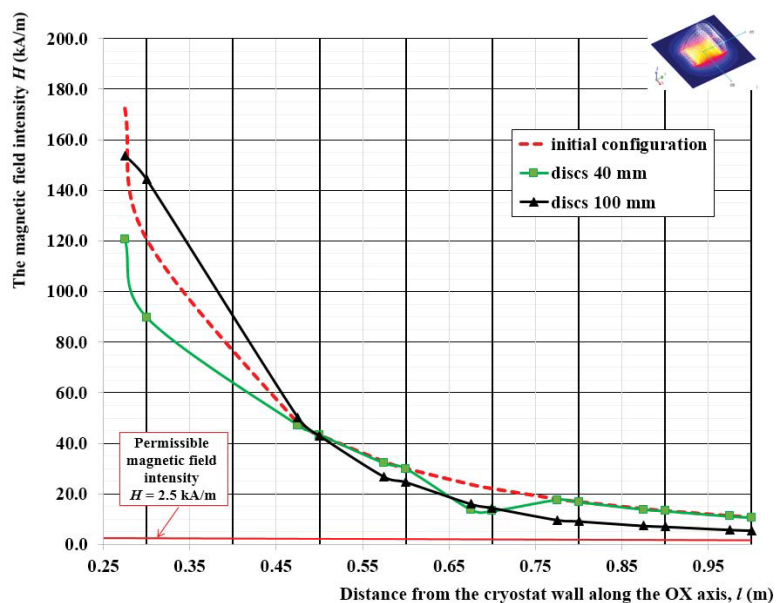
یک محافظ لوله‌ای، چگالی میدان را به مقدار $\frac{2}{5} \frac{KA}{m}$ برای ضخامت لوله حدود ۱۲۰ میلیمتر محدود می‌کند. افزایش

ضخامت محافظ اثرات آن را بیشتر می‌کند (شکل ۲-۳۴).



شکل ۲-۳۴: چگالی میدان مغناطیسی H برای ساختار محافظ لوله‌ای برای دو ضخامت مختلف محافظ در جریان ۲۶۴ آمپر

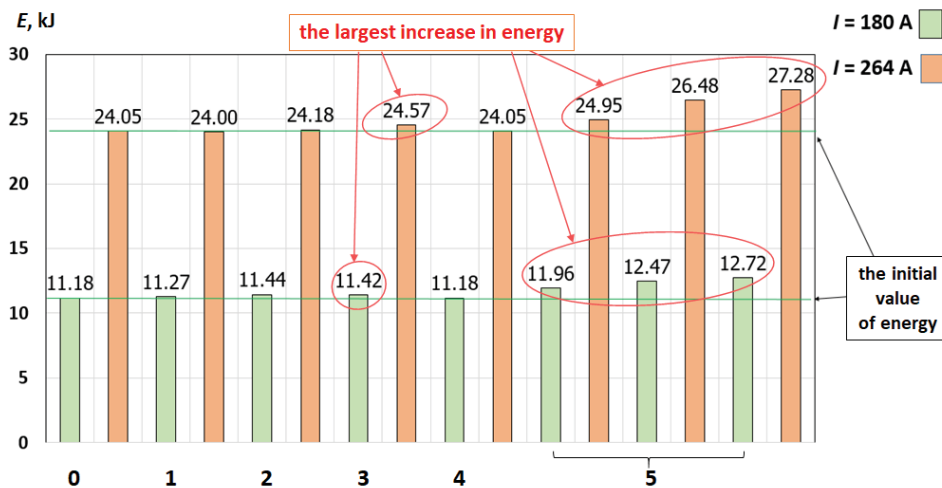
راه حل امیدوارکننده دوم، ساختار با دو دیسک محافظ است که به صورت متقارن در محور الکترومغناطیسی قرار گرفته‌اند. این روش از نظر محدود کردن چگالی میدان خارج از کرایوستات مفید است، اما با ضخامت قابل توجهی از دیسک مفید است. در شکل ۲-۳۵ اثر دیسک‌های ۴۰ میلی‌متر و ۱۰۰ میلی‌متر نشان داده شده است. در مقایسه با صفحه لوله‌ای با ضخامت ۴۰ میلی‌متر، در این حالت هیچ کاهش در میدان مغناطیسی مشاهده نمی‌شود. برای دیسک با ضخامت ۱۰۰ میلی‌متر، قدرت میدان در فاصله ۰/۵ متری از مرکز سیم‌پیچ محدود شده است. صفحه لوله‌ای با ضخامت ۱۲۰ میلی‌متر، میدان را به مقادیر قابل قبول در فاصله کمتر از ۰/۵ متر محدود می‌کند.



شکل ۲-۳۵: چگالی میدان مغناطیسی H برای ساختار با دو دیسک فرورمغناطیس

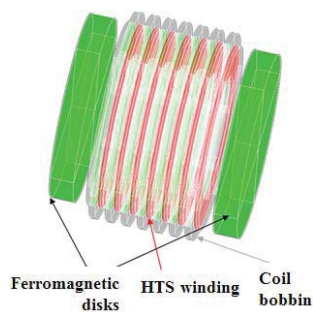
۲-۵-۲- تکنیک افزایش مقدار انرژی ذخیره شده در مدل SMES

در مرجع [۷۱] تجزیه و تحلیل تغییرات انرژی به عنوان تابعی از جریان بررسی شده است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که مقادیر انرژی از ۰/۲۲ کیلوژول در ۲۵ آمپر به ۲۴ کیلوژول در ۲۶۴ آمپر تغییر می‌کند. این مقادیر در شرایط واقعی در دمای ۷۷ کلون برای کوچکترین جریان و در دمای ۱۳ کلون برای حداکثر جریان ۲۶۴ آمپر بدست آمده است. با توجه به مشخصات بحرانی ابررسانا، پارامترهای الکترومغناطیسی سیستم تحت آزمایش نباید از پارامترهای بحرانی نوار ابررسانا همچون چگالی جریان، چگالی میدان مغناطیسی و دما بیشتر شود. شکل ۲-۳۶ مقادیر انرژی E بر حسب کیلوژول را برای ساختارهای محافظ انتخاب شده با شماره‌های ۰ تا ۵ در جدول ۲-۴ نشان می‌دهد. مقادیر بدست آمده برای جریان‌های ۱۸۰ آمپر و ۲۶۴ آمپر خلاصه شده‌اند. بیشترین افزایش مقدار انرژی برای ساختار شماره ۵ می‌باشد.

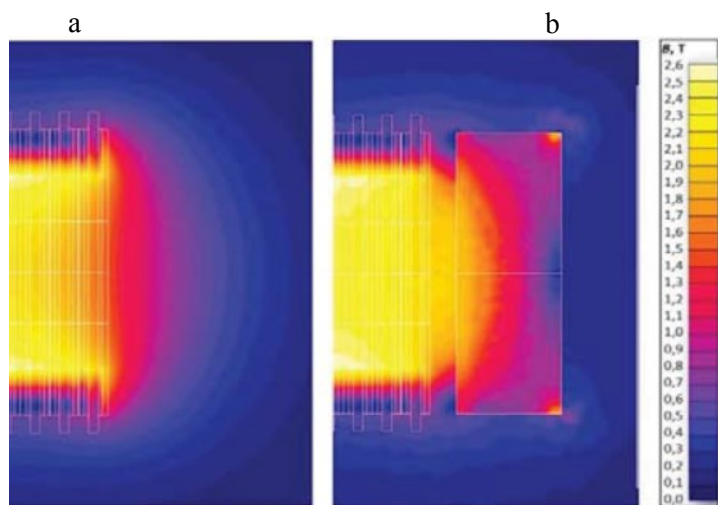


شکل ۲-۳۶: مقدار انرژی برای ساختارهای محافظ انتخاب شده

تجزیه و تحلیل نتایج نشان می‌دهد که بهترین ساختار عناصر محافظ، دو دیسک فرومغناطیس است که به صورت متقارن در امتداد محور سیم‌پیچ در ناحیه‌ای با قویترین میدان مغناطیسی قرار گرفته‌اند. در شکل ۲-۳۸ نتایج توزیع القای مغناطیسی با محافظ و بدون محافظ مقایسه شده‌اند که بسته به ضخامت عناصر محافظ و مقادیر مختلف جریان عملکردی سیم‌پیچ، تغییرات در توزیع میدان قابل توجه است.

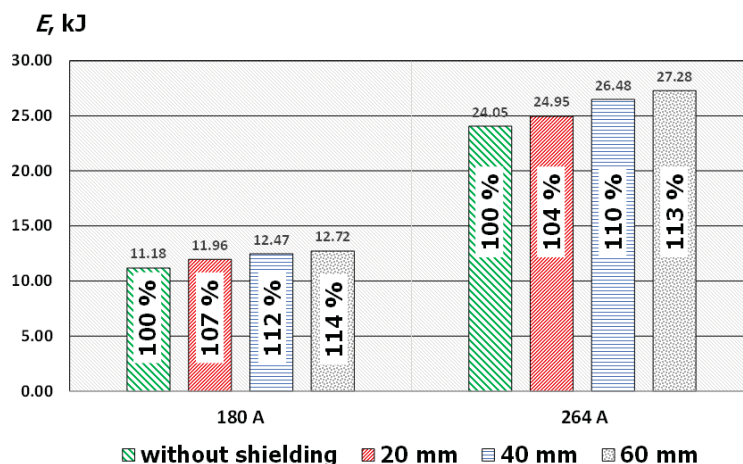


شکل ۲-۳۷: ساختار با دیسک‌های فرومغناطیس در جریان ۲۶۴ آمپر



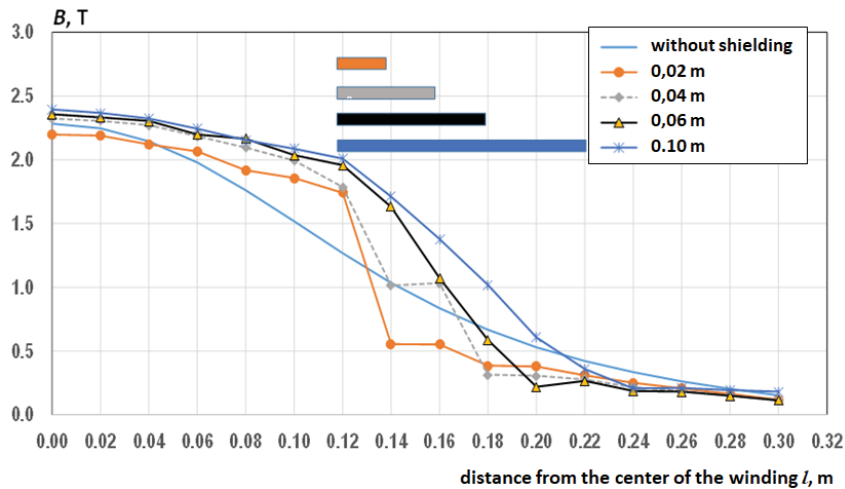
شکل ۲-۳۸: ساختار با دیسک‌های فرومغناطیسی که برای افزایش انرژی مناسب است - توزیع مغناطیس القایی **B** در سیستم **(a)** بدون عناصر محافظ **(b)** با محافظ دیسکی

ساختار پیشنهادی اجازه افزایش انرژی انباشته شده در میدان مغناطیسی از ۴ به ۱۳ درصد برای حداکثر جریان سیم‌پیچ ۲۶۴ آمپر و از ۷ به ۱۴ درصد برای جریان ۱۸۰ آمپر با توجه به ضخامت سیم‌پیچ را می‌دهد (شکل ۲-۳۹).



شکل ۲-۳۹: درصد تغییرات در مقدار انرژی ذخیره شده E برای ساختار با دیسک‌های فرومغناطیسی

برای ساختار تست شده، تغییرات در القای میدان مغناطیسی در طول محور الکترومغناطیس در ناحیه‌ای با قویترین میدان در خارج از کرایوستات محاسبه شده است (شکل ۲-۴۰).



شکل ۲-۴۰: القای مغناطیسی B برای ساختار با دیسک‌های فرومغناطیس برای ضخامت‌های مختلف دیسک به صورت تابعی از فاصله از مرکز سیم‌پیچ I و جریان ۲۶۴ آمپر

این ساختار همچنین به عنوان محافظ مغناطیسی عمل می‌کند و ناحیه میدان‌های مغناطیسی قوی را محدود می‌کند و ضمن افزایش انرژی در سیم‌پیچ بیش از ۱۰ درصد، نیمی از شدت میدان خارج از تجهیز را کاهش می‌دهد [۷۱].

۲-۶- سایر نکات در طراحی SMES

برخی از مواردی که در طراحی کویل ابررسانایی نقش دارند عبارتند از [۷۶]:

- کویل باید به گونه‌ای طراحی شود که هادی در فاز ابررسانایی با حاشیه امن باقی بماند.
- کویل‌های ابررسانایی به خوبی محافظت شوند. اگر هادی به دلایلی همچون فشار حرارتی، مکانیکی، پرتو و غیره از حالت ابررسانایی خارج شد، باید مقدار کافی مس در کابل برای حمل جریان وجود داشته باشد تا از سوختن جلوگیری شود.
- سیستم کرایونیک باید بتواند کل کویل‌های موجود در دستگاه را خنک کند و در دمای موردنظر حفظ کند.
- هزینه کویل باید حداقل شود.
- از آنجایی که نیروهای Lorentz بسیار بزرگ در کویل‌های ابررسانا وجود دارد، کویل باید به شیوه مناسبی پشتیبانی شود تا در برابر این نیروها حرکت هادی به حداقل برسد. در کویل‌های با میدان بالا، طراحی سازه مکانیکی نقش عمده‌ای دارد.

- کوپل باید به گونه‌ای طراحی شود که ساخت آن آسان باشد.
- کوپل باید شرایط کیفیت (یکنواختی) موردنیاز را فراهم کند.
- جزئیات بیشتر برای نیل به اهداف مذکور در مرجع [۷۷] موجود می‌باشد.

۷-۲- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

کوپل‌های مغناطیسی ابررسانا از گرانترین و پیچیده‌ترین تکنولوژی‌های ذخیره‌سازی انرژی بشمار می‌روند. در این فصل از ضابطه، نحوه طراحی، ساخت و بکارگیری این نوع از ذخیره‌سازها در قالب شناخت و مدل‌سازی اجزاء، نحوه انتخاب آنها، نحوه کنترل آنها و سایر تکنیک‌های مربوطه مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

مراجع

- [1] A. M. Namiyky, "A Survey of Electrochemical Supercapacitor Technology", Bachelor of engineering thesis, 2003.
- [2] A. Yu, V. Chabot & J. Zhang, "Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications", CRC Press Taylor & Francis Group, 2013.
- [3] X. Wang & et al., "Pseudocapacitance of Ruthenium Oxide/Carbon Black Composites for Electrochemical Capacitors" Journal of University of Science and Technology Beijing, pp. 816-821, 2008.
- [4] C. Hu, "Effects of Substrates on the Capacitive Performance of RuO_x-nH₂O and Activated Carbon-RuO_x Electrodes for Supercapacitors", Electrochimica Acta, pp. 3469-3477, 2004.
- [5] M. Toupin, T. Brousse & D. Belanger, "Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor", Journal of the American Chemical Society, pp. 3184-3190, 2004.
- [6] V. Khomenko et al., "High-Voltage Asymmetric Supercapacitors Operating in Aqueous Electrolyte", Applied Physics A, pp. 567-573, 2005.
- [7] B. E. Conway, "Electrochemical Supercapacitors", New York: Plenum, 1999.
- [8] G. Feng & et al., "Atomistic Insight on the Charging Energetics in Subnanometer Pore Supercapacitors", Society, pp. 18012-18016, 2010.
- [9] H. M. Jeong & et al., "Nitrogen-Doped Graphene for High Performance Ultracapacitors and the Importance of Nitrogen-Doped Sites at Basal Planes", Nanoletters, pp. 2472-2477, 2011.
- [10] C. O. Ania & et al., "The Large Electrochemical Capacitance of Microporous Doped Carbon Obtained by Using a Zeolite Template", Advanced Functional Materials, pp. 1828-1836, 2007.
- [11] A. Fuertes & et al., "Templated Mesoporous Carbons for Supercapacitor Application", Electrochimica Acta, pp. 2799-2805, 2005.
- [12] H. Wang & et al., "High Performance of Nanoporous Carbon in Cryogenic Hydrogen Storage and Electrochemical Capacitance", Carbon, pp. 2259-2268, 2009.
- [13] C. Portet & et al., "Electrical Double-Layer Capacitance of Zeolite-Templated Carbon in Organic Electrolyte", Journal of the Electrochemical Society, pp. A1-A6, 2009.
- [14] H. Nishihara & et al., "Investigation of the Ion Storage/Transfer Behavior in an Electrical Double-Layer Capacitor by Using Ordered Microporous Carbons as Model Materials", Chemistry, pp. 5355-5363, 2009.
- [15] C. Vixguterl & et al., "Supercapacitor Electrodes from New Ordered Porous Carbon Materials Obtained by a Templating Procedure", Materials Science and Engineering B, pp. 148-155, 2004.
- [16] N. D. Kim & et al., "Electrochemical Capacitor Performance of N-Doped Mesoporous Carbons Prepared by Amoxidation", Journal of Power Sources, pp. 671-675, 2008.
- [17] F. Lufrano & et al., "Mesoporous Carbon Materials as Electrodes for Electrochemical Supercapacitors", International Journal of Electrochemical Science, pp. 903-916, 2010.
- [18] Z. Lei & et al., "Mesoporous Carbon Nanospheres with an Excellent Electrocapacitive Performance", Journal of Materials Chemistry, 2011.
- [19] D. W. Wang & et al., "A 3-D Aperiodic Hierarchical Porous Graphitic Carbon Material for High Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage", Angewandte Chemie, pp. 373-376, 2008.
- [20] L. Hu & et al., "Highly Conductive Paper for Energy Storage Devices", Proceedings of National Academy of Sciences of the United States of America, pp. 21490-21494, 2009.
- [21] B. Yoon, "Electrical Properties of Electrical Double-Layer Capacitors with Integrated Carbon Nanotube Electrodes", Chemical Physics Letters, pp. 170-174, 2004.
- [22] Y. Honda & et al., "Aligned MWCNT Sheet Electrodes Prepared by Transfer Methodology Providing High Power Capacitor Performance", Electrochemical and Solid State Letters, pp. A106-A110, 2007.

- [23]K. H. An & et.al," Electrochemical Properties of High Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes", *Advanced Functional Materials*, pp. 387-392, 2001.
- [24]C. Niu & et.al,"High Power Electrochemical Capacitors Based on Carbon Nanotube Electrodes", *Applied Physics Letters*, 1997.
- [25]C. Liu,"The Electrochemical Capacitance Characteristics of Activated Carbon Electrode Material with a Multiwalled Carbon Nanotube Additive", *New Carbon Materials*, pp. 205-210, 2005.
- [26]R. Zhou & et.al," High Performance Supercapacitors Using a Nanoporous Current Collector Made from Super-Aligned Carbon Nanotube", *Nanotechnology*, 2010.
- [27]K. Hata & et.al,"Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single Walled Carbon Nanotubes", *Science*, pp. 1362-1364, 2004.
- [28]T. Hiraoka & et.al," Compact and Light Supercapacitor Electrodes from Surface-Only Solid by Opened Carbon Nanotubes with 2200 m²/g Surface Area", *Advanced Functional Materials*, pp. 422-428, 2010.
- [29]D. Pech & et.al,"Ultrahigh Power Micrometer-Sized Supercapacitors Based on Onion-Like Carbon", *Nature: Nanotechnology*, pp. 651-654, 2010.
- [30]S. Stankovich & et.al," Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide", *Carbon*, pp. 1558-1565, 2007.
- [31]S. Park & R.S. Ruoff," Chemical Methods for the Production of Graphenes", *Nature: Nanotechnology*, pp. 217-224, 2009.
- [32]A. Yu & et.al," Ultrathin, Transparent, and Flexible Graphene films for Supercapacitor Application", *Applied Physics Letters*, 2010.
- [33]Y. Zhu & et.al," Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene", 2011.
- [34]X. Yang & et.al," Bioinspired Effective Prevention of Restacking in Multilayered Graphene Films: t Toward the Next Generation of High Performance Supercapacitors", *Advanced Materials*, pp. 2833-2838, 2011.
- [35]C. Kim & K.S. Yang," Electrochemical Properties of Carbon Nanofiber Web as an Electrode for Supercapacitor Prepared by Electrospinning", *Applied Physics Letters*, 2003.
- [36]V. Barranco & et.al," Amorphous Carbon Nanofibers and Their Activated Carbon Nanofibers as Supercapacitor Electrodes", *Carbon*, pp. 10302-10307, 2010.
- [37]X. Yan & et.al," Fabrication of Carbon Nanofiber-Polyaniline Composite Flexible Paper for Supercapacitor", *Nanoscale*, pp. 212-216, 2011.
- [38]J. P. Zheng," A New Charge Storage Mechanism for Electrochemical Capacitors", *Journal of the Electrochemical Society*, 1995.
- [39]T. Cottineau & et.al," Nanostructured Transition Metal Oxides for Aqueous Hybrid Electrochemical Supercapacitors", *Applied Physics A*, pp. 599-606, 2005.
- [40]K. Rajendra Prasad & N. Miura," Electrochemically Synthesized MnO₂-Based Mixed Oxides for High Performance Redox Supercapacitors", *Electrochemistry Communications*, pp. 1004-1008, 2004.
- [41]Y. Yang & C. Huang," Effect of Synthetical Conditions, Morphology, and Crystallographic Structure of MnO₂ on its Electrochemical Behavior", *Journal of Solid State Electrochemistry*, pp. 1293-1301, 2009.
- [42]J. Zhang & et.al," Synthesis, Characterization and Capacitive Performance of Hydrous Manganese Dioxide Nanostructures", *Nanotechnology*, 2011.
- [43]T. C. Liu," Behavior of Molybdenum Nitrides as Materials for Electrochemical Capacitors", *Journal of Electrochemical Society*, 1998.
- [44]D. Choi, E. Blomgren & P. N. Kumta," Fast and reversible surface redox reaction in nanocrystalline vanadium nitride supercapacitors", *Advanced Materials*, 2006.

- [45]D. Choi & P. N. Kumta, "Nanocrystalline TiN derived by a two-step halide approach for electrochemical capacitors", *Journal of Electrochemical Society*, pp. A2298-A2303, 2006.
- [46]J. Yan & et.al, "Preparation of Graphene Nanosheet/Carbon Nanotube/Polyaniline Composite as Electrode Material for Supercapacitors", *Journal of Power Sources*, pp. 3041-3045, 2010.
- [47]R. Liu & S. B. Lee, "MnO₂-Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Coaxial Nanowires by One-Step Coelectrodeposition for Electrochemical Energy Storage", *Journal of American Chemical Society*, pp. 2942-2943, 2008.
- [48]Y. G. Wang, H. Q. Li and Y. Y. Xia, "Ordered Whisker-like Polyaniline Grown on the Surface of Mesoporous Carbon and its Electrochemical Capacitance Performance", *Advanced Materials*, 2006.
- [49]A. Davies & et.al, "Graphene-Based Flexible Supercapacitors: Pulse Electropolymerization of Polypyrrole on Free-Standing Graphene Films", *Journal of Physical Chemistry*, pp. 17612-17620, 2011.
- [50]V. Khomenko & et.al, "High voltage asymmetric supercapacitors operating in aqueous electrolyte", *Applied Physics A*, 2005.
- [51]C. Liu & et.al, "Advanced Materials for Energy Storage", *Advanced Materials*, 2010.
- [52]K. Naoi & et.al, "High Rate Nanocrystalline Li₄Ti₅O₁₂ Attached on Carbon Nanofibers for Hybrid Supercapacitors", *Journal of Power Source*, pp. 6250-6254, 2010.
- [53]S. A. Hashemi, "Ionic Liquid Incorporated Polymer Electrolytes for Supercapacitor Application", *Indian Journal of Chemistry*, pp. 743-751.
- [54]K. Lian & C. M. Li, "Solid Polymer Electrochemical Capacitors Using Heteropoly Acid Electrolytes", *Electrochemistry Communications*, 2009.
- [55]H. Gao, Q. Tian & K. Lian, "Polyvinyl Alcohol Heteropoly Acid Polymer Electrolytes and Their Applications in Electrochemical Capacitors", *Solid State Ionics*, pp. 874-876, 2010.
- [56]K. Lian & C. Li, "Heteropoly Acid Electrolytes for Double-Layer Capacitors and Pseudocapacitors", *Electrochemical and Solid State Letters*, pp. A158-A162, 2008.
- [57]C. Portet, "Modification of Al Current Collector Surface by Sol-Gel Deposit for Carbon-Carbon Supercapacitor Applications", *Electrochimica Acta*, pp. 905-912, 2004.
- [۵۸]ن. آرامون و ق. بهزادی‌پور، "بررسی طراحی و ساخت ابرخازن‌های الکتروشیمیایی دو لایه"، همایش ملی فناوری‌های نوین ر نانو کامپوزیت‌ها.
- [59]P. Barrade, "Series Connection of Supercapacitors: Comparative Study of Solutions for Active Equalization of Voltages".
- [60]R. Kotz, M. Hahn & R. Gallay, "Temperature Behavior and Impedance Fundamentals of Supercapacitors", *Journal of Power Sources*, pp. 550-555, 2006.
- [61]K. C. Tsay, L. Zhang & J. Zhang, "Effects of Electrode Layer Composition and Thickness and Electrolyte Concentration on both Specific Capacitance and Energy Density of Supercapacitor", *Electrochimica Acta*, pp. 428-436, 2012.
- [62]V. Khomenko, E. Frackowaik & F. Beguin, "Determination of Specific Capacitance of Conducting polymer/Nanotubes Composite Electrodes Using Different Cell Configurations", *Electrochimica Acta*, pp. 2497-2506, 2005.
- [63]X. Z. Yuan & et.al, "Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells" New York: Springer, 2010.
- [64] Chapter 4, "Superconducting Magnetic Energy Storage System".
- [65]Md. Alzaman, S. Ahmed & N. Monira, "An Overview of Superconducting Magnetic Energy Storage and Its Application", *Internantional Conference on Nanotechnology and Condensed Matter Physics*, 2018.

- [66] P. Tixador, "Superconducting Magnetic Energy Storage: Status and Perspective", IEEE/CSC & ESAS European Superconductivity News Forum, 2008.
- [67] M. Sezai Dincer & M. Timur Aydemir, "Superconducting Inductive Coils", ENERGY STORAGE SYSTEMS, vol. 2.
- [68] W. Stautner, M. Xu, S. Mine and K. Amm, "Hydrogen Cooling Options for MgB₂- based Superconducting Systems", AIP Conference, 2014.
- [69] J. Ciceron, A. Badel & P. Tixador, "Superconducting Magnetic Energy Storage and Superconducting Self-Supplied Electromagnetic Launcher", European Physical Journal, 2017.
- [70] A. W. Zimmermann, "Review of the State of the Art Superconducting Magnetic Energy Storage in Renewable /Distributed Energy Systems", CPE 610 Mini Project Final Report, 2017.
- [71] B. Kondratowicz-Kucewicz, "Study on Impact of HTS Winding Configuration on Energy Value and Magnetic Field Distribution in SMES", 2018.
- [72] N. Amaro, J. M. Pina, J. Martins, J. M. Ceballos & A. Alvarez, "A Fast Algorithm for initial Design of HTS Coils for SMES Applications", IEEE Transaction on Applied Superconductivity, vol. 23, no. 3, 2013.
- [73] P. L. Dushing & A.G. Thosar, "Study of Design of Superconducting Magnetic Energy Storage Coil for Power System Applications", International Journal of Engineering Research & Technology, 2014.
- [۷۴] م.ر. علیزاده پهلوانی، "مدل سازی و شناسایی پارامترهای کویل ابررسانای ذخیره ساز انرژی مغناطیسی با استفاده از الگوریتم حداقل مربعات بازگشتی"، ICEE.
- [75] M. Hasan Ali, B. Wu & R. A. Dougal, "An Overview of SMES Applications in Power and Energy Systems", IEEE, 2010.
- [76] R. Gupta, "Magnetic Design, General Principle", BROOKHAVEN National Laboratory, 2003.
- [77] A. Badel, "Superconducting Magnetic Energy Storage Haute Temperature Critique Comme Source Impulsionnelle", 2011.

خواننده گرامی

امور نظام فنی و اجرایی سازمان برنامه و بودجه کشور، با گذشت بیش از چهل سال فعالیت تحقیقاتی و مطالعاتی خود، افزون بر هفتصد عنوان نشریه تخصصی- فنی، در قالب آیین نامه، ضابطه، معیار، دستورالعمل، مشخصات فنی عمومی و مقاله، به صورت تألیف و ترجمه، تهیه و ابلاغ کرده است. گزارش حاضر در راستای موارد یاد شده تهیه شده، تا در راه نیل به توسعه و گسترش علوم در کشور و بهبود فعالیت های عمرانی به کار برده شود. فهرست نشریات منتشرشده در سال های اخیر در سایت اینترنتی nezamfanni.ir قابل دستیابی می باشد.

Energy Storage Guide

first Part: Principles of Design, Fabrication and Operation of Electrical Storage Devices

[No. 840-1]

Implementation Niroo research institute

Project Manager Omid Shahhosseini M.Sc. of Electrical Eng

Authors & Contributors Committee:

Nasim Akbari Kafshgari Niroo research institute M.Sc. of Electrical Eng.

Omid Shahhosseini Niroo research institute M.Sc. of Electrical Eng

Confirmation Committee:

Morteza Torabi Niroo research institute M.Sc. of Metallurgy Eng.

Niki Moslemi Niroo research institute M.Sc. of Electrical Eng.

Zahra Madihi Bidgoli Niroo research institute M.Sc. of Electrical Eng.

Steering Committee(Plan and Budget Organization):

Farzaneh Agharamzanali Head Group of Technical and Executive Affairs Department

Alirez Totonchi Deputy of Technical and Executive Affairs Department

Mohamad reza talaakoob Expert Engineering, Technical and Executive Affairs Department

Seyed Vahidedin Rezvani Expert Engineering, Technical and Executive Affairs Department

Alireza Fakhrrahimi Expert Engineering, Technical and Executive Affairs Department

Abstract:

The design, installation and operation of energy storage systems has become of very importance, especially when the energy recovered from storage source is in the electrical form. Providing extra services (such as frequency control), overcoming thermal limitations (insufficient resources) and integration of renewable energy sources along with functions such as increasing efficiency, providing security and improving power quality, all of which are characteristics of smart power and energy grid. Therefore, one of the most important issues in current and future of energy will be the use of energy storage systems with the ability to recover electrical energy.

Supercapacitors and superconductor magnetic coils are energy storage systems with the ability to recover electrical energy in which the stored energy is also electrically and therefore have more importance and application compared to other energy storage systems. Supercapacitors in cases where fast charge and discharge cycles are required, such as the braking system of car, trains and elevators, medical or military devices, lasers and microwave, power supplies, security systems, driver circuit of high power LED, wind turbines, electrical grid, uninterruptible power supplies on sensitive computers, electrical door and voltage stabilizers are used. Superconducting magnetic coils are used in FACTS devices or flexible AC transmission systems, electromagnetic launchers, load balancing, uninterruptible power supplies or UPSs, breaker in power lines and rotating reserves in the power grid.

Due to the above, the use of electrical storage devices is increasing in the world. Forecasts show that supercapacitors and superconducting magnetic coils will be significantly developed in the future and will play a very important role in smart grid. With the increase in the use of the above equipment, this equipment will soon be used in Iran. In addition to comprehensive research and research activities, it is obvious that one of the measures needed to prepare the necessary conditions for the optimal and widespread use of these storage devices, is to develop a technical guide for the design, fabrication and operation of these systems. With regard to this issue, the preparation of the guide for electrical storage devices has been considered and done. The leading criterion addresses these issues in two chapter.

**Islamic Republic of Iran
Plan and Budget Organization**

Energy Storage Guide

**First Part: Principles of Design, Fabrication and Operation of
Electrical Storage Devices**

No. 840-1

Last Edition: 22-07-2021

Deputy of Technical and Infrastructure
Development Affairs

Ministry of Energy

Department of Technical and Executive
Affairs

Niroo Research Institute

nezamfanni.ir

Nri.ac.ir

2022

این ضابطه با عنوان «اصول طراحی، ساخت و
بکارگیری ذخیره‌سازهای الکتریکی» به تفکیک
دربدارنده اصول طراحی، ساخت و بکارگیری
سوپرکازن‌ها و اصول طراحی، ساخت و بکارگیری
کوئل‌های مغناطیسی ابررسانا می‌باشد.