

گرافن به عنوان بستری ایده‌آل برای اکسیدهای فلزی برای ساخت ابرخازن‌های هیبریدی

عفت جوکار^۱، اعظم ایرجی زاد^۲، و سعید شاهرخیان^۳

۱. پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف

۲. دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شریف

۳. دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شریف

چکیده

ساخت ابرخازن‌هایی با دانسیته انرژی بالا همراه با حفظ دانسیته توان و طول عمر بالا یک چالش مهم بر سر راه کاربردی شدن و گسترش آن‌ها محسوب می‌شود. گرافن با ویژگی‌های منحصر به فردش همچون سطح، رسانایی الکتریکی و استحکام مکانیکی اش افقی روشن در پیش‌روی این هدف گشوده است. ساخت الکترودهای بر پایه گرافن بویژه ساختارهای کامپوزیتی گرافن / اکسید فلزی توانسته است ظرفیت‌های خازنی قابل ملاحظه‌ای را نشان داده و همچنین این بستر دوعدی کربنی توانسته است طول عمر اکسیدهای فلزی را بطور چشمگیری بهبود ببخشد. در این مقاله مروری بر انواع ابرخازن‌ها می‌شود و ساختارهای مختلف که به منظور افزایش عملکرد آن‌ها مورد استفاده قرار گرفته است معرفی شده و نقش گرافن در ساختار الکترودهای ابرخازن و مدل‌های ساختاری کامپوزیت گرافن / اکسید فلزی بررسی می‌شود.

کلمات کلیدی: ابرخازن‌های هیبریدی، گرافن، کامپوزیت، الکترودهای گرافنی، اکسید فلزی.

iraji@sharif.edu

۱- مقدمه

نیاز جهان به انرژی بطور عمده بر اساس منابع غیر تجدیدپذیر مانند نفت، گاز و زغال سنگ است. بر اساس پیش‌بینی‌های انجام شده منابع زغال سنگ برای حدود ۲۲۵ سال و منابع گازی تا ۱۵۰ سال دیگر وجود خواهند داشت. درمورد منابع نفتی هم پیش‌بینی حاکی از آن است که تنها تا ۱۰۰ سال آینده، می‌توان از این منابع بهره برد. از طرف دیگر استفاده از این منابع انرژی فسیلی مشکلات محیط زیستی را فراهم آورده‌اند. گاز کربن دی‌اکسید ناشی از سوختن این منابع فسیلی منجر به گرم شدن کره زمین شده است. بنابراین با توجه به ملاحظات محیط زیستی و نیاز به استقلال از این منابع رو به اتمام انرژی، توجه پژوهشگران به یافتن منابع پاک و کارآمد انرژی جلب شده است. این توجه بطور عمده به خودروهای الکتریکی، که با باتری‌های نوع دوم (قابل شارژ) و پیل‌های سوختی کار می‌کنند، متمرکز شده است. با این رویکرد جدید، پیل‌های سوختی و باتری‌های نوع دوم مورد توجه بوده و تلاش‌ها برای گسترش و بهبود عملکرد آن‌ها معطوف شده است. برای استفاده کارآمد از باتری‌ها و پیل‌های سوختی در این خودروها، به ادواتی با دانسیته توانی بالا نیاز است که برای اتصال به باتری و پیل سوختی در خودروها استفاده شوند. لفظ خازن‌های الکتروشیمیایی (EC) یا ابرخازن برای این دسته از وسایل ذخیره کننده انرژی الکتریکی استفاده می‌شود که دانسیته توان بالاتر و دانسیته انرژی پایین‌تری نسبت به باتری‌های نوع دوم و پیل‌های سوختی دارند.

۲- ساختار ابرخازن‌ها

ابرخازن‌ها دو الکتروده دارند که در الکترولیت فروبرده شده‌اند و توسط یک جداکننده از هم جدا شده‌اند. سه نوع ابرخازن معرفی

شده است. یک نوع آن که بعنوان اولین نسل ابرخازن‌ها معرفی شده است، بر پایه لایه دوگانه الکتریکی (EDL) بارهای الکتریکی را ذخیره می‌کند. در یک نوع دیگر ابرخازن‌ها، ذخیره بار بر اساس واکنش‌های فارادادی است که به شبه خازن‌ها معروف هستند و در نهایت نوع دیگری که وجود دارد، ابرخازن‌های هیبریدی است که ترکیبی از دو نوع اول است که بعنوان نسل سوم ابرخازن‌ها معرفی می‌شوند.

در خازن‌های EDL در سطح الکترودهای قطبیدگی و واقطبیدگی رخ می‌دهند. اما این نوع یک تفاوت عمده با خازن‌های معمولی دارند و آن این است که، به جای سد عایق، یک محیط الکترولیت در ابرخازن‌ها جایگزین شده است. انرژی الکتریکی در EDL با تجمع بارها در سطح الکترودها ذخیره می‌شود که این متناسب با مساحت سطح الکترودها خواهد بود. علت بالا بودن ظرفیت این نوع از ابرخازن‌ها نسبت به خازن‌های معمولی به دو دلیل است: ۱- مساحت سطح زیاد الکترودهای کربنی متخلخل (A) و ۲- فاصله کوچک بین دولایه با بار مخالف (10^{-10} Å) که ضخامت لایه دوگانه می‌باشد (d) و طبق فرمول (۱-۱ و ۳-۱) ظرفیت تا ۱۰۶ برابر نسبت به خازن‌های فیزیکی متداول بیشتر می‌شود و به همین دلیل به آن‌ها ابرخازن یا فراخازن می‌گویند. [۱].

الکترودهای این نسل از ابرخازن‌ها از جنس کربنی است. انواع مختلفی از ساختارهای کربنی بکاربرده شده است مانند: کربن‌های فعال (ACs)، نانولوله‌های کربنی (CNT)، گرافن، نانوالیاف کربنی، آئروژل‌های کربنی، مواد پروس کربنی منظم (OMCs) و غیره. اگر چه که مواد متخلخل کربنی مانند ذرات، فیبرها، آئروژل‌ها و پارچه‌های کربنی سطح ویژه زیادی دارند، اما

می‌توان در این دسته قرار داد، هیبریدی مولکولی است. قرار دادن مولکول‌های کوچک آلی که دارای رفتار ردوکس‌اند بر سطح مواد کربنی و یا حل کردن آن‌ها در الکترولیت ابرخازن‌های بر پایه کربن.

نامتقارن: در این نوع ابر خازن‌ها ترکیب ذخیره بار فیزیکی و شیمیایی می‌تواند با ترکیب دو الکتروود، یکی با جنس کربنی و دیگری از جنس پلیمر های هادی و یا اکسید فلزی انجام شود.

الکترودهای کربنی همانطور که گفته شد، دانسیته انرژی پایینی دارند. علت اصلی آن پایین بودن ظرفیت ذخیره بار می‌باشد که بر پایه مکانیسم لایه دوگانه الکترولیکی استوار است. دو راه حل برای بهبود میزان ظرفیت مواد کربنی وجود دارد: ۱- افزایش مساحت سطح موثر ۲- تثبیت گونه‌های شبه خازنی بر سطح کربن و یا بعبارتی تهیه الکترودهای هیبریدی دو منظوره. سه نوع الکتروود دو منظوره می‌توان تهیه کرد: الف) الکتروود کربنی که سطح آن با هترواتم‌ها و یا مولکول‌های کوچک الکترو فعال آلی اصلاح شده باشد. ب) روی سطح کربن پلیمرهای نشانده شود و ج) اکسید فلزی بر روی سطح مواد کربنی گذاشته شود. نوع اول، الکترودهای هیبریدی مولکولی هستند و دو نوع دیگر از نوع کامپوزیتی می‌باشند. مواد کربنی بار را بر اساس لایه دوگانه الکترولیکی ذخیره می‌کنند و همچنین یک بستر با سطح بالا را فراهم آورده تا تماس بین مواد شبه خازنی نشانده بر سطح و الکترولیت را افزایش دهند. این زیر لایه کربنی بعنوان یک شبکه هادی متخلخل عمل کرده و دسترسی یون‌ها و الکترون‌ها به سطح موثر پلیمرهای هادی و یا اکسید فلزی را آسان می‌کند. با کمک هدایت الکترولیکی بالای نانو ساختارهای کربنی، سرعت‌پذیری، دانسیته توان بهبود می‌یابد. اثر هم افزایی نیز می‌تواند رخ دهد و قیمت ساخت الکتروودها کاهش یافته و عمر کارکردشان نیز طولانی می‌شود. ترکیب کردن اکسیدهای فلزی و پلیمرهای هادی با مواد کربنی بطور گسترده ای مطالعه شده است و هدف آن‌ها داشتن الکترودهایی با سرعت چرخه‌پذیری، طول عمر بالا و دانسیته توانی و انرژی بالا بوده است [۲، ۵]. گزارش‌های زیادی در مورد ساخت الکترودهای ابرخازنی کامپوزیتی با ساختارهای مختلف کربنی ارائه شده است. ساختارهای صفر بعدی (کربن فعال، نانوکرات کربنی)، یک بعدی (نانولوله‌های کربنی، الیاف کربنی)، دوبعدی (گرافن) و سه بعدی کربنی با اکسیدهای فلزی و یا پلیمرهای ترکیب کرده‌اند و نتایج، حاکی از بهبود خواص ابرخازنی است.

۳- نقش گرافن در ساختار الکتروود ابرخازن‌ها

در سال‌های اخیر گرافن به عنوان یک بستر کربنی دو بعدی توجه زیادی را در ساخت کامپوزیت‌ها بخود جلب کرده است و این مسئله از خواص جالب توجه الکترونی و مکانیکی آن سرمنشا می‌گیرد. از نقطه نظر خواص الکترونی، گرافن یک نیمه‌رسانا با شکاف انرژی صفر و خواص الکترونی منحصر بفرد است. این خواص از این واقعیت سرچشمه می‌گیرد که حامل‌های بار در گرافن با معادله شبه دیراک توصیف می‌شود (و نه معادله شرودینگر). از آنجاییکه گرافن یک نیمه رسانای بدون شکاف

هدایت پایین این مواد کاربرد آنها را در رسیدن به دانسیته توان بالا محدود کرده است. در دهه‌ی اخیر نانولوله‌های کربنی (CNTs)، با هدایت الکترونیکی عالی و سطح موثر بالا برای ساخت الکترودهای ابرخازن مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این ساختار کربنی با داشتن ویژگی‌های منحصربه‌فردی چون سطح بالا، هدایت الکترونیکی فوق‌العاده و مقاومت مکانیکی زیاد به عنوان یک کاندیدای مناسب برای ساخت الکترودهای ابرخازنی مطرح شدند. اندازه حفرات و توزیع اندازه حفرات: میزان ظرفیت خازن لایه دوگانه الکترولیکی شدیداً وابسته به اندازه حفره‌ها و توزیع اندازه آن‌ها به‌ویژه در مواد کربنی دارد. مطالعات نشان داده است که، آن دسته از الکترودهای کربنی که اندازه حفراتشان در محدوده مزومنفذ (کمتر از ۲ نانومتر) و میکرومنفذ (۲-۵۰ نانومتر) قرار می‌گیرند، دانسیته انرژی و توان خوبی رانشان داده‌اند. از نظر تئوری میزان ظرفیت به مساحت سطح یک الکتروود وابسته است، اما مطالعات نشان داده‌اند که برای داشتن ظرفیت بالا، داشتن یک الکتروود کربنی متخلخل اهمیت ویژه‌ای دارد، که این امر از وجود میکرومنفذها نشأت می‌گیرد [۲].

مکانیسم شبه خازنی به انتقال بار در سطح و یا نواحی نزدیک به سطح یک الکتروود جامد گفته می‌شود و به آن "شبه" خازنی گفته می‌شود تا از خازن‌های الکتروستاتیک EDL متمایز باشند. در این جا برهمکنش بین الکتروود جامد و الکترولیت، یک واکنش برگشت‌پذیر فازده‌ای است. انتقال بار رخ داده در فرایند شبه‌خازنی به پتانسیل وابسته است، بنابراین یک پدیده خازنی رخ می‌دهد. بطور کلی از دو دسته از مواد که این ویژگی را دارند برای ساخت این شبه‌خازن‌ها استفاده می‌کنند: پلیمرهای هادی و یا اکسید فلزی [۳، ۴].

اکسیدهای فلزی می‌توانند به دوگروه اکسید فلزات نجیب مانند RuO_2 و اکسیدهای فلزی ارزان NiO ، Fe_2O_3 ، MnO_2 و غیره دسته‌بندی شوند. در بین تمام اکسیدهای فلزی، RuO_2 توانسته به ظرفیت بالایی دست یابد. این دسته با وجود داشتن طول عمر طولانی، متأسفانه بسیار گران قیمت هستند. امروزه تحقیقات بر روی سایر اکسیدهای فلزی ارزان‌تر صورت می‌گیرد و سعی می‌شود که میزان ذخیره بار آن‌ها را، علاوه بر طول عمرشان، با ایجاد نانو ساختارهای آن‌ها و یا بکارگیری‌شان در ساختارهای هیبریدی بهبود بخشند.

در ابرخازن‌های هیبریدی ترکیبی از واکنش‌های فازده‌ای و غیر فازده‌ای رخ می‌دهد. الکترودهای این دسته از ابرخازن‌ها سه نوع هستند: ۱- کامپوزیتی، ۲- نامتقارن و ۳- از نوع باتری؛ دلیل بوجود آمدن این دسته از ابرخازن‌ها این است که بتوان از طول عمر بالا و سرعت شارژ / دشارژ بالای نوع EDL و دانسیته انرژی بالای شبه خازن‌ها بطور همزمان استفاده نمود.

کامپوزیتی: الکتروودها کامپوزیتی از مواد کربنی و پلیمرهای هادی و یا اکسید فلزی هستند. در واقع ذخیره بار در یک الکتروود به دو صورت فیزیکی و شیمیایی انجام می‌شود. مواد کربنی علاوه بر فراهم آوردن ظرفیتی بر پایه لایه دوگانه الکترولیکی (ذخیره فیزیکی بار)، می‌توانند سطح تماس زیادی را برای تماس مواد شبه‌خازنی و الکترولیت فراهم کنند. نوع دیگری از الکترودهای هیبریدی که

انرژی است، منجر به بسیاری از خواص الکترونی عجیب مانند: انتقال بالستیک، دارای سریع‌ترین حرکت الکترونی $15000 \text{ cm}^2/\text{Vcm}$ و تحرک مستقل از دمای حامل‌های بار حدود $200,000 \text{ cm}^2/\text{VS}$ (۲۰۰ برابر بیشتر از Si) می‌باشد. علاوه بر داشتن خواص فوق‌العاده الکترونیکی، خواص مکانیکی عالی، خواص نوری، گرمایی و الکتروشیمی منحصر بفردی دارد که آن را از سایر آلوتروپ‌های کربنی متمایز می‌کند. تک لایه گرافنی خواص مکانیکی فوق‌العاده معادل با مدول یانگ 1 Tpa و سفتی GPa و 130 و عبوردهی نوری حدود 97% و هدایت گرمایی فوق‌العاده 5000 W/mK (حدود ۱۰۰ برابر بیشتر از مس) می‌باشد. از نظر تئوری سطح ویژه بالا (مقدار محاسبه شده) $2620 \text{ m}^2/\text{g}$ را دارا است. گرافن بعلاوه داشتن ویژگی‌های ذاتی‌اش، یک کاندیدای مناسب برای ساخت الکترودهای ابرخازن معرفی شده است. مطالعه‌های اولیه توسط گروه‌های روف انجام شد که نشان می‌دهد که ابرخازن‌های بر پایه گرافن دارای ظرفیت 75 F/g و دانسیته انرژی $31/9 \text{ Wh/Kg}$ در الکترولیت با حلال یونی و ظرفیت 99 F/g و 125 در حلال آلی و آبی هستند [۶].

تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که این ماده جدید برای ساخت الکترودهای خازن‌های الکتروشیمیایی با خواص شیمیایی و فیزیکی منحصر بفردی گزینه مناسبی است، این خواص عبارتند از: (۱) هدایت الکتریکی بالا، (۲) سطح ویژه زیاد، (۳) نسبت سطح به حجم بالا و (۴) مکان‌های فعال زیادی برای جذب سطحی یون‌ها و یا انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی، (۵) ضخامت فوق‌العاده پایین صفحات، منظور کوتاه شدن فاصله نفوذ یون‌ها، (۶) انعطاف‌پذیری ساختاری که راه را برای ساخت الکترودهای انعطاف‌پذیر هموار می‌کند. (۷) پایداری گرمایی و شیمیایی آن که استفاده از گرافن را برای ساخت الکترودهایی برای کار در شرایط سخت ضمانت می‌کند. (۸) گروه‌های عامل سطحی فراوان که آن را آبدوست کرده و اجازه کار در الکترولیت‌های آبی را می‌دهد و همچنین جایگاه‌های پیوند با سایر اتم‌ها یا گروه‌های عاملی را فراهم می‌کند و (۹) پنجره پتانسیل الکتروشیمی وسیع، که برای رسیدن به دانسیته انرژی بالا حیاتی است. علاوه بر همه‌ی این خواص، الکترودهای ساخته شده بر پایه گرافن، بر خلاف الکترودهای ساخته شده بر پایه کربن فعال که مساحت سطحی بالا و وابسته به ساختار متخلخل صلب است، دارای سیستم حفرات باز و ماهیت انعطاف‌پذیر بوده که در سینتیک انتقال یون مفید می‌باشد. نکته قابل ذکر دیگری نیز که در مورد گرافن و الکترودهای مبتنی بر آن وجود دارد، قیمت پایین تولید این صفحات است [۷، ۸].

از دید تئوری ظرفیت حد واسط تک لایه اتمی گرافن، 21 F/cm^2 است که معادل با ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی 550 F/g است [۸]. اما رسیدن به این هدف در عمل مشکل بوده و چند مانع بر سر راه آن وجود دارد: الف) گرافن به عنوان یک ساختار دوبعدی و با وجود برهمکنش‌های $\pi-\pi$ تمایل به چسبیدن به یکدیگر و کلوخه شدن دارد تا صفحات چند لایه تشکیل شود و این امر باعث از دست رفتن مساحت سطحی در دسترس الکترودهای گرافنی می‌شود. ب) هدایت الکتریکی محدود شده، بویژه در

گرافن‌هایی که با روش‌های شیمیایی ساخته شده‌اند (معمولاً کمتر از 100 S/cm)، این مسئله عملکرد هدایت بار را در الکترودهای ابرخازنی تضعیف می‌کند. اگرچه که هدایت الکتریکی صفحات گرافنی بالا است، اما وجود نقص‌ها و تماس فیزیکی بین صفحات انتقال بار را درون الکترودهای محدود می‌کند. ج) خیس‌شدگی صفحات گرافن در میزان جذب سطحی یون‌های الکترولیت (در مکانیسم EDLC) و واکنش‌های ردوکس (شبه خازنی) بر سطح الکترودهای موثر است. بطور کلی صفحات گرافنی کامل از نظر شیمیایی خنثی و بی اثر هستند و خیس کردن آن‌ها در الکترولیت-آلی و آبی کاری مشکل می‌باشد [۹].

روش‌هایی متنوعی برای تهیه گرافن ارائه شده است و هر روزه نیز به تعدادشان افزوده می‌شود. مهم‌ترین روشی که برای تهیه گرافن برای ساخت ابرخازن‌ها استفاده می‌شود، روش اکسید کردن صفحات گرافیت و تورق آن است. این روش از چند جنبه اهمیت دارد: الف) اکسید گرافن می‌تواند از طریق تورق شیمیایی در مقیاس‌های زیاد و قیمت نسبتاً پایین حاصل می‌شود. ب) گروه‌های عاملی اکسیژنی بر سطح اکسید گرافن براحتی اجازه اصلاح شیمیایی و کار کردن با آن را در حالت محلولی (آبی و یا آلی) را می‌دهد و بعبارتی خیس‌شدگی صفحات را بهبود می‌دهد. ج) روش‌های متعددی برای احیای اکسید گرافن وجود دارد، که با احیای اکسید گرافن، مساحت سطح و هدایت الکتریکی ذاتی گرافن را به اکسید گرافن احیا شده بازگرداند و نانو ساختارهایی بر پایه گرافن با اندازه کانال‌های مناسب، که مورد توجه در بحث‌های ساخت الکترودهای ابرخازنی است، ایجاد شود [۱۰]. با همه مزایای گفته شده چالش جدی پیش‌روی این روش است که بعد از احیای اکسید گرافن در محیط آبی و حذف استخلاف‌های اکسیژنی و کاهش نیروی الکترواستاتیک بین صفحات، بهم چسبیدگی و کلوخه شدن صفحات رخ می‌دهد. این کلوخگی نه تنها مساحت سطح را کاهش می‌دهد، میزان دسترسی یون‌های الکترولیت به سطح صفحات را کاهش می‌دهد. بنابراین گزارشات بسیاری وجود دارد که با بکارگیری پایدار کننده‌ها، مانع‌ها بین صفحات گرافن از کلوخه شدن صفحات اکسید گرافن احیا شده ممانعت بعمل می‌آورد. سورفکتانت‌ها و پلیمرهای آلی مثال رایج از پایدارکننده‌ها می‌باشد. مانع‌های مختلف از جنس و شکل‌های مختلفی برای این منظور مورد استفاده قرار گرفته است. نانوذرات فلزی، نانوذرات کربنی مانند نانوکرات کربنی، کربن فعال، نانولوله‌های کربنی و یا نانوذرات اکسید فلزی. این مانع‌ها علاوه بر جدا نگه‌داشتن صفحات گرافنی، افزایش هدایت الکتریکی و ظرفیت خازنی را نیز به ارمغان می‌آورند. استفاده از اکسیدهای فلزی به عنوان مانع می‌تواند منجر به ابرخازن‌های هیبریدی کامپوزیتی شود. این رویکرد کامپوزیتی از اکسیدهای فلزی و گرافن یک راهکار موثر برای حل چالش‌های موجود در زمینه شبه‌خازن‌های بر پایه اکسید فلزی نیز محسوب می‌شود. همانطور که اشاره شد، اکسیدهای فلزی با داشتن ظرفیت ویژه بالا گزینه مناسبی برای افزایش دانسیته انرژی ابرخازن‌ها بوده اما پایین بودن طول عمر و رسانایی الکتریکی آن‌ها سدی بر سر راه کاربردی شدن آن‌ها محسوب می‌شد. ساخت کامپوزیت‌های کربنی و

اکسید فلزی پوشیده شده با گرافن مانند Co_3O_4 و V_2O_5 مدل ساندویچی دو بعدی کامپوزیت گرافن / لایه‌ای، ترکیب‌بندی لایه‌ای از اکسید فلزی و گرافن که بر روی هم قرار گرفته است، SnO_2 ، NiO ، TiO_2 شبکه ۳ بعدی هادی گرافن (کمتر از ۱۰٪ وزنی در کامپوزیت) در بین اکسید فلزی Fe_2O_3

همانطور که گفته شد یک اثر هم‌افزایی در کامپوزیت‌های گرافنی دیده می‌شود. می‌توان علت اثر هم‌افزایی در این مدل‌های ساختاری کامپوزیتی را در موارد زیر خلاصه نمود:

(الف) گرافن به عنوان یک بستر دو بعدی برای اتصال یکنواخت اکسید فلزی با شکل و اندازه و بلورینگی مشخص عمل می‌کند.

(ب) اکسیدهای فلزی میزان چسبندگی صفحات گرافن به یکدیگر را کاهش می‌دهند.

(پ) گرافن به عنوان یک قالب دو بعدی برای ساخت یک شبکه سه بعدی متخلخل و هادی برای بهبود هدایت الکتریکی و مسیر انتقال بار اکسید فلزی عمل می‌کند.

(ت) گرافن تغییر حجم و کلوخه شدن اکسید فلزی را کم می‌کند.

(ث) گروه‌های عاملی بر روی گرافن اتصال، برهمکنش‌های بینایی و تماس الکتریکی بین گرافن و اکسید فلزی را تضمین می‌کند.

در ادامه علت تغییرات ذکر شده در بالا به اختصار توضیح داده می‌شود:

(الف) گرافن به عنوان یک بستر دو بعدی

نانو ذرات دارای خواص قابل توجهی هستند که این خواص ناشی از اندازه آن‌ها می‌باشد. بهر حال یک پدیده رایج در طول تهیه نانوساختارهای اکسید فلزی، کلوخه شدگی کنترل نشده است که باعث رشد ذرات و بزرگ شدن ابعاد آن‌ها می‌شود (شکل ۲) [۱۱]. تحقیقات نشان می‌دهد که مواد توده خواص فیزیکی مستقل از اندازه داشته و از این حیث بسیار متفاوت از نانومواد هستند که خواصی کاملاً وابسته به ابعاد دارند. بنابراین سنتز اکسیدهای فلزی با ریخت یکنواخت و بلورینگی و پراکندگی بالا یک چالش بزرگ است. در سال‌های اخیر پیشنهاد شده است که گرافن اکسید بستر دو بعدی مناسبی برای هسته‌زایی و اتصال نانوذرات اکسید فلزی می‌باشد. فرایند شیمی تر مانند رسوبدهی شیمیایی، فرایند سل-ژل و سنتز هیدوترمال برای ساخت گستره وسیعی از کامپوزیت‌های اکسید فلزی / گرافن استفاده شده است.

استفاده از استحکام مکانیکی و هدایت الکتریکی بالای ساختارهای کربنی راه حل کارآمد در این حوزه محسوب می‌شود. گرافن عمدتاً به عنوان یک پیش‌ماده ایده‌آل در مواد کامپوزیتی با اکسیدهای فلزی بشمار می‌رود و عملکردهای فوق‌العاده‌ای در کاربردهای مختلف، چون ساخت الکتروود ابرخازن‌ها و باتری‌ها نشان می‌دهد. این مهم از اثر هم‌افزایی بوجود آمده بین گرافن و اکسید فلزی، وقتی در مقیاس مولکولی با هم ترکیب شده باشند، سرچشمه می‌گیرد و می‌تواند پاسخ کاملاً متفاوتی نسبت به هر یک از آن‌ها به‌تنهایی نشان دهد.

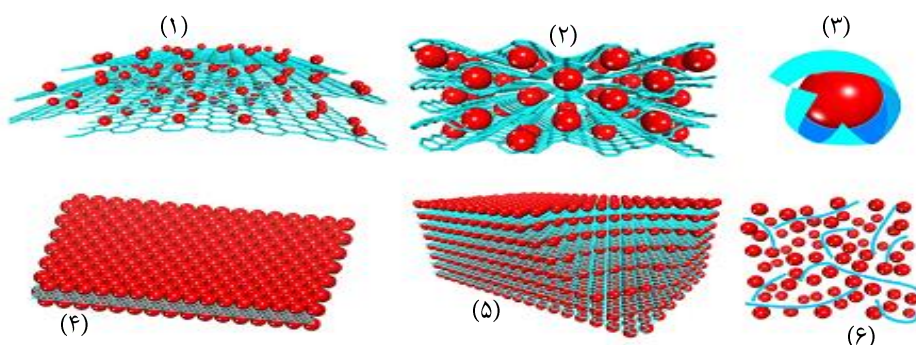
۴- مدل‌های ساختاری کامپوزیت‌های گرافن / اکسید فلزی

همانطور که در بالا ذکر شد، یکی از چالش‌های استفاده از گرافن ابرخازن‌های الکتروشیمیایی این است که گرافن حاصل شده از روش‌های شیمیایی از کلوخه شدن و چسبندگی صفحات بهم، بعد از خارج کردن حلال پخش کننده و خشک کردن، به علت برهمکنش‌های واندروالسی رنج می‌برد و این امر باعث پایین آمدن کارایی الکتروشیمیایی آن می‌شود. برای استفاده کامل از تمام مزایای بالقوه گرافن در EC ساخت کامپوزیت گرافن / اکسید فلزی بسیار موثر و عملی است. هدف از ساخت این کامپوزیت، استفاده هر چه بیشتر از مزایای هر دو جزء گرافن و اکسید فلزی و کم کردن و یا حتی حل کردن مسائل مربوط به محدودیت‌های هر کدام از آن‌ها می‌باشد.

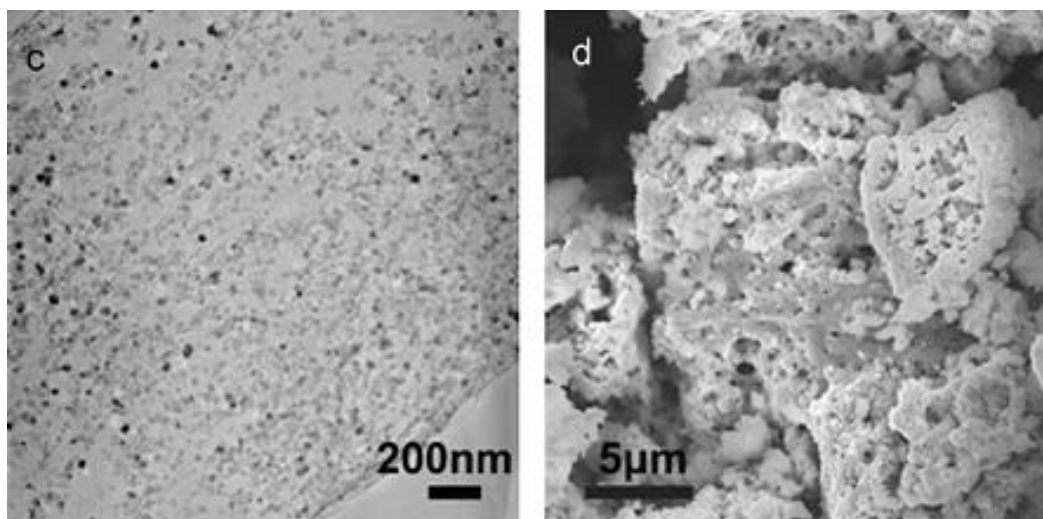
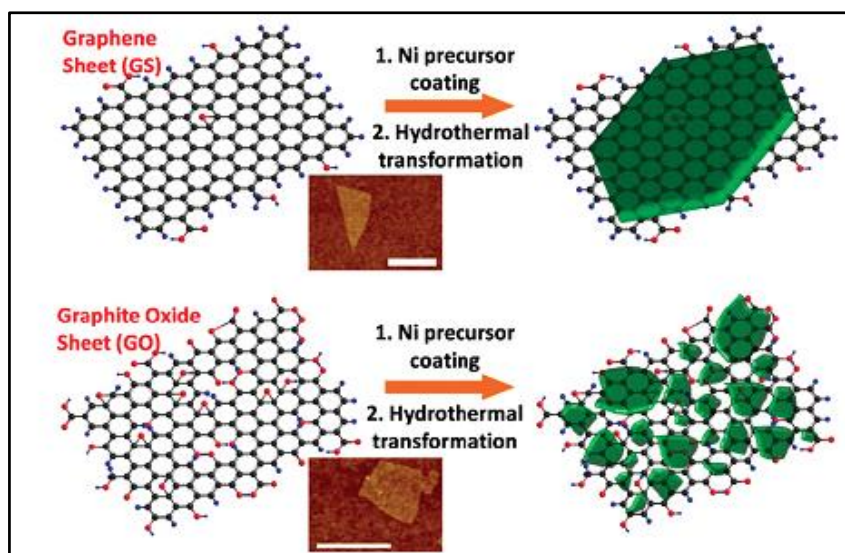
از نقطه نظر ساختاری، اکسید فلزی متصل شده به گرافن از آگلومره شدن و بهم چسبیدگی صفحات جلوگیری می‌کند و سطح در دسترس برای نفوذ یون‌های الکترولیت را افزایش می‌دهد. نانوصفحات گرافنی به عنوان یک بستر پشتیبان برای اکسیدهای فلزی عمل کرده که هسته‌زایی، رشد و تشکیل نانو/میکروساختارهای اکسید فلزی با پراکندگی و مورفولوژی یکنواخت بر سطح گرافن را کنترل می‌کند. گرافن یک شبکه هادی الکترونی در کامپوزیت اکسید فلزی / گرافن بوجود آورده و مسیر نفوذ کوتاه‌تری را برای یون‌ها فراهم می‌کند. تاکنون مدل‌های ساختاری متنوعی از کامپوزیت‌های گرافن / اکسید فلزی ارائه شده است (شکل ۱):

اکسیدهای در اندازه نانو که بر سطح گرافن متصل شده است مانند ZnO ، Mn_3O_4 ، MnO_2 ، Co_3O_4 ، RuO_2 ، TiO_2 ، SnO_2 ، NiO ، Fe_2O_3

اکسید فلزی کپسوله با گرافن مانند Fe_2O_3



شکل ۱: انواع مختلف کامپوزیت‌های ساخته شده که با گرافن و اکسید فلزی نام برد [۷]


 شکل ۲: الف) Co_3O_4 بدون گرافن، ب) تصویر TEM نانوذرات Co_3O_4 بر روی گرافن [۱۱]


شکل ۳: نقش میزان گروه‌های اکسیژنی اکسید گرافن بر روی ریخت نانوذرات رشد کرده بر سطح گرافن [۱۲]

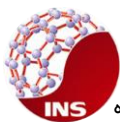
ب) کاهش چسبندگی صفحات گرافن

معمولاً گرافن احیا شده از، پس از خارج شدن حلال و به علت برهمکنش‌های واندروالسی، آگلومره شدن رنج برده و این امر باعث از دست رفتن مساحت سطح موثر و کاهش خواص الکتروشیمیایی می‌شود. بنابراین، جلوگیری از این کلوخه شدن و چسبیدن صفحات بر روی هم یک عامل مهم در بهبود الکترودهای بر پایه گرافن به حساب می‌آید در کامپوزیت گرافن/ اکسید فلزی، ذرات اکسید فلزی بر روی دو طرف صفحات گرافن رشد کرده و صفحات گرافن را از هم جدا نگه می‌دارد و در واقع از آگلومره شدن شدید و چسبیدن صفحات ممانعت می‌کند.

ج) ساختن یک شبکه هادی سه بعدی

اکسیدهای فلزی از فقدان رسانایی الکتریکی رنج می‌برند. برای اطمینان از هدایت الکتریکی کافی در الکترودهای حاوی

اکسیدهای فلزی در طی پر / خالی شدن از افزودنی‌های هادی مانند کربن سیاه استفاده می‌شود. اما این افزودنی‌ها قادر به آزاد کردن انرژی در فرایند پر و خالی شدن نیستند. بنابراین برای به حداکثر رساندن دانسیته انرژی یک پیل الکتروشیمیایی، مقدار افزودنی کربن باید کمینه شود که حدود ۱۰٪ از کل جرم الکتروود است. به غیر از افزودنی‌های کربنی معمول، گرافن نه تنها هدایت الکتریکی دارد، بلکه از نظر الکتروشیمیایی نیز فعال است. بنابراین گرافن به عنوان یک ماده کربنی هادی در الکترودهای اکسید فلزی، یک شبکه سه بعدی در بین ذرات اکسید فلزی تشکیل می‌دهد. نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی حاکی از هدایت الکتریکی بالای الکترودهای حاوی کامپوزیت گرافنی بوده و علاوه بر آن، افزایش فعالیت الکتروشیمیایی اکسید فلزی را در طول چرخه‌های پر / خالی شدن را نشان می‌دهد.



5. Liu, C., et al., Advanced Materials for Energy Storage. *Advanced Materials*, 2010. 22(8): p. E28-E62.
6. Stoller, M.D., et al., Graphene-based ultracapacitors. *Nano letters*, 2008. 8(10): p. 3498-3502.
7. Wu, Z.-S., et al., Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy*, 2012. 1(1): p. 107-131.
8. Ju, H.-F., W.-L. Song, and L.-Z. Fan, Rational design of graphene/porous carbon aerogels for high-performance flexible all-solid-state supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014.
9. Dong, L., et al., Hierarchically structured graphene-based supercapacitor electrodes. *RSC Advances*, 2013. 3(44): p. 21183-21191.
10. Huang, Y., J. Liang, and Y. Chen, An Overview of the Applications of Graphene-Based Materials in Supercapacitors. *Small*, 2012. 8(12): p. 1805-1834.
11. Wu, Z.-S., et al., Graphene anchored with Co₃O₄ nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance. *ACS nano*, 2010. 4(6): p. 3187-3194.
12. Wang, H., et al., Nanocrystal growth on graphene with various degrees of oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 2010. 132(10): p. 3270-3271.

د) کاهش تغییرات حجم اکسیدهای فلزی

اکسیدهای فلزی مختلف مانند MnO_2 ، Co_3O_4 ، NiO ، RuO_2 ظرفیت ویژه تئوری بالایی دارند، اما این مواد در طی چرخه‌های پر / خالی شدن ظرفیت ویژه خود را از دست می‌دهند، که این هم به علت تغییرات حجم و درهم ریختگی ساختاری در طول پر / خالی شدن است. برای کاهش این اثر می‌توان از گرافن و هدایت الکتریکی و مقاومت مکانیکی بالای آن بهره برد. نتایج نشان می‌دهد که کامپوزیت‌های ساخته شده از گرافن و اکسیدهای فلزی توانسته‌اند این نقیصه را رفع کنند. این ساختار ۲ بعدی گرافن به عنوان یک بافر الاستیک عمل می‌کند تا انبساط / انقباض ذرات اکسیدی را در طی چرخه‌های پر / خالی کاهش دهد. همچنین این حالت از ترک خوردگی در اکسید فلزی جلوگیری می‌کند و باعث حفظ ظرفیت بالای اولیه شده و امکان پر / خالی شدن با سرعت‌های بالاتر را فراهم می‌کند.

۶- منابع

1. Simon, P. and Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors. *Nature materials*, 2008. 7(11): p. 845-854.
2. Davies, A. and A. Yu, Material advancements in supercapacitors: From activated carbon to carbon nanotube and graphene. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2011. 89(6): p. 1342-1357.
3. Conway, B.E., V. Birss, and J. Wojtowicz, The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 1997. 66(1-2): p. 1-14.
4. Lokhande, C., D. Dubal, and O.-S. Joo, Metal oxide thin film based supercapacitors. *Current Applied Physics*, 2011. 11(3): p. 255-270.