بسم الله الرحمن الرحيم

بسمه تعالی

دانشکده علوم پایه

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

آقای /خانم **حمید رضا قناعتیان** رساله واحدی خود را باعنوان: « **سنتز برخی از ترکیبات با ساختار نانو وبررسی کاربرد آنها در سیستم های هیبریدی ذخیره کننده انرژی الکتریکی** » در تاریخ ۹۰/۷/۱۱ ارائه کردند.اعضای هیات داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا تایید کرده است و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه دکتری پیشنهاد می کند.

اعضای هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	محل امضاء
۱- استاد راهنما	دکترمیرفضل اله موسوی	استاد	
۲- استاد مشاور	دکتر محمد صفی رحمانی فر	استادیار	
۳- استاد ناظر داخلی	دکتر نادر علیزاده مطلق	استاد	
٤- استاد ناظرداخلی	دکتر ید اله یمینی	استاد	
٥- استاد ناظرخارجی	دکتر پرویز نوروزی	استاد	
٦- استاد ناظرخارجی	دکتر افسانه صفوی	استاد	
۷-نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر نادر علیزاده مطلق	استاد	

آیین‌نامه حق مالکیت مادي و معنوي در مورد نتایج پژوهشهاي علمي دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین نامه های مصوب انجام شود.

ماده ٤- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ٥- این آیین‌نامه در ٥ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/٤/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/٤/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱٥ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

«اینجانب.... حمیدرضا قناعتیان..... دانشجوی رشته... شیمی.. ورودی سال تحصیلی.۱۳۸۶. مقطع .. دکتری..... دانشکده ..علوم پایه.... متعهد می شوم کِلیه نکات مندرج در آئین نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته های علمی مستخرج از پایان نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین نامه فوق الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم»

امضا:.....

تاریخ: .....

آیین نامه چاپ پایان‌نامه (رساله)های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله)های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه،دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

ماده 1: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله)ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده 2: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل رساله دکتری نگارنده در رشته شیمی تجزیه است که در سال 1390 در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر میرفضل اله موسوی ، مشاوره جناب آقای دکتر محمدصفی رحمانی‌فر از آن دفاع شده است.»

ماده 3: به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت‌چاپ) را به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر درمعرض فروش قرار دهد.

ماده 4: در صورت عدم رعایت ماده 3، 50% بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت‌مدرس، تأدیه کند.

ماده 5: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده 4 را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده 6: اینجانب حمیدرضا قناعتیان دانشجوی رشته شیمی تجزیه مقطع دکتری تعهد فوق وضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگي: حمیدرضا قناعتیان
تاریخ و امضا:

دانشکده علوم پایه

رساله دوره دکتری شیمی (تجزیه)

عنوان

سنتز برخی از ترکیبات با ساختار نانو و بررسی کاربرد آنها در سیستم‌های هیبریدی ذخیره کننده انرژی الکتریکی

نگارش

حمیدرضا قناعتیان

استاد راهنما

دکتر میرفضل‌الله موسوی

استاد مشاور

دکتر محمدصفی رحمانی‌فر

مهرماه 1390

تقدیم

به پربهاترین گنج های گیتی که بودنم مدیون وجودشان است

همسر عزیزم که تمام سختی های تحصیل مرا تحمل کرد و در تمام این مدت در کنارم بود

و

یگانه آموزگار عشق، فداکاری و محبت، مادرم

یگانه آموزگار کوشش، ایستادگی و مودت، پدرم.

تقدیر و تشکر

خداوند والا مرتبه را سپاس که در سایه‌ی توجهات و الطاف بی‌کرانش این رساله به انجام رسید. با سپاس و قدردانی از زحمات جناب آقای دکتر موسوی که در مدت شش سال دوران کارشناسی ارشد و دکتری در خدمت ایشان بودم که از انجام هیچ کوششی در حق اینجانب دریغ نکردند. از مشاوره‌های بی‌دریغ جناب آقای دکتر رحمانی‌فر تشکر می‌کنم. همچنین از سرکار خانم دکتر صفوی و آقایان دکتر نوروزی، دکتر علیزاده مطلق و دکتر یمینی که زحمت داوری رساله را بر عهده گرفتند سپاسگزارم.

از دوستان عزیزم آقایان دکتر شهرام قاسمی و دکتر حبیب کاظمی که از هرگونه کمکی در انجام رساله فروگذاری نکردند از صمیم قلب تشکر می‌کنم. از سایر دوستانم در آزمایشگاه، خانم مژده یوسف‌الهی و آقایان سید احسان سلامی‌فر، محمد علی کیانی، ولی علیزاده، افشین پنداشته سپاسگزارم. همچنین از سایر دوستان هم‌آزمایشگاهی خانم‌ها نسرین مرادی، فاطمه بیگلو و سمانه میرسیان و آقایان علی حمزه‌لوئی، علی عباسی، قاسم دارابی، مهدی عابدی و زهرا باقریان تشکر می‌کنم.

چکیده

در این رساله نانوساختارهای پلیمرهای هادی پلی‌آنیلین خود-دپه (SDPA) و پلی‌پیرول (PPy) به استفاده از روش های الکتروشیمیایی و روی بسترهای متفاوت سنتز شد. همچنین هیبرید نانو کامپوزیت MnO_2/SDPA به دو طریق شیمیایی و الکتروشیمیایی تهیه شد. محصولات سنتزها با روش‌های پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز (FTIR)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تونل زنی الکترونی (TEM) مورد مطالعه قرار گرفتند. قابلیت این نانومواد بعنوان مواد الکتروفعال برای ذخیره انرژی الکتریکی در 3 نوع سیستم هیبریدی ذخیره کننده انرژی الکتریکی شامل یک ترکیب موازی باتری و ابرخازن و دو ابرخازن نامتقارن مورد آزمایش های ولتامتری چرخه‌ای، امپدانس الکتروشیمیایی و شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک بررسی شد.

بررسی طیف‌های امپدانس الکتروشیمیایی نشان دهنده مقاومت درونی و انتقال بار کم و رفتار ابرخازنی مناسب برای این سیستم های ذخیره کننده انرژی الکتریکی است. منحنی‌های دشارژ، ظرفیت $215\ mAh\ g^{-1}$ با افت % 30 طی 200 چرخه شارژ-دشارژ برای ترکیب موازی باتری-ابرخازن نشان داد. ظرفیت های دشارژ برای ابرخازن های نامتقارن PPy/SDPA و ماده هیبریدی/اکسید گرافیت به ترتیب 100 و $85\ F\ g^{-1}$ بدست آمد. نکته حائز اهمیت در مورد ابرخازن نامتقارن ماده هیبریدی/اکسید گرافیت این است که طی 1000 چرخه شارژ-دشارژ % 50 کمتر افت ظرفیت نسبت به ابرخازن نامتقارن PPy/SDPA نشان میدهد که چرخه پذیری بهتر ماده هیبریدی را نسبت به پلیمر هادی تنها را اثبات میکند.

کلمات کلیدی: باتری ثانویه، ابرخازن‌های متقارن، ابرخازن‌های نامتقارن، نانو ساختارهای، مواد هیبریدی، سیستم‌های هیبریدی، ظرفیت ویژه، انرژی ویژه، توان ویژه.

فهرست عناوین

فصل 1- 2

1-1- خازن ها 2

1-2- ابر خازن 4

1-2-1- طبقه‌بندی ابرخازن‌ها 6

1-2-1-1-ابرخازن های متکی بر تشکیل لایه دوگانه الکتریکی 6

1-2-1-2-ابرخازن‌های متکی بر انجام واکنشهای فارادایی یا شبه‌خازن الکتروشیمیایی 7

1-2-1-3-ابرخازن های متقارن 7

1-2-1-4-ابرخازن های نا متقارن یا هیبریدی 8

1-2-1-5-ابرخازن‌های بر پایه مواد الکترودی کربنی 10

1-2-1-6-ابرخازن‌های بر پایه مواد الکترودی متشکل از اکسیدهای فلزی 12

1-2-1-7-ابرخازن‌های مبتنی بر پلیمرهای‌هادی به عنوان مواد الکترودی 13

1-2-1-8-ابرخازن‌های مبتنی بر کامپوزیت‌ها به عنوان مواد الکترودی پلیمرهای‌هادی 13

1-3- نانو ساختارها 14

1-3-1- طبقه‌بندی نانوساختارها 14

1-3-2- نقش کاهش اندازه بر روی خواص ذرات 15

1-3-2-1- تغییر در انرژی سیستم 15

1-3-2-2-تغییر در ساختار سیستم 17

1-3-3- روش‌های تولید نانوذرات 18

1-3-3-1-روش‌های حالت بخار 18

1-3-3-2- روش‌های حالت مایع 18

1-3-3-3-روش‌های حالت جامد 19
1-3-3-4-روش فراصوت 19
1-3-3-5-روش های الکتروشیمیایی برای تهیه نانومواد با ساختار های متفاوت 19
1-4- ویژگیهای ابرخازنها 20
1-4-1- ولتاژ 21
1-4-2- جریان 21
1-4-3- ظرفیت 22
1-4-3-1-روش‌های الکتروشیمیایی متداول برای بدست آوردن ظرفیت ابرخازن 22
1-4-3-2-محاسبه ظرفیت ویژه ابرخازن های نامتقارن و هیبریدی 24
1-4-4- مقاومت درونی 26
1-4-5- ظرفیت ویژه ذخیره بار در باتری 27
1-4-6- توان و انرژی ویژه باتری 27
1-4-7- قابلیت دشارژ در سرعت بالا (*HRD*) 28
1-4-8- چگالی انرژی ابرخازن ها 28
1-4-9- چگالی توان ابرخازن ها 29
1-4-10- عمر چرخه ای ابرخازن 29
1-4-11- کارایی کولمبی 29
فصل 2- 32
2-1- روش تحقیق، مواد و روش‌های آزمایش 32
2-1-1- مواد 32
2-1-2- دستگاهی 32
2-1-3- طراحی و ساخت هیبرید باتری-ابرخازن (AC/SDPA/Zn) 36

2-1-3-1-تهیه نانوفیبرهای پلی آنیلین خود دپه بر روی بستر استیل ضد زنگ 36
2-1-3-2-ساخت الکترود AC 37
2-1-3-3-آماده سازی الکترود Zn 37
2-1-4- تهیه ابرخازن نامتقارن PPy/SDPA 38
2-1-4-1-تهیه صفحات اکسید گرافیت و اصلاح آن با نانو فیبرهای پلی آنیلین خود دپه و پلی پیرول 38
2-1-5- تهیه ابرخازن نامتقارن (اکسید گرافیت)/(اکسید گرافیت-دی اکسید منگنز-پلی آنیلین خود دپه) GO/(GO/MnO_2/SDPA) 42
2-1-5-1-تهیه نانو ساختارهای ماده هیبریدی GO/MnO_2/SDPA 42
2-1-5-2-ساخت ابر خازن های نامتقارن GO/(GO/MnO_2/SDPA) 44
فصل 3- 47
3-1- سیستم هیبریدی باتری-ابرخازن (AC/SDPA/Zn) 47
3-1-1- تصاویر میکروسکپ الکترونی پلی آنیلین خود دپه بکار برده شده 47
3-1-2- ولتاموگرامهای چرخه ای 48
3-1-3- آزمایشات شارژ-دشارژ و اندازه‌گیری ظرفیت 50
3-1-4- بررسی کارایی سیستم هیبریدی AC/SDPA/Zn 55
3-2- ابرخازن هیبریدی (PPy/SDPA) 58
3-2-1- تصاویر میکروسکپ الکترونی اکسید گرافیت، پلی آنیلین خود دپه و پلی پیرول 60
3-2-2- ولتاموگرامهای چرخه ای 63
3-2-3- آزمایش های شارژ و دشارژ 69
3-2-4- بررسی کارآیی ابرخازن نامتقارن PPy/SDPA 73
3-2-5- بررسی های امپدانس الکتروشیمیایی 78

3-3- بررسی خواص الکتروشیمیایی ماده هیبریدی $GO/MnO_2/SDPA$ برای کاربرد در ابرخازن ها 84
3-3-1- ماده هیبریدی $GO/MnO_2/SDPA$ سنتز شده به روش شیمیایی 84
3-3-1-1-مطالعات XRD 84
3-3-1-2-مطالعات FTIR 87
3-3-1-3-مطالعات SEM 88
3-3-1-4-مطالعات ولتامتری چرخه ای 90
3-3-1-5-مطالعات شارژ-دشارژ در دانسیته جریان ثابت 91
3-3-1-6-مطالعات امپدانس الکتروشیمیایی 93
3-3-2- ماده هیبریدی $GO/MnO_2/SDPA$ سنتز شده به روش الکتروشیمیایی 94
3-3-2-1-مطالعات FTIR 94
3-3-2-2- مطالعات SEM 95
3-3-2-3-مطالعات ولتامتری چرخه ای 96
3-3-2-4-مطالعات شارژ-دشارژ در دانسیته جریان ثابت 98
3-3-2-5-مطالعات امپدانس الکتروشیمیایی 102
فهرست منابع و مآخذ 109

فهرست شکل ها

شکل 1-1- نمایش باردار شدن صفحات هادی جریان در یک محلول الکترولیت 5

شکل 1 -2- طبقه بندی ابرخازن‌ها 6

شکل 1-3- ابرخازن‌های برپایه مواد کربنی 11

شکل 1 -4- مدل مدار معادل برای خازنی که از دو صفحه هادی تشکیل شده است 11

شکل 1-5- مدلی از یک سیستم دو الکترودی 21

شکل 1-6- مدل مدار معادل برای سیستم دو الکترودی 23

شکل2-1. تصویر سیستم استفاده شده جهت سنتز نانوذرات شامل ژنراتور، مبدل، محفظه سونو، حمام آب و ظرف شیشه‌ای 34

شکل 2-2- شماتیک ساخت سیستم هیبریدی متشکل از یک قطب مثبت مشترک از SDPA 38

شکل2-3- شماتیک مراحل تهیه اکسید گرافیت متخلخل از گرافیت خام 39

شکل 2-4- مراحل ساخت ابرخازن 41

شکل3-1- تصاویر SEM پلی آنیلین خود دپه تهیه شده در پتانسیل ثابت 0/8 ولت 48

شکل 3-2- ولتاموگرامهای چرخه ای ابر خازن AC/SDPA، باتری Zn/SDPA و سیستم هیبریدی AC/SDPA/Zn در محلول حاوی مخلوط الکترولیت $ZnCl_2$ 1 M و NH_4Cl 0/5 M در سرعت روبش $5\ mV\ s^{-1}$ 52

شکل 3-3- منحنی‌های شارژ-دشارژ ابر خازن AC/SDPA، باتری Zn/SDPA و سیستم هیبریدی AC/SDPA/Zn در محلول حاوی مخلوط الکترولیت $ZnCl_2$ 1 M و NH_4Cl 0/5 M در دانسیته جریان های مختلف. 53

شکل 3-4- شماتیک چگونگی ذخیره انرژی الکتریکی در سیستم هیبریدی AC/SDPA/Zn 54

شکل 3-5- منحنی های ریگون مربوط به باتری Zn/SDPA و سیستم هیبریدی AC/SDPA/Zn در دانسیته جریان های مختلف 56

شکل 3-6- نمودار قابلیت دشارژ در سرعت بالا (HRD) برای باتری Zn/SDPA و سیستم هیبریدی AC/SDPA/Zn 57

شکل 3-7- نمودار تغییرات ظرفیت و بازده کولمبی با تعداد چرخه های شارژ-دشارژ سیستم هیبریدی AC/SDPA/Zn 58

شکل 3-8- طرح شماتیک پیشنهادی برای تشکیل پلی پیرول یا پلی آنیلین خود دپه برروی بستر گرافیت اکسید 59

شکل 3-10 تصویر میکروسکپ الکترونی اکسید گرافیت 60

شکل 3-10 تصویر میکروسکپ الکترونی پلی آنیلین خود دپه (a) و پلی پیرول سنتز شده در حضور (b) و عدم حضور (c) دوپه کننده کمکی 61

شکل 3-11- ولتاموگرامهای چرخه ای گرافیت خام و اکسید گرافیت (GO) در 1 M از HCl و اکسید گرافیت را در 1 M از KCl در سرعت روبش پتانسیل $50\ mV\ s^{-1}$ 64

شکل 3-12 ولتاموگرام های چرخه ای پلی پیرول و پلی آنیلین خود دپه در گستره های پتانسیل به ترتیب 0/7- تا 0/3 و 0/2- تا 0/8 ولت در الکترولیت 1 M از KCl و در سرعت روبش پتانسیل $20\ mV\ s^{-1}$ 65

شکل 3-13 ولتامتری چرخه ای ابرخازن نامتقارن SDPA/PPy در گستره های ولتاژ کاری متفاوت از 0/0 تا 1/5 ولت در سرعت روبش پتانسیل $20\ mV\ s^{-1}$ و در محلول KCl 1 M 67

شکل 3-14- کرونوپتانسیوگرام های ثبت شده در دانسیته جریان $5\ mA\ cm^{-2}$ مربوط به ابرخازن نامتقارن (PPy/SDPA) و هر یک از قطب های مثبت و منفی در محلول KCl 1 M.. 69

شکل 3-15- فرآیند های اکسایش و کاهش در الکترودهای منفی و مثبت ابرخازن نامتقارن (PPy/SDPA)..... 70

شکل 3-16- کرنوپتانسیوگرام های ابرخازن هیبریدی PPy/SDPA در گستره های ولتاژ کاری متفاوت شارژ-دشارژ در دانسیته جریان $5\ mA\ cm^{-2}$ و در محلول KCl 1 M..... 72

شکل 3-17- نمودارهای شارژ-دشارژ مربوط به ابرخازنهای متقارن پلی پیرول/پلی پیرول (PPy/PPy) و پلی آنیلین خود دپه/پلی آنیلین خود دپه (SDPA/SDPA) و ابرخازن نامتقارن پلی پیرول/پلی آنیلین خود دپه (PPy/SDPA) در دانسیته جریان های مختلف بین 5 تا $40\ mA\ cm^{-2}$ و در محلول 1 M از KCl..... 74

شکل 3-18- نمودار ریگون سه ابرخازن PPy/PPy، SDPA/SDPA و PPy/SDPA..... 76

شکل 3-19- توانایی دشارژ شدن با سرعت بالا (HRD) برای سه ابرخازن PPy/PPy، SDPA/SDPA و PPy/SDPA در دانسیته جریان های 5 تا $40\ mA\ cm^{-2}$..... 77

شکل 3-20- نمودار تغییرات ظرفیت ابرخازن نامتقارن PPy/SDPA طی چرخه های متوالی شارژ-دشارژ در دانسیته جریان $5\ mA\ cm^{-2}$ و در محلول 1 M از KCl..... 78

شکل 3-21- منحنی های نایکوست مربوط به ابرخازن های PPy/PPy، SDPA/SDPA و PPy/SDPA و مدار الکتریکی معادل استفاده برای برازش داده های تجربی را در محلول KCl 1/0 M در ولتاژهای اعمالی مختلف و در گستره فرکانس 100 kHz تا 10 mHz و ولتاژ 10 mv bias..... 81

شکل 3-22- نمودار منفی مقاومت مجازی ("Z-) بر حسب عکس فرکانس برای ابرخازن های PPy/PPy، SDPA/SDPA و PPy/SDPA که از روی منحنی های نایکوست شکل 3-20 و در فرکانس های کم برای هر ابرخازن در ولتاژ 0/8 و 1/3 ولت به ترتیب برای ابرخازن های متقارن و نامتقارن ترسیم شده است..... 83

شکل 3-23- طیف پراش اشعه ایکس نانوذرات دی‌اکسید منگنز سنتز شده (شماره کارت 0142-44) 85

شکل 3-24- طیف پراش اشعه ایکس نانوذرات $GO/MnO_2/SDPA$ و SDPA 86

شکل 3-25- طیف FTIR نانوذرات $GO/MnO_2/SDPA$ و MnO_2 87

شکل 3-26- تصاویر میکروسکپ الکترونی مربوط به $GO/MnO_2/SDPA$ را در بزرگنمایی های مختلف 89

شکل 3-27- ولتاموگرام های چرخه ای MnO_2 و $GO/MnO_2/SDPA$ در سرعت روبش $mV\ s^{-1}$ 50 محلول Na_2SO_4 با $pH = 9$..... 91

شکل 3-28- نمودار های شارژ-دشارژ $GO/MnO_2/SDPA$ در دانسیته جریان های مختلف و در محلول 1 مولار Na_2SO_4 با $pH = 9$..... 92

شکل 3-29- طیف امپدانس الکتروشیمیایی $GO/MnO_2/SDPA$ و MnO_2 در در محلول 1 M از Na_2SO_4 با $pH = 9$ و در سیستم سه الکترودی در پتانسیل مدار باز و در گستره فرکانس 100 kHz تا 10 mHz 93

شکل 3-30- طیف FTIR نانوذرات $MnO_2/SDPA$ و SDPA..... 95

شکل 3-31- تصاویر SEM فیلمهای $MnO_2/SDPA$ در بزرگنمایی های مختلف (a) و تصاویر TEM ماده هیبریدی $MnO_2/SDPA$..... 96

شکل 3-32- ولتاموگرام های چرخه ای SDPA، GO و MnO_2/SDPA در محلول Na_2SO_4 با 9 = pH 97

شکل 3-33- نمودار های شارژ-دشارژ (GO/(MnO_2/SDPA و GO/SDPA در دانسیته جریان های مختلف و در محلول 1 M از Na_2SO_4 با pH = 9 100

شکل 3-34- نمودار تغییرات ظرفیت ویژه دو ابرخازن با چرخه های شارژ-دشارژ 101

شکل 3-35- مسیر واکنش تخریب پلی آنیلین [217] 102

شکل 3-36- طیف امپدانس الکتروشیمیایی GO/(MnO_2/SDPA) و GO/SDPA در در محلول 1 M از Na_2SO_4 با pH = 9 و در سیستم دو الکترودی در ولتاژ 0/0 ولت و در گستره فرکانس 100 kHz تا 10 mHz 104

فهرست جدول ها

جدول 1-1: ظرفیت‌های گزارش شده برای برخی از اکسیدهای فلزی در متون ومقالات.....12

جدول 1-2- مثال هایی از سیستم‌های با ابعاد کاهش یافته.....16

جدول 3-1- ظرفیت های ابرخازن نامتقارن SDPA/PPy در گستره های ولتاژ کاری متفاوت بدست آمده از روی ولتامتری چرخه ای.....68

جدول 3-2- مقاریر ظرفیت محاسبه شده از روی نمودارهای شارژ-دشارژ ابرخازن نامتقارن SDPA/PPy در گستره های ولتاژ کاری متفاوت.....71

جدول 3-3- داده‌های مربوط به برازش منحنی‌های تجربی با مدار معادل پیشنهادی.....82

جدول 3-4- داده‌های مربوط به برازش منحنی‌های تجربی با مدار معادل پیشنهادی.....105

لیست اختصارها

AC (Activated carbon) ..... کربن فعال شده

Ag/AgCI (Silver/ Silver ch loride reference electrode) ..... الکترود مرجع نقره/کلرید نقره

CE (Counter electrode)..... الکترود مقابل

CV (Cyclic voltammetry) ..... ولتامتری چرخه ای

EDLCs (Electrical double layer capacitors) ..... خازن های لایه دوگانه الکتریکی

EIS (Electrochemical impedance spectroscopy) ..... اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی

FTIR (Fourier transform infrared) ..... تبدیل فوریه زیر قرمز

GO (Graphite oxide) ..... اکسید گرافیت

HRD (High rate dischargability)..... قابلیت تخلیه در سرعت بالا

PANi (polyaniline) ..... پلی آنیلین

PBS (Phosphor buffer solution) ..... محلول بافر فسفات

PPy (Polypyrrole) ..... پلی پیرول

PTFE (Polytetrafluoroethylene) ..... پلی ترا فلئورو اتیلن

SDPA (Self-doped polyaniline) ..... پلی آنیلین خود دپه

SEM (Scanning electron microscope) ..... میکروسکپ الکترونی روبشی

SS (Stainless steel) ..... استیل ضد زنگ

TEM (Tunneling electron microscopy) ..... میکروسکپ الکترونی تونل زنی

XRD (X-ray diffraction) ..... پراش پرتو اشعه ایکس

Zn (Zinc) ..... فلز روی

فصل اول

مقدمه و مروری بر منابع