

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی
گروه شیمی فیزیک

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی فیزیک

عنوان

سنتز الکتروشیمیایی نانو MnO_2 و بررسی رفتار الکتروشیمیایی آن

استاد راهنما:

دکتر حبیب اشعئی سرخابی

استاد مشاور:

دکتر محمدتقی تقی زاده

پژوهشگر:

پریسا لعل بدخشان

تابستان ۱۳۸۹

تقدیم به

مادر عزیزم و روح پدر بزرگوارم

به پاس محبت‌های بی دریغ و از خودگذشتگی‌های خاموش و بی ادعایشان، به پاس تمامی آنچه در توصیف

زحمتشان ناکفته خواهد ماند.

تقدیم به

خواهران عزیزم

و تقدیم به

همه کسانی که همواره مشوق و پشتیبان من بوده‌اند.

حمد و سپاس بیکران به درگاه پروردگار متعال که بار دیگر بر من منت نهاد و توفیق قدم نهادن و پیمودن این مسیر را ارزانیم داشت.

در اینجا بر خود لازم می‌دانم از استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر اشعثی به پاس محبت سرشار و زحمات فراوان و بی‌دریغشان که در طی این دوره همواره راهگشای اینجانب بوده‌اند کمال تشکر و سپاسگزاری را داشته باشم.

از جناب آقای دکتر تقی‌زاده (مدیریت محترم گروه شیمی فیزیک)، که امر مشاوره این پایان‌نامه را برعهده داشتند سپاس فراوان دارم.

از جناب آقای دکتر زعفرانی معطر که زحمت داوری این پایان‌نامه را تقبل فرمودند بسیار سپاسگزارم. از جناب آقای دکتر حسینی (ریاست محترم دانشکده شیمی)، جناب آقای دکتر نیایی (معاونت محترم پژوهشی دانشکده شیمی) و جناب آقای دکتر خاندان (معاونت محترم آموزشی دانشکده شیمی) کمال تشکر و امتنان را دارم.

از دوستان و هم‌آزمایشگاهی‌های خوبم در آزمایشگاه پژوهشی الکتروشیمی خانم‌ها دکتر اصغری، مرادی، عبدلی، بخشی و باقری و آقایان دکتر سیف‌زاده، اسحق‌قی، امینی‌کیا، مؤمنی، رضایی مقدم و نیز سایر عزیزان و دوستانم در گروه شیمی فیزیک قدردانی می‌نمایم.

نام خانوادگی: لعل بدخشان	نام: پریسا
عنوان پایان نامه: سنتز الکتروشیمیایی نانو MnO_2 و بررسی رفتار الکتروشیمیایی آن	
استاد راهنما: دکتر حبیب اشعثی سرخابی	
استاد مشاور: دکتر محمد تقی تقی زاده	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: شیمی فیزیک	دانشگاه: تبریز
تاریخ فارغ التحصیلی:	تعداد صفحه:
کلید واژه: نانوساختارها، منگزدیوکسید، ابرخازنها، باتری آلکالاین، سنتز الکتروشیمیایی	
<p>چکیده:</p> <p>در کار پژوهشی حاضر، نانو ساختارهای منگزدیوکسید به طریق الکتروشیمیایی به روشهای مختلف از قبیل گالوانواستاتیک، پتانسیواستاتیک، ولتامتری چرخه ای، ولتامتری خطی و نیز ترکیبی از روشهای ولتامتری چرخه ای با روشهای گالوانواستات یا پتانسیواستات سنتز شدند. تاثیر هر یک از این روشها بر ساختار بلوری، مورفولوژیکی و نیز رفتار الکتروشیمیایی منگزدیوکسید سنتز شده، با استفاده از تکنیکهای XRD، SEM و نیز تستهای ولتامتری چرخه ای و امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشانگر تشکیل نانوساختارهایی می باشد که ساختار بلوری، مورفولوژی و به ویژه ابعاد و در نتیجه رفتار الکتروشیمیایی آنها کاملا متاثر از نوع و شرایط به کار رفته در سنتز می باشد. با تغییر نوع روش سنتز و نیز پارامترهای سنتز از قبیل ولتاژ یا محدوده ولتاژ ترسیب، نانومگنزدیوکسید با ساختارهای مختلف از قبیل نانورد یا نانو کره ایجاد می شوند. با توجه به تستهای الکتروشیمیایی، نمونه های سنتز شده به روش ولتامتری چرخه ای و به ویژه ولتامتری خطی دارای رفتار ابر خازنی بهتر نسبت به سایر روشها می باشند. نمونه های سنتز شده به روش ترکیبی گالوانواستات - ولتامتری چرخه ای دارای عملکرد الکتروشیمیایی بهتری به عنوان ماده الکتروودی باتری آلکالاین می باشند.</p>	

فصل اول: بررسی منابع

- ۱-۱ مقدمه ۱
- ۲-۱ باتریها ۱
- ۱-۲-۱ باتری روی- کربن ۱
- ۲-۲-۱ باتریهای آلکالاین ۲
- ۳-۲-۱ باتریهای قابل شارژ منگنز دیوکسید ۲
- ۳-۱ خازنهای الکتروشیمیایی ۳
- ۱-۳-۱ خازنهای جفت لایه الکتریکی ۵
- ۱-۳-۱-۱ جفت لایه الکتریکی ۶
- ۱-۳-۱-۱-۱ الف مدل جفت لایه هلمهولتر ۶
- ۱-۳-۱-۱-۲ ب مدل جفت لایه گوی- چاپمن ۶
- ۱-۳-۱-۱-۳ ج مدل جفت لایه اشترن-گراهام ۷
- ۱-۳-۱-۱-۴ د مدل کنونی ۷
- ۲-۳-۱-۲ مواد الکتروودی خازنهای جفت لایه الکتریکی ۹
- ۲-۳-۱ خازنهای ردوکس ۹
- ۲-۳-۱-۲ الف- واکنشهای اکسایش- کاهش ۹
- ۲-۳-۱-۲ ب- واکنشهای جذب الکتروشیمیایی ۱۰
- ۲-۳-۱-۲ ج- واکنشهای الحاق در شبکه ۱۱

-
- ۱-۲-۳-۱ مواد الکتروودی خازنهای ردوکس ۱۱
- ۱-۲-۳-۱ الف- پلیمرهای هادی ۱۱
- ۱-۳-۲-۱ ب- اکسیدهای فلزی ۱۲
- ۳-۳-۱ خازنهای هیبریدی ۱۳
- ۴-۱ منگنز دیوکسید ۱۳
- ۵-۱ ساختار منگنز دیوکسید و پلی مورفهای آن ۱۴
- ۱-۵-۱ نقصهای ساختاری گونه $\gamma\text{-MnO}_2$ ۱۸
- ۱-۵-۱ الف- مدل حفره کاتیونی ۱۸
- ۱-۵-۱ ب- نقصهای ساختاری دی ولف (P_2) و ریز دوگانه (T_w) ۱۸
- ۶-۱ نانو ساختارها ۱۹
- ۷-۱ روشهای سنتز نانو MnO_2 ۲۱
- ۸-۱ سنتز الکتروشیمیایی نانو MnO_2 ۲۲
- ۹-۱ مکانیسم ترسیب آندی منگنز دیوکسید ۲۳
- ۱۰-۱ پارامترهای موثر در سنتز الکتروشیمیایی منگنز دیوکسید ۲۵
- ۱-۱۰-۱ ترکیب الکتروولیت ۲۵
- ۲-۱۰-۱ افزودنیها ۲۷
- ۳-۱۰-۱ نوع آند ۲۸
- ۴-۱۰-۱ دما ۲۹

۱۱-۱ اهداف پروژه ۲۹

فصل دوم: مواد و روشها

۱-۲ مواد مورد استفاده ۳۰

۲-۲ دستگاه‌های مورد استفاده ۳۰

۳-۲ سنتز الکتروشیمیایی منگنز دیوکسید ۳۰

۱-۳-۲ آماده سازی نیکل ۳۱

۱-۳-۲-۱ الف- پیکلینگ ۳۱

۱-۳-۲-۱ ب- اچ الکتروشیمیایی ۳۱

۲-۳-۲ سنتز به روش پتانسیواستات ۳۲

۳-۳-۲ سنتز به روش گالوانواستات ۳۲

۴-۳-۲ سنتز به روش ولتامتری چرخه ای ۳۲

۵-۳-۲ سنتز به روش ولتامتری خطی ۳۳

۶-۳-۲ سنتز به روش ترکیبی ۳۳

۷-۳-۲ آماده سازی نمونه ها ۳۴

۴-۲ بررسی خواص فیزیکی منگنز دیوکسید ۳۴

۱-۴-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۳۴

۲-۴-۲ پراش اشعه X ۳۵

- ۵-۲ بررسی خواص الکتروشیمیایی منگنز دیوکسید ۳۵
- ۱-۵-۲ بررسی رفتار الکتروشیمیایی منگنز دیوکسید به عنوان ماده الکترودی در ابرخازن ۳۵
- ۱-۵-۲ الف- ولتامتری چرخه ای ۳۵
- ۱-۵-۲ ب- روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی ۳۶
- ۲-۵-۲ بررسی رفتار الکتروشیمیایی منگنز دیوکسید به عنوان ماده الکترودی در باتری آلکالین به روش ولتامتری چرخه ای ۳۶

فصل سوم: نتایج و بحث

- ۱-۳ سنتز الکتروشیمیایی منگنز دیوکسید به روش گالوانوستات ۳۷
- ۲-۳ سنتز الکتروشیمیایی منگنز دیوکسید به روش پتانسیواستات ۳۸
- ۳-۳ سنتز الکتروشیمیایی منگنز دیوکسید به روش ولتامتری چرخه ای ۴۳
- ۴-۳ سنتز الکتروشیمیایی منگنز دیوکسید به روش ولتامتری خطی ۴۴
- ۵-۳ سنتز الکتروشیمیایی منگنز دیوکسید به روش ترکیبی ۴۵
- ۶-۳ بررسی تاثیر روشهای مختلف سنتز بر ساختار بلوری منگنز دیوکسید ۴۶
- ۷-۳ بررسی تاثیر روشهای مختلف سنتز بر مورفولوژی منگنز دیوکسید ۵۰
- ۸-۳ بررسی رفتار الکتروشیمیایی منگنز دیوکسید به عنوان ابرخازن ۵۸
- ۸-۳ الف- ولتامتری چرخه ای ۵۸
- ۸-۳ ب- اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی ۶۹

۷۶	۹-۳ بررسی رفتار الکتروشیمیایی منگنز دیوکسید به عنوان ماده الکترودی باتری قلبیایی
۸۰	نتیجه گیری
۸۲	پیشنهادات
۸۳	فهرست منابع
۹۱	چکیده انگلیسی

فهرست جداول

۳۲	جدول (۱-۲) شرایط سنتز به روش پتانسیواستا
۳۲	جدول (۲-۲) شرایط سنتز به روش گالوانواستات
۳۳	جدول (۳-۲) شرایط سنتز به روش ولتامتری چرخه ای
۳۳	جدول (۴-۲) شرایط سنتز به روش ولتامتری خطی
۳۴	جدول (۵-۲) شرایط سنتز به روش ترکیبی
۷۴	جدول (۱-۳) نتایج حاصل از شبیه سازی داده های امپدانس الکتروشیمیایی

فهرست تصاویر و نمودارها

۵	شکل (۱-۱) نمودار راگون
	شکل (۲-۱) مدل‌های جفت لایه الکتریکی: (A) مدل هلمهولتز، (B) مدل گوی-چاپمن، (C) مدل اشترون-گراهام و (D) مدل کنونی
۸	
۱۲	شکل (۳-۱) فرایند شارژ الکترودهای پلیمر هادی
۱۵	شکل (۴-۱) ساختار بلوری $\alpha\text{-MnO}_2$

- شکل (۵-۱) ساختار بلوری $\beta\text{-MnO}_2$ ۱۵
- شکل (۶-۱) ساختار بلوری R-MnO_2 ۱۶
- شکل (۷-۱) ساختار بلوری $\gamma\text{-MnO}_2$ ۱۶
- شکل (۱-۳) کرومپتانسیوگرام ترسیب آندی منگنز دیوکسید روی سطح نیکل در محلول سدیم سولفات ۰/۱ مولار، سدیم استات ۰/۲ مولار و منگنز سولفات ۰/۱ مولار ۳۷
- (۲-۳) ولتاموگرام خطی نیکل در محلول سدیم سولفات ۰/۱ مولار و سدیم استات ۰/۲ مولار و سرعت روبش 10 mV/s ۳۹
- شکل (۳-۳) ولتاموگرام خطی نیکل در محلول سدیم سولفات ۰/۱ مولار، سدیم استات ۰/۲ مولار و منگنز سولفات ۰/۱ مولار و سرعت روبش 10 mV/s ۳۹
- شکل (۴-۳) کرومپروگرام ترسیب آندی منگنز دیوکسید در پتانسیلهای (a) ۲۰۴، (b) ۴۵۰ و (c) ۶۵۰ میلی ولت نسبت به الکتروود فرانس MSE در محلول سدیم سولفات ۰/۱ مولار، سدیم استات ۰/۲ مولار و منگنز سولفات ۰/۱ مولار ۴۲
- شکل (۵-۳) ولتاموگرامهای چرخه ای سنتز منگنز دیوکسید در محدوده ولتاژ (۰-۶۵۰) میلی ولت نسبت به الکتروود فرانس MSE و سرعت روبش 50 mV/s در محلول ۰/۱ مولار منگنز سولفات، ۰/۱ مولار سدیم سولفات، ۰/۲ مولار سدیم استات ۴۴
- شکل (۶-۳) ولتاموگرامهای سنتز منگنز دیوکسید به روش ولتامتری خطی، در محدوده ولتاژ (۰-۶۵۰) میلی ولت نسبت به الکتروود فرانس MSE و سرعت روبش 50 mV/s در محلول ۰/۱ مولار منگنز سولفات، ۰/۱ مولار سدیم سولفات، ۰/۲ مولار سدیم استات ۴۵
- شکل (۷-۳) طیف XRD منگنز دیوکسید سنتز شده به روش گالوانواستات در $i = 4 \text{ mA/cm}^2$ ۴۶

شکل (۳-۸) طیف XRD منگنز دیوکسید سنتز شده به روش پتانسیواستات در (vs.) $E = 650 \text{ mV}$

MSE ۴۷

شکل (۳-۹) طیف XRD منگنز دیوکسید سنتز شده به روش پتانسیواستات در (vs.) $E = 204 \text{ mV}$

MSE ۴۷

شکل (۳-۱۰) طیف XRD منگنز دیوکسید سنتز شده به روش ولتامتری چرخه ای در شرایط vs.

MSE (0-0.35) mV, 500 mV/s و 200 cycles ۴۸

شکل (۳-۱۱) طیف XRD منگنز دیوکسید سنتز شده به روش ولتامتری چرخه ای در (0-650) mV

MSE vs. 500mV/s و 150 cycles ۴۸

شکل (۳-۱۲) طیف XRD منگنز دیوکسید سنتز شده به روش ولتامتری خطی در شرایط (0-350)

MSE vs. 500 mV/s و 200 cycles ۴۹

شکل (۳-۱۳) طیف XRD منگنز دیوکسید سنتز شده به روش ولتامتری خطی در شرایط (0-650)

MSE vs. 500mV/s و 250 cycles ۴۹

شکل (۳-۱۴) طیف XRD منگنز دیوکسید سنتز شده به روش ترکیبی ولتامتری چرخه ای-

پتانسیواستات ۵۰

شکل (۳-۱۵) طیف XRD منگنز دیوکسید سنتز شده به روش ترکیبی ولتامتری چرخه ای-

گالوانواستات ۵۰

شکل (۳-۱۶) تصویر SEM سطح نیکل بعد از انجام عمل اچ الکتروشیمیایی ۵۱

شکل (۳-۱۷) تصویر SEM سطح نیکل بعد از انجام عمل پیکلینگ ۵۱

شکل (۳-۱۸) تصاویر SEM منگنز دی اکسید سنتز شده به روش گالوانواستات در $i = 4 \text{ mA/cm}^2$ ۵۲

شکل (۳-۱۹) تصاویر SEM منگنزدیوکسید سنتز شده به روش پتانسیواستات در $E = 204 \text{ mV vs.}$

MSE ۵۲

شکل (۳-۲۰) تصاویر SEM منگنزدیوکسید سنتز شده به روش پتانسیواستات در $E = 650 \text{ mV vs.}$

MSE ۵۳

شکل (۳-۲۱) تصاویر SEM منگنزدیوکسید سنتز شده به روش ولتامتری چرخه ای در شرایط mV

MSE vs. (0-650)، 500 mV/s و 150 cycles ۵۴

شکل (۳-۲۲) تصاویر SEM منگنزدیوکسید سنتز شده به روش ولتامتری چرخه ای در شرایط (0-

MSE vs. 350 mV ، 500 mV/s و 200 cycles ۵۴

شکل (۳-۲۳) تصاویر SEM منگنزدیوکسید سنتز شده به روش ولتامتری خطی در شرایط (0-650)

MSE vs. mV ، 500 mV/s و 200 cycles ۵۵

شکل (۳-۲۴) تصاویر SEM منگنزدیوکسید سنتز شده به روش ولتامتری خطی در شرایط (0-350)

MSE vs. mV ، 500 mV/s و 250 cycle ۵۵

شکل (۳-۲۵) تصاویر SEM منگنزدیوکسید سنتز شده به روش ولتامتری چرخه ای - پتانسیواستات ۵۶

شکل (۳-۲۶) تصاویر SEM منگنزدیوکسید سنتز شده به روش پتانسیواستات - ولتامتری چرخه ای ۵۶

شکل (۳-۲۷) تصویر SEM منگنزدیوکسید سنتز شده به روش ولتامتری چرخه ای - گالوانواستات ۵۷

شکل (۳-۲۹) ولتاموگرام چرخه ای منگنزدیوکسید سنتز شده به روش گالوانواستاتیک و $i = 4$

mA/cm^2 در سرعت‌های روبش 1) 5 mV/s ، 2) 10 mV/s ، 3) 20 mV/s ۵۹

شکل (۳-۳۰) ولتاموگرام چرخه ای منگنزدیوکسید سنتز شده به روش پتانسیواستا و $E = 650 \text{ mV}$

MSE vs. در سرعت‌های روبش 1) 5 mV/s ، 2) 10 mV/s ، 3) 20 mV/s ۶۱

شکل (۳-۳۱) ولتاموگرام چرخه ای منگنز دیوکسید سنتز شده به روش پتانسیواستا و $E = 204\text{mV}$

vs.MSE در سرعت‌های روبش 1) 5mV/s (2, 10 mV/s (3, 20 mV/s ۶۱

شکل (۳-۳۲) منحنی ظرفیت ویژه نسبت به سرعت روبش نمونه های سنتز شده به روش پتانسیواستا

در دو پتانسیل 204 mV vs.MSE و 650 ۶۲

شکل (۳-۳۳) ولتاموگرام چرخه ای نمونه سنتز شده به روش ولتامتری چرخه ای در شرایط (0-350)

MSE vs. mV, 500 mV/s و 200 cycles در سرعت‌های روبش 5mV/s (2, 10 mV/s (3, 20 mV/s

.....(1) ۶۳

شکل (۳-۳۴) ولتاموگرام چرخه ای نمونه سنتز شده به روش ولتامتری چرخه ای در شرایط (mV vs.

MSE (0-650), 500 mV/s و 150 cycles در سرعت‌های روبش 5mV/s (2, 10 mV/s (3, 20 mV/s

.....(1) 5mV/s ۶۳

شکل (۳-۳۵) منحنی ظرفیت ویژه نسبت به سرعت روبش نمونه های سنتز شده به روش ولتامتری

چرخه ای در دو محدوده ولتاژ MSE vs. mV (0-650) و (0-350) ۶۴

شکل (۳-۳۶) ولتاموگرام چرخه ای نمونه سنتز شده به روش ولتامتری خطی در شرایط (0-350)

MSE vs. mV, 500 mV/s و 250 cycles در سرعت‌های روبش 5mV/s (2, 10 mV/s (3, 20 mV/s

.....(1) ۶۵

شکل (۳-۳۷) ولتاموگرام چرخه ای نمونه سنتز شده به روش ولتامتری خطی در شرایط (mV vs.

MSE (0-650), 500 mV/s و 200 cycles در سرعت‌های روبش 5mV/s (2, 10 mV/s (3, 20 mV/s

.....(1) 5mV/s ۶۵

شکل (۳-۳۸) منحنی ظرفیت ویژه نسبت به سرعت روبش نمونه های سنتز شده به روش ولتامتری

خطی در دو محدوده ولتاژ MSE vs. mV (0-650) و (0-350) ۶۶

- شکل (۳-۳۹) ولتاموگرام چرخه ای نمونه سنتز شده به روش ولتامتری چرخه ای - پتانسیواستات در سرعت‌های روبش 1) 5mV/s (2, 10 mV/s (3, 20 mV/s ۶۷
- شکل (۳-۴۰) ولتاموگرام چرخه ای نمونه سنتز شده به روش پتانسیواستات-ولتامتری چرخه ای در سرعت‌های روبش 1) 5mV/s (2, 10 mV/s (3, 20 mV/s ۶۷
- شکل (۳-۴۱) ولتاموگرام چرخه ای نمونه سنتز شده به روش ولتامتری چرخه ای - گالوانواستات در سرعت‌های روبش 1) 5mV/s (2, 10 mV/s (3, 20 mV/s ۶۸
- شکل (۳-۴۲) ولتاموگرام چرخه ای نمونه سنتز شده به روش گالوانواستات-ولتامتری چرخه ای در سرعت‌های روبش 1) 5mV/s (2, 10 mV/s (3, 20 mV/s ۶۸
- شکل (۳-۴۳) منحنی ظرفیت ویژه نسبت به سرعت روبش نمونه های سنتز شده به روشهای ترکیبی ولتامتری چرخه ای - پتانسیواستات و ولتامتری چرخه ای - گالوانواستات ۶۹
- شکل (۳-۴۴) منحنی نایکویست نمونه های سنتز شده به روش پتانسیواستات در پتانسیل مدار باز سیستم و محلول ۰/۱ مولار سدیم سولفات ۷۱
- شکل (۳-۴۵) منحنی نایکویست نمونه سنتز شده به روش گالوانواستاتیک در پتانسیل مدار باز سیستم و محلول ۰/۱ مولار سدیم سولفات ۷۱
- شکل (۳-۴۶) منحنی نایکویست نمونه های سنتز شده به روش ولتامتری چرخه ای در پتانسیل مدار باز سیستم و محلول ۰/۱ مولار سدیم سولفات ۷۲
- شکل (۳-۴۷) منحنیهای نایکویست مربوط به نمونه های سنتز شده به روش ولتامتری خطی در پتانسیل مدار باز سیستم و محلول ۰/۱ مولار سدیم سولفات ۷۲
- شکل (۳-۴۸) منحنیهای نایکویست مربوط به نمونه های سنتز شده به روش ترکیبی در پتانسیل مدار باز سیستم و محلول ۰/۱ مولار سدیم سولفات ۷۳

-
- شکل (۳-۴۹) مدارمعادل برای مدلسازی داده های امپدانس نمونه های منگنز دیوکسید سنتز شده به روشهای مختلف ۷۴
- شکل (۳-۵۰) ولتاموگرام نمونه تهیه شده به روش گالوانواستاتیک در KOH ۹ مولار و سرعت روبش 0.2 mV/s ۷۷
- شکل (۳-۵۱) ولتاموگرام نمونه تهیه شده به روش پتانسیواستاتیک در چرخه دوم در KOH ۹ مولار و سرعت روبش 0.2 mV/s ۷۸
- شکل (۳-۵۲) ولتاموگرام نمونه های تهیه شده به روش ولتامتری چرخه ای در KOH ۹ مولار و سرعت روبش 0.2 mV/s ۷۹
- شکل (۳-۵۳) ولتاموگرام نمونه های تهیه شده به روش ترکیبی در KOH ۹ مولار و سرعت روبش 0.2 mV/s ۸۰

۱-۱ مقدمه

تولید و مصرف انرژی بر پایه احتراق سوخت‌های فسیلی پیامدهای شدیدی روی محیط زیست و اقتصاد جهانی داشته است. انرژی الکتروشیمیایی به عنوان یک منبع انرژی توانمند در مصارف گوناگون تکنولوژیکی و نیز سازگاری بیشتر با محیط زیست مورد توجه زیادی قرار گرفته است. سیستم‌های ذخیره و تبدیل انرژی الکتروشیمیایی به سه گروه عمده تقسیم می‌شوند: باتریها، پیل‌های سوختی و خازنهای الکتروشیمیایی.

۲-۱ باتریها

در باتریها انرژی الکتریکی حاصل انجام فرایندهای الکتروشیمیایی روی سطوح آند و کاتد می‌باشد. باتریها بر اساس قابلیت شارژ مجدد به دو دسته باتریهای اولیه و ثانویه تقسیم می‌شوند. در باتری اولیه فرایند تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی برگشت ناپذیر است در حالیکه در باتری ثانویه این فرایند برگشت پذیر بوده و با اعمال جریان عکس، باتری مجددا شارژ می‌گردد. یک باتری ایده آل باید ارزان، دارای دانسیته انرژی بالا و سازگار با محیط زیست باشد [۱،۲].

۱-۲-۱ باتری روی - کربن

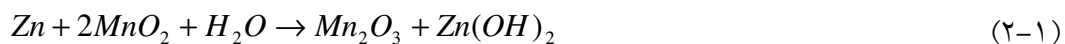
باتری روی- منگنز دیوکسید یکی از اولین باتری‌هایی است که به طور تجاری تولید شده است. این باتری شکل توسعه یافته باتری لکلانسه با الکترولیت ژله ای بوده و به همین دلیل نیز پیل خشک نامیده می‌شود. کاتد آن مخلوطی از منگنز دیوکسید و پودر کربن و آند آن از جنس روی می‌باشد که به عنوان بدنه باتری به کار رفته است. الکترولیت آن مخلوطی از آمونیوم کلرید و کلرید روی و یا فقط کلرید روی می‌باشد. این باتری با این تصور اولیه که منگنز دیوکسید فقط یک

افزودنی خنثی می باشد باتری روی- کربن نامیده شده است. واکنش کلی باتری در طول دشارژ به صورت زیر می باشد [۳،۲]:



۲-۲-۱ باتریهای آلکالاین

اولین نمونه از این باتریها در سال ۱۹۵۰ به بازار عرضه شد. الکترولیت این باتریها پتاسیم هیدروکسید می باشد که با دارا بودن هدایت الکتریکی بالا باعث افزایش سرعت شارژ و دشارژ منگنز دیوکسید می گردد. آند این باتری پودر روی (به منظور افزایش مساحت سطحی) است. علت استفاده از روی، اضافه ولتاژ بالا برای آزاد شدن گاز هیدروژن، قابلیت الکترون دهی بالا در محیط آبی، غیر سمی و ارزان بودن آن است [۴]. کاتد در این باتری ماده دی اکسید منگنز الکترولیتی به همراه گرافیت و دوده استیلن برای افزایش هدایت آن است. واکنش کلی دشارژ این باتری عبارت است از [۳]:

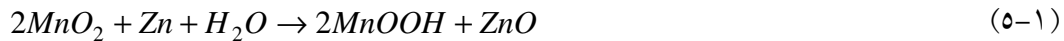


۳-۲-۱ باتریهای قابل شارژ منگنز دیوکسید^۱

این باتریها حالت اصلاح شده باتریهای قلیایی هستند. به لحاظ مواد سازنده طوری طراحی شده اند که دشارژ فقط تا مرحله یک الکترون و تولید یونهای Mn^{3+} پیش رود. البته در صورت دشارژ تا ولتاژهای کمتر از ۰/۹ ولت، دومین انتقال الکترون اتفاق افتاده و گونه های Mn^{3+} به Mn^{2+} تبدیل شده و باتری برگشت ناپذیر میگردد. ویژگی قابل توجه در این نوع باتریها عدم استفاده از مواد مضر

¹ Alkaline Rechargeable Manganese dioxide Battery (RAM)

محیط زیست مانند جیوه، کادمیم و سرب می باشد. واکنشهای آندی، کاتدی و واکنش کلی باتری عبارت است از [۵]:



۳-۱ خازنهای الکتروشیمیایی

در سال ۱۷۴۶ به موازات تحقیقات گسترده روی الکتروسیسته ساکن نخستین خازن الکتروستاتیکی با عنوان بطری لید^۱ اختراع شد. به تدریج با کشفیات بعدی و افزایش دامنه اطلاعات در حوزه الکتروسیسته و بارهای الکتریکی مطالعه روی ذخیره بار و انرژی الکتریکی در فصل مشترک یک فلز و محلول الکترولیت آغاز شد. اما استفاده عملی از خازن الکتروشیمیایی از سال ۱۹۵۷ با کار شرکت جنرال الکترونیک و ارائه اولین محصول با عنوان ابر خازن^۲ به بازار آغاز شد، در این خازن از الکتروود کربن با مساحت سطحی بالا استفاده شده بود. در سال ۱۹۷۱، تراستی^۳ و بوزانکا^۴ تشخیص دادند که رفتار دشارژ فیلمهای RuO₂ مشابه خازنهاست [به نقل از ۶، ۷]. در سال ۱۹۸۲ اولین ابرخازن الکتروشیمیایی^۵ با توان بالا با استفاده از الکترودهای اکسید فلزی، توسط شرکت PRI^۶ برای مصارف نظامی مانند تسلیحات لیزری و سیستمهای هدایت موشک در آمریکا تولید شد و سپس مطالعات در خصوص استفاده از ابرخازنها در خودروهای الکتریکی آغاز گردید.

^۱ Leyden jar

^۲ Supercapacitor

^۳ Trasatti

^۴ Buzzanca

^۵ Ultracapacitor

^۶ Pinnacle Research Institute

اگرچه ابرخازن هنوز یک تکنولوژی جوان است، اما توجه زیادی را به واسطه دارا بودن پتانسیلهای کاربردی در حوزه های مختلف به خود جلب کرده است. ابرخازنها در مواردی که نیاز به جریانهای پالسی و توانهای بالاست، همچون موبایل و لپ تاپ و یا در کاربردهای فضایی و زیر دریایی ها، در ترکیب با باتری به کار رفته و توان بیشینه مورد نیاز را تامین کرده و نیز از طریق کاهش توان مصرفی باتری باعث افزایش عمر باتری می شوند. در خودروهای الکتریکی در ترکیب با پیلهای سوختی به کار رفته و توان مورد نیاز در هنگام شتابگیری را فراهم می کند و نیز باعث افزایش راندمان خودروی الکتریکی از طریق بازیابی مجدد انرژی در هنگام ترمز می شوند. آنها همچنین در وسایل الکتریکی قابل حمل و نقل مستقلا به کار رفته و دارای مزیت شارژ مجدد سریعتر و عمر بیشتر نسبت به باتریها می باشند. به عنوان وسیله ذخیره انرژی برای توربینهای بادی و نیز فوتوولتائیکها^۱، دارای گستره دمایی کاربرد بیشتر و عمر بیشتر در مقایسه با باتریهای سرب-اسید بوده (۲۰ سال در مقابل ۷-۳ سال) و با افزایش دانسیته انرژی جایگزین خوبی برای این باتریها در آینده خواهند بود [۸].

ابرخازنها بر پایه شارژ و دشارژ فصل مشترک الکترولیت و مواد الکترودی با مساحت سطحی بالا مانند کربنهای متخلخل و یا اکسیدهای فلزی استوارند. ظرفیت آنها چندین برابر ظرفیت خازنهای الکتروستاتیک بوده و به همین دلیل ابرخازن نامیده میشوند.

مطابق نمودار راگون^۲، شکل (۱-۱)، ابرخازنها به خوبی فاصله انرژی و توان بین باتریها و خازنها را پر می کنند. بنابراین ابرخازنها در ترکیب با باتریها باعث ارتقای عملکرد آنها از طریق افزایش توان انرژی می گردند. به علاوه در این خازنها انتقال بار به طرز بالایی برگشت پذیر بوده و این خازنها دارای طول عمر بالایی می باشند [۹].

¹ Photovoltaic

² Ragone plot