حلال‌های یوتکتیک عمیق در ابرخازن‌های مبتنی بر هیدروژل‌ها

زهرا شمس قمصری[۱]، مریم فرج‌پور مژدهی[۱]، کیومرث آقاپور[۱]، هانی صیاحی[۱]*

[۱] پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران ۱۴۹۶۸۱۳۱۵۱، ایران
Email: sayahi@ccerci.ac.ir

چکیده

نیاز روزافزون به منابع انرژی، آن‌را به مهمترین موضـوع برای بشـر تبدیل کرده‌اسـت و تمام مراحل مربوط به آن از تولید تا توزیع انرژی، به‌شدت به مرحله ذخیره انرژی بستگی دارند. یک هدف مهم و حیاتی در ابرخازن، که یک وسیله ذخیره انرژی است، ساخت مواد الکترود و الکترولیتی است که علاوه بر عملکرد مناسب، دوست‌دار محیط‌زیست باشند. به‌کاربردن "حلال‌های یوتکتیک عمیق" ، از حلال‌های جدید و سبز، تلا شی جهت ر سیدن به این هدف می‌با شد. این حلال‌ها مخلوطی از دو یا چند ماده ه‌ستند که نقطه ذوب آن‌ها در ترکیب یوتکتیک پایین‌تر از نقطه ذوب تک تک اجزاست. ایجاد شبکه پیوند هیدروژنی گسترده در ساختار آن‌ها باعث بروز خوا صی چون ف شاربخار پایین، غیرقابلا شتعال بودن، پنجره پایداری الکترو شیمیایی گ سترده و انحلال‌پذیری خوب در آن‌ها می‌شـود. به‌دلیل این خواص، آن‌ها می‌توانند کاربردهای گســترده‌ای از جمله کاربرد به‌عنوان الکترولیت و همچنین به‌عنوان حلال برای سنتز الکترولیت‌های پلیمری ژلی و مواد الکترود، در ابرخازن‌ها داشته‌باشند. این مقاله مروری بر معرفی و بیان اهمیت، مفاهیم و کاربردهای این حلال‌ها در زمینه ابرخازن‌های مبتنی بر هیدروژل‌ها خواهد داشت.

واژگان کلیدی: حلال‌های یوتکتیک عمیق، ابرخازن‌ها، هیدروژل‌ها

۱-مقدمه

یکی از عوامل ضروری برای رشد اقتصادی هر کشور موضوع انرژی است که شاید بتوان آن‌را مهمترین موضوع برای بشر دانست. مشکلات ایجاد شده و مرتبط با سوخت‌های فسیلی مانند یک نیروی محرکه برای جستجو برای منابع و دستگاه-های انرژی پایدار و کارامد با چگالی توان[۱] و چگالی انرژی[۲] بالاتر، رفتار کرده‌است. تمام مراحل از مرحله تولید تا مرحله توزیع انرژی، به‌شدت به مرحله ذخیره انرژی بستگی دارند. بنابراین در تمام دنیا نسبت به مرحله ذخیره انرژی توجه ویژه-ای وجود دارد. امروزه تلاش‌های زیادی برای توسعه منابع ذخیره انرژی سازگار با محیط زیست، ارزان و با عملکرد بالا برای کاربردهای واقعی و اقتصاد پایدار انجام پذیرفته است[۱]. ابرخازن‌ها به دلیل ویژگی‌های مهمی مثل چگالی توان بالا، پایداری چرخه‌ای عالی و سرعت شارژ/دشارژ سریع، کاندیداهای امیدوارکننده‌ای برای دستگاه‌های ذخیره انرژی هستند. آن‌ها خواص باتری‌ها و خازن‌ها را در یک دستگاه ترکیب می‌کنند. زمان شارژ ابرخازن، در مقایسه با باتری یا خازن معمولی کمتر است و می‌تواند مانند یک باتری معمولی تخلیه شود و در مقایسه با آن‌ها، سبک وزن و سازگار با محیطزیست است [۲].

هیدروژل‌ها شبکه های سه‌بعدی پلیمری با اتصالات عرضی[۳] هستند که در زنجیره‌های اصلی یا جانبی خود حاوی گروه‌های آب‌دوست هستند. آن‌ها قابلیت جذب آب یا سیالات زیستی را حتی زیر فشار در ساختار شبکه‌ای خود دارند. این ترکیبات بدون انحلال، قادرند حتی تا بیش از ۱۰۰۰ برابر جرم پلیمر، آب را جذب کنند و به مقدار قابل توجهی متورم شوند، اما ساختار شبکه‌ای خود را حفظ کنند. آن‌ها به دلیل ساختار متخلخل خود، مساحت سطح ویژه بالایی دارند و علاوه براین، به دلیل حضور برخی گروه‌های عاملی در ساختار خود، می-توانند محیط خوبی برای واکنش‌های اکسایش-احیاء باشند. بنابراین می‌توانند کاربرد گسترده‌ای در دستگاه‌های ذخیره انرژی از جمله ابرخازن‌ها داشته باشند [۱].

[۱] Power density
[۲] Energy density
[۳] Cross-Link

فناوری‌های سبز، همواره در تلاش به‌دنبال یافتن حلال‌های جدید در جهت جایگزین کردن با حلال‌های خطرناک و سمی و فرار هستند. حلال‌های یوتکتیک عمیق از گروه حلال‌های جدید وسبز، در سال‌های اخیر به‌منظورکاربردهای فراوانی مورد توجه مجامع علمی فراوانی قرار گرفته‌اند. عنوانی که برای آن‌ها انتخاب شده‌است ریشه‌ای یونانی دارد و از کلمات (eu=easy) و (tecsis=melting) به معنای آسان‌ذوب[۴] گرفته شده‌است [۳].

این مقاله پس از معرفی و تاریخچه این گروه از حلال‌ها، به بیان خواص و ویژگی‌های آن‌ها می‌پردازد. تمرکز این مقاله بر کاربرد این حلال‌ها در ابرخازن‌های مبتنی بر هیدروژل است، بنابراین پس از معرفی و توضیحاتی راجع به ابرخازن‌ها و هیدروژل‌ها و انواع مواد مختلف مورداستفاده برای الکترودها و الکترولیت‌ها، در بخش‌های مختلف این مقاله با بیان تعدادی از مزایا و معایب این حلال‌ها، به مقایسه آن‌ها با سایر الکترولیت‌ها پرداخته می‌شود.

۲-معرفی، تاریخ چه و اهم یت حلال های یوتکت یک عمیق

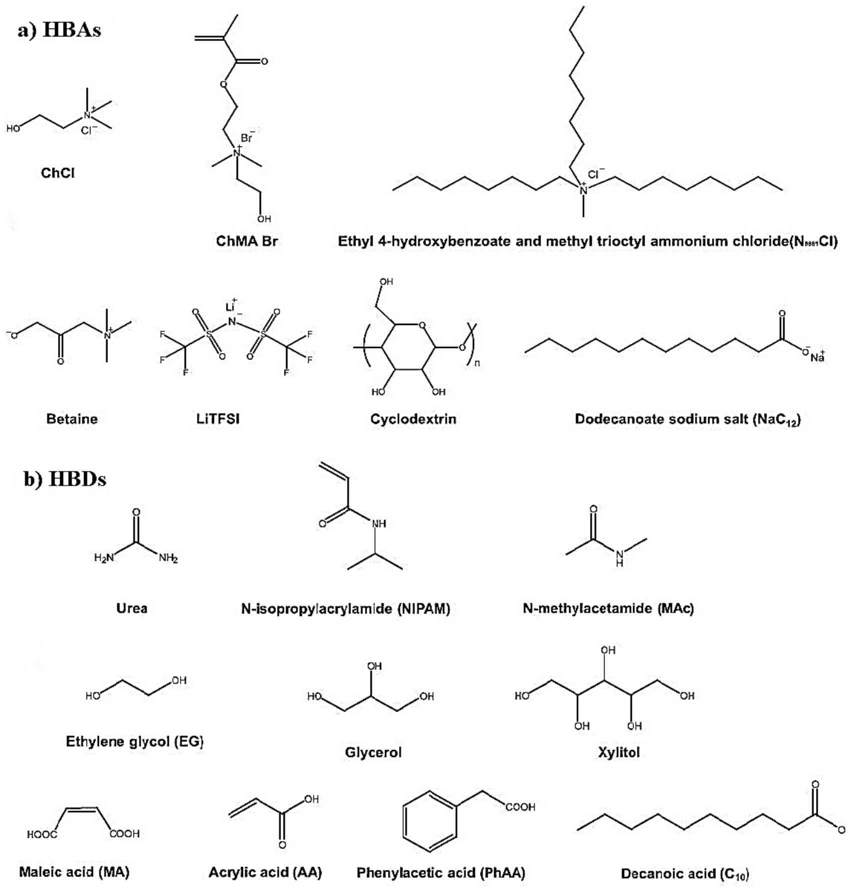
این حلال‌ها مخلوطی از دو یا چند ماده هستند که می‌توانند جامد و/ یا مایع باشند. نقطه ذوب این مخلوط‌ها در یک ترکیب درصد خاص -که ترکیب یوتکتیک نامیده می‌شود، به‌دلیل برهمکنش‌های بین مولکولی، نسبت به نقطه ذوب تک تک اجزا - به‌طور جداگانه - که به‌میزان قابل‌توجه و گاهی بیش از $100\,^{\circ}C$ می باشد، پایین‌تر است و اغلب در دمای اتاق مایع هستند. دانستن این دمای ذوب بسیار مهم و ضروری است، زیرا بسیاری از واکنش‌ها در دماهای خاص و مشخصی انجام می‌شوند و حلال انتخابی باید در دمای فرایندی به شکل مایع و پایدار باشد [۴].

در ترکیب حلال های یوتکتیک که ماهیت فوق مولکولی دارند، دهنده‌های پیوند هیدروژنی[۵] و گیرنده‌های پیوند

[۴] Easily meited
[۵] Hydrogen bond donor = HBD

هیدروژنی[۶] وجود دارند که با ایجاد پیوند هیدروژنی و ایجاد شبکه پیوند هیدروژنی گسترده باعث خواص فیزیکی و شیمیایی خاصی را بوجود می آورند.

پایین بودن نقطه ذوب و انجماد نیز به‌دلایلی مانند ایجاد پیوند هیدروژنی، کاهش انرژی شبکه و تغییرات آنتروپی است. از آنجاییکه طیف گسترده‌ای از دهنده‌ها و گیرنده‌های پیوند هیدروژنی وجود دارند، حلال‌های یوتکتیک عمیق بسیار متنوع هستند [۴]. تعدادی از این دهنده‌ها و گیرنده‌های پیوند هیدروژنی در شکل۱ ارائه شده‌اند [۵].



شکل ۱- تعدادی از a) گیرنده‌های پیوند هیدروژنی و b) دهنده‌های پیوند هیدروژنی رایج [۵].

حلال‌های یوتکتیک عمیق ابتدا تحت عنوان " مخلوط‌های یوتکتیک "[۷] بیان شدند ، و امروزه به عنوان حلال‌های یوتکتیک عمیق نامیده می‌شوند. برای بعضی از این حلال‌ها نقطه ذوب قابل اندازه‌گیری نیست، به همین دلیل از دمای انتقال شیشه[۸] استفاده می‌شود ، به همین دلیل در برخی منابع با عنوان "مخلوط‌های با دمای انتقالی پایین "[۹] هم شناخته می‌شوند [۶].

اولین بار ابوت[۱۰] و همکارانش [۴] در سال ۲۰۰۳ مخلوط ۲:۱ از اوره (با نقطه ذوب ۱۳۳ °C) و کولین کلراید (با نقطه ذوب ۳۰۲ °C) را با نقطه ذوب ۱۲ °C سنتز کردند و برای اولین

[6] Hydrogen bond acceptor = HBA
[7] Eutectic mixture
[8] Glass transition temperature
[9] Low Transition Temperature Mixtures = LTTMs
[10] Abbott

بار از اصطلاح حلال یوتکتیک عمیق برای توصیف این مخلوط‌ها استفاده کردند. آن‌ها در توضیحات بیشتر، سیستم‌های DES را به‌عنوان مخلوط یوتکتیکی از اسیدها و بازهای لوئیس یا برونشتد بیان کردند که این مخلوط‌ها می‌توانند شامل انواع گونه‌های آنیونی و/ یا کاتیونی باشند [۴]. اما معرفی ترکیبات جدید منجر به تعمیم دادن این تعریف شد.

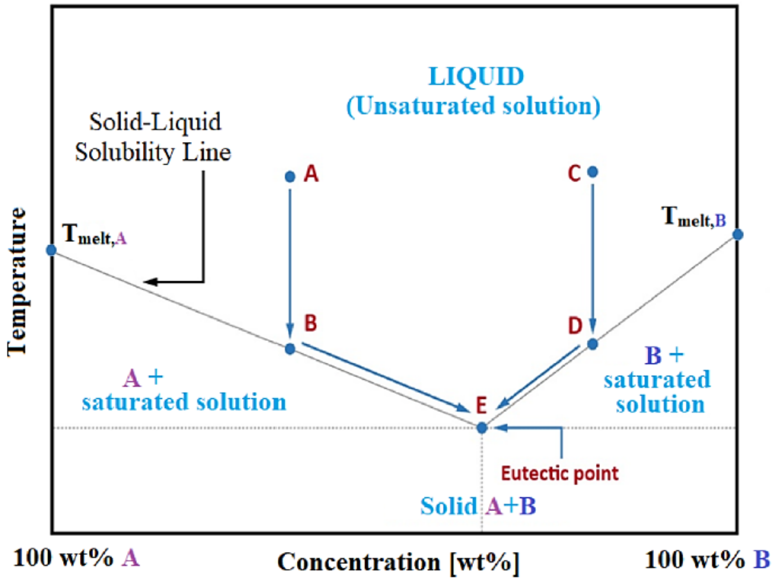
از آن‌جایی که تفاوت‌های میان مخلوط‌های سنتی یوتکتیک و همتایان "عمیق" آن‌ها اغلب به‌طور مبهم تعریف می‌شود ایجاد یک تعریف کاربردی از آنچه یک سیستم یوتکتیک را تشکیل می‌دهد سودمند است. مخلوط یوتکتیک، یک " مخلوط هم‌دما، تقریباً برگشت‌پذیر، بدون واکنش بین اجزای مختلف در طول خنک شدن یک سیستم مایع، که منجر به کاهش نقطه انجماد یا ذوب سیستم نسبت به دمای انجماد یا ذوب ترکیبات خالص می‌شود" تعریف می‌شود [۷].

برای سادگی، هرترکیبی که در این‌جا به آن اشاره می‌شود، یک مخلوط دوتایی فرض می‌شود، اما مشابه این مواردی که به آن‌ها اشاره می‌شود برای سیستم‌های پیچیده‌تر نیز اعمال می‌شود. یکی از ویژگی‌های اصلی موردتوجه در یک سیستم یوتکتیک فرورفتگی نقطه ذوب است. "نقطه یوتکتیک" یک مخلوط دو جزئی (نقطه E در شکل ۲) نشان‌دهنده ترکیب یوتکتیک با حداقل دمای ذوب است. دمای ذوب در این ترکیب مشابه نقطه سه‌گانه است و نقطه‌ای را نشان می‌دهد که در آن هر سه فاز سیستم جامد-مایع (شامل مایع مذاب دوجزئی و دو فاز جامد متمایز) در حالت تعادل قرار دارند. وقتی کاهش دما به اندازه کافی تدریجی باشد، بخش‌هایی از مخلوط مایع در ترکیبی مثل نقطه C در شکل ۲ شروع به جداشدن از محلول در خط مایع (نقطه D در ناحیه (B + محلول اشباع)) می‌کند. در دماهایی زیر خط مایع مربوط به نقطه C، قانون اهرم می‌تواند برای تعیین ترکیب مایع استفاده شود (ترکیب مایع از فاصله بین نقطه موردنظر تا خط مایع نزدیک نقطه یوتکتیک محاسبه می‌شود). با نزدیک شدن دما به نقطه یوتکتیک، هر ترکیبی از مایع باقیمانده به نزدیکی ترکیب یوتکتیک خواهد رسید. با این فرایند، "آخرین قطرات" از مایع نیز (بدون توجه به آرایش اولیه) یوتکتیک خواهند بود. در زیرنقطه یوتکتیک تمام فاز جامد شامل A جامد + B جامد است. از آن‌جایی که این فاز جامد می‌تواند از طیف گسترده‌ای از میکروساختارهای متشکل از نواحی گسسته دو ماده تشکیل شود، آلیاژهای یوتکتیک می‌توانند خواص مکانیکی بسیار مطلوبی را از خود نشان دهند. باید توجه داشت که چون علاقه اولیه به حلال‌های یوتکتیک عمیق به خواص مایع آن‌ها مربوط می‌شد، امروزه تحقیقات در مورد خواص آن‌ها در فاز جامد تا حدود زیادی کمرنگ و حذف شده‌است.

در مورد حلال‌های یوتکتیک "عمیق"، فرض براین است که پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده میان دهنده و گیرنده، منجر به برهمکنش ضعیف‌تر آنیون/کاتیون می‌شود و در نتیجه میزان "کاهش دمای ذوب" در آن‌ها نسبت به مخلوط‌های یوتکتیک بیشتر است. این انحراف از اصطلاحاً "حالت ایده‌آل" باعث ایجاد این محیط‌های مایع غیرمنتظره خواهد شد.

رفتار فاز یک حلال یوتکتیک عمیق به‌آسانی با مدل‌های ترمودینامیکی به صورت تجربی ترسیم می‌شود. این احتمالاً به این دلیل است که هیچ مدل موجودی به صراحت، برهمکش پیچیده بین الف) پیوند هیدروژنی بین دهنده‌ها و گیرنده‌ها، ب) جاذبه‌های یونی بین بخش‌های آنیونی/کاتیونی و ج) تأثیرات فضایی ناشی از هندسه‌های مولکولی کل را در نظر نمی‌گیرد. فقدان یک مدل دقیق برای پیش بینی این رفتار، ناشی از عدم درک اساسی از مکانیسم‌های اساسی تشکیل محلول یوتکتیک عمیق است. امروزه تمایل به درک و توصیف کامل این سیستم‌ها –به‌منظور استفاده بهینه از پتانسیل عظیم کاربردی آن‌ها _ هدایتگر تحقیقات در این زمینه است [۸–۱۲].

شکل ۲ یک نمودار فاز اولیه دوتایی برای مخلوط یوتکتیک حاوی دو ماده A و B را نشان می‌دهد. امتزاج این دو ماده تمایلات تبلور طبیعی اجزای دیگر را خنثی می‌کنند و مخلوط‌های حاصل این فرورفتگی قابل مشاهده در نقطه ذوب را تجربه می‌کنند. همان‌طور که شرح داده‌شد، حلال‌های یوتکتیک عمیق از همین روند کلی پیروی می‌کنند اما فرورفتگی‌های عمیق غیرمنتظره‌ای را تجربه می‌کنند [۸].



شکل ۲- نمودار فاز یک مخلوط یوتکتیک حاوی دو ماده A و B [۸].

۳-طبقه‌بندی سیستم‌های حلال یوتکتیک عمیق

این حلال‌ها بسته به نوع اجزای مورداستفاده معمولاً به چهار گروه طبقه‌بندی می‌شوند:

نوع I : نمک‌های فلزی هالید غیرهیدراته (MCl_x, M = Zn, Sn, Fe) مثل $ZnCl_2$ [۱۳].

نوع II : نمک‌های فلزی هالید هیدراته (MCl_xyH_2O) مثل $CrCl_3.6H_2O$ [۱۴].

نوع III : دهندگان پیوند هیدروژنی رایج مثل الکل‌ها، آمین‌ها و اسیدهای کربوکسیلیک [۱۵].

نوع IV : دهندگان پیوند هیدروژنی [۱۶].

سه نوع اول با نمک‌های آلی مثل کولین کلراید، و گروه آخر با نمک‌های فلزی مثل $ZnCl_2$ ترکیب می‌شوند [۱۷]. به‌علت ارزان قیمت و زیست تجزیه بودن کولین کلراید، معمولاً از این ماده به‌عنوان گیرنده پیوند هیدروژنی در سنتز بیشترحلال-های یوتکتیک عمیق استفاده می‌شود. طیف گسترده‌ای از آمین‌ها، آمیدها، الکل‌ها و مشتقات کربوکسیلیک اسید موجود (به خصوص آن‌هایی که از منابع طبیعی به‌دست می‌آیند) به‌عنوان دهنده پیوند هیدروژنی، پتانسیل زیادی برای تشکیل حلال‌های یوتکتیک عمیق با ویژگی‌های مناسب را دارند[۱۶].

۴-خصوصیات فیزیکی و شیمیایی سیستم‌های حلال یوتکتیک عمیق

خواص فیزیکی و شیمیایی سیستم‌های حلال یوتکتیک عمیق را به‌آسانی، بسته به ۱) روش تهیه، ۲) ماهیت و ۳) خلوص اجزای تشکیل‌دهنده می‌توان تغییر داد. مثلاً با تغییر در ترکیب شیمیایی گونه‌های مختلف دهنده و گیرنده پیوند هیدروژنی، اندازه مولکولی گونه‌های مخلوط، نسبت‌های مولی گونه‌های مخلوط، محتوای آب (در صورت وجود) و دما، می-توان خواص فیزیکی و شیمیایی جالبی را در این حلال‌ها موجب شد. این موضوع، نشان‌دهنده ترکیب قابل تنظیم و انعطاف‌پذیر حلال‌های یوتکتیک عمیق است.

حلال‌های یوتکتیک عمیق تا حد زیادی غیرسمی هستند. اما در برخی از آن‌ها، اجزای منفرد ایمن هستند، اما خود حلال یوتکتیک عمیق نسبت به محلول آبی اجزا، سمیت سلولی

نشان‌داده‌است. پایداری حرارتی حلال‌های یوتکتیک عمیق معمولاً بیش از تک تک اجزای آن‌هاست و با آنالیزهای ترموگراویمتری[11] ارزیابی می‌شود [۱۶].

از دیگر خواص فیزیکی و شیمیایی مربوط به حلال‌های یوتکتیک عمیق می‌توان به فشاربخار، غیرقابل اشتعال بودن، ویسکوزیته، رسانایی یونی، پنجره پایداری الکتروشیمیایی و حلالیت اشاره کرد [۱۸]. در ادامه به بررسی این موارد پرداخته می‌شود.

۴-۱-فشاربخار و غیرقابل اشتعال بودن

حلال‌های یوتکتیک عمیق در مقایسه با حلال‌های آلی سنتی، فشار بخار پایینی دارند، پس آلودگی جوی ندارند و خطرات ناشی از آن مثل اشتعال‌پذیری بخار را کاهش می‌دهند. این مزایا به‌اضافه فراریت ناچیز حلال‌های یوتکتیک عمیق، آن‌ها را به یک حلال ایده‌آل و همچنین یک الکترولیت ایمن در دماهای بالا تبدیل کرده‌است. فشاربخار پایین در مورد سنتز مواد نیز پارامتر مفیدی می‌باشد. زیرا آماده‌سازی می‌تواند در فشار محیط انجام بشود و نگرانی‌های ایمنی مربوط به فشار بالای حلال نیز از بین می‌رود. تا الان، تعداد کمی از مقالات به اندازه‌گیری تجربی و بررسی فشاربخار حلال‌های یوتکتیک عمیق پرداخته‌اند [۱۸].

بویست[12] و همکارانش [۱۹] در سال ۲۰۱۳، در دمای ۳۱۳ کلوین برای یک حلال یوتکتیک عمیق متشکل از لیتیوم بیس (تری‌فلوئورومتان سولفونیل) ایمید[13] و ان-متیل‌استامید[14]، با نسبت مولی ۱:۴ (که به عنوان الکترولیت مناسب بود) فشاربخار ۲۰ pa را به‌دست‌آوردند. این مقدار، بسیار کمتر از فشاربخار آب در همان دما و فشاربخار استونیتریل بود. اما با این‌حال، این فشاربخار بسیار بالاتر از فشاربخار برخی از گروه‌های مایعات یونی بود.

راویولا[15] و همکارانش [۲۰] در سال ۲۰۱۹، گروهی از مایعات را به ترتیب فشار رتبه‌بندی کردند. آن‌ها چند حلال یوتکتیک عمیق بر پایه کولین کلراید، مانند رلین[16] (مخلوط ۱:۲ اوره و کولین کلراید)، اتالین[17] (مخلوط ۱:۲ اتیلن گلیکول و کولین کلراید) و گلایسلین[18] (مخلوط ۱:۲ گلیسرول و کولین کلراید) را با پلی‌اتیلن‌ها و گروهی از مایعات یونی مقایسه کردند. فشار بخار حلال‌های یوتکتیک عمیق کمتر از پلی‌اتیلن‌ها و بیشتر از مایعات یونی بود.

۴-۲-ویسکوزیته و رسانایی یونی

شبکه پیوند هیدروژنی گسترده‌ای که در طول سنتز در ساختار حلال‌های یوتکتیک عمیق تشکیل می‌شود، منجر به تحرک کمتر گونه‌های آزاد در ساختار آن‌ها می‌شود و بنابراین آن‌ها ویسکوزیته بالایی دارند.

موضوع مورد بحث دیگر، رسانایی یونی است. اگرچه حلال‌های یوتکتیک عمیق گاهی می‌توانند از مخلوطی از دهندگان پیوند هیدروژنی تشکیل شوند که در این‌صورت ماهیت غیریونی خواهند داشت [۲۱]، اما اکثر آن‌ها برپایه اجزای یونی هستند. اکثر حلال‌های یوتکتیک عمیق یونی به‌علت ویسکوزیته بالا، رسانایی یونی کمی دارند. دما نیز روی ویسکوزیته و رسانایی یونی تأثیر قابل‌توجهی دارد. در دماهای بالا، ویسکوزیته کاهش یافته و رسانایی یونی افزایش می‌یابد. در مورد سنتز مواد عملکردی، ویسکوزیته حلال نقش مهمی در تنظیم خواص انتقال جرم و حاکم در پیدایش نانوساختارها دارد. ویسکوزیته‌های مختلف حلال‌های یوتکتیک عمیق، رشد ساختارها با شکل‌های مختلف را هدایت می‌کند و بر فعالیت-های کاتالیزوری آن‌ها تأثیر می‌گذارد [۱۸].

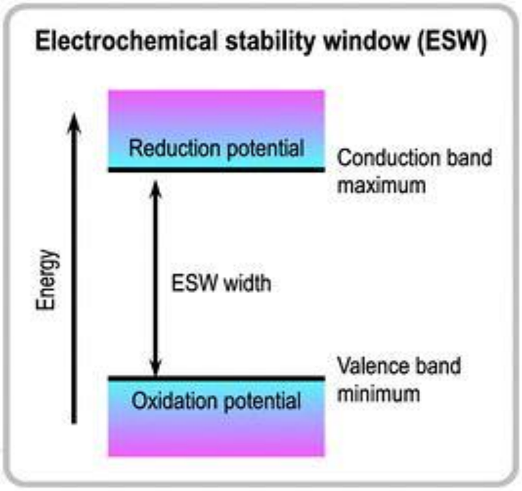
۴-۳-انحلال‌پذیری

[11] Thermogravimetric analysis = TGA
[12] Boisset
[13] Lithium bis(trifluoro-methanesulfonyl) imide = LiTFSI
[14] N-methylacetamide = NMAc
[15] Ravula
[16] Reline
[17] Ethaline
[18] Glyceline

حلال‌های یوتکتیک عمیق حلال‌های قدرتمندی هستند. بسیاری از گونه‌های یونی مثل نمک‌های فلزی در آن‌ها قابل حل هستند. آن‌ها قابلیت انحلال بسیار بهتری برای ترکیبات آلی نسبت به آب دارند که این مسئله در سنتز مواد کربنی بسیار مطلوب است. ماهیت اجزای این حلال‌ها، آن‌ها را قطبی و آب‌دوست می‌کند. پس حلال‌های قطبی مثل آب و متانول با حلال‌های یوتکتیک عمیق گزارش‌شده قابل اختلاط هستند، ولی حلال‌های غیرقطبی رایج مثل تولوئن، هگزان و دی‌اتیل اتر غیرقابل اختلاط هستند. البته حلال‌های یوتکتیک آب‌گریز [۲۲, ۲۳] هم وجود دارند اما کمتر رایج‌اند [۱۸].

۴-۴-پنجره پایداری الکتروشیمیایی[19]

پنجره پایداری الکتروشیمیایی به‌عنوان شکاف پتانسیلی بین حد کاتدی و آندی تعریف می‌شود و با ولتامتری اسکن خطی[20] اندازه‌گیری می‌شود. از امتیازات حلال‌های یوتکتیک عمیق می‌توان به پنجره پایداری الکتروشیمیایی گسترده آن‌ها اشاره کرد. معمولاً پنجره پایداری الکتروشیمیایی یک حلال یوتکیک عمیق ارتباط نزدیکی با مقدار آب و نمک دارد. محتوای آب در حلال‌های یوتکتیکی که قابلیت امتزاج با آب را دارند، روی پنجره پایداری الکتروشیمیایی و رسانایی یونی و ویسکوزیته آن‌ها تأثیر می‌گذارد. پس این موضوع در پژوهش‌های مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرد که افزایش آب تا چه حدی و به چه صورتی تأثیرگذار است [۱۸]. به‌عنوان مثال، گروه کویی[21] در سال ۲۰۱۸ در پژوهش خود الکترولیت‌های "آب-در-حلال یوتکتیک عمیق"[22] را مورد بررسی قرار دادند. یکی از نتایج پژوهش آنان این بود که افزودن مقدار کمی آب به حلال یوتکتیک ، علاوه براین که رسانایی یونی را به میزان قابل‌توجهی افزایش می‌دهد، روی پنجره پایداری الکتروشیمیایی تأثیری ندارد، چون مولکول-های آب داخل شبکه حلال به‌وسیله پیوند هیدروژنی محصور می‌شوند. اما اگر مقدار آب اضافه شده بیشتر باشد، این حلال-ها از حالت " آب- در –حلال یوتکتیک عمیق " به "محلول آبی معمولی " [23] تبدیل می‌شوند [۱۸—۲۰, ۲۴-۲۵]. شکل ۳ نمایی از پنجره پایداری الکتروشیمیایی را ارائه می‌دهد [۲۵].



شکل ۳- نمایی از پنجره پایداری الکتروشیمیایی [۲۵].

۵-آماده‌سازی سیستم‌های حلال یوتکتیک عمیق

[19] Electrochemical Stability Window = ESW
[20] Linear Scan Voltammetry = LSV
[21] Cui et al
[22] Water-in-DES
[23] Aqueous solution

از مزایای حلال‌های یوتکتیک عمیق می‌توان روش‌های تهیه آسان و مواد اولیه ارزان، معمولی و فراوان را نام برد. روش‌های زیر برای آماده‌سازی آن‌ها به‌کار می‌روند که روش اول ساده‌ترین روش است:

- هم‌زدن حرارتی: از هم‌زدن حرارتی دو و یا بیشتر ماده جامد اولیه، یک مایع همگن، شفاف و ویسکوز تشکیل می‌شود [۴, ۲۶].
- آسیاب کردن: اجزای جامد را مخلوط و آسیاب می کنند تا یک مایع شفاف تشکیل شود[۲۷].
- تبخیر کردن: تمام اجزای اولیه را در آب حل می کنند و بعد آب را از طریق تبخیر در فشار کاهش‌یافته حذف می کنند[۲۸].
- خشک کردن انجمادی: یک محلول آبی از تمام اجزای سیستم تشکیل می‌شود و به‌دنبال آن، خشک‌کردن انجمادی انجام می‌شود [۲۸].

۶-کاربردهای حلال‌های یوتکتیک عمیق

حلال‌های یوتکتیک عمیق در موارد بسیار زیادی کاربرد دارند که تعدادی از آن‌ها در ادامه ذکرشده‌اند: سنتز نانوذرات فلزی [۲۹]، فرایند تثبیت دی‌اکسید کربن [۳۰]، اصلاح و حل شدن سلولز [۳۱, ۳۲]، استخراج RNA [۳۳]، استخراج محصولات طبیعی [۳۴]، آماده‌سازی و بهبود غشاهای پلیمری [۳۵, ۳۶]، طیف گسترده‌ای از سنتزهای شیمیایی [۳۷–۴۰]، پلیمریزاسیون، الکتروشیمی و غیره [۱۶].

۷-کاربردحلال‌های یوتکتیک عمیق در ابرخازن‌ها

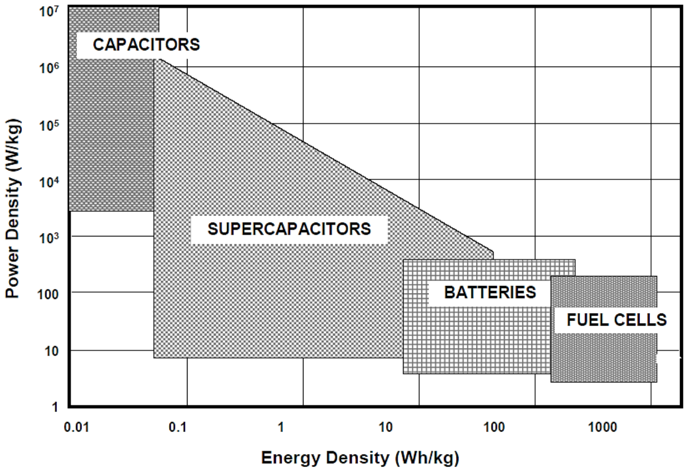
از جمله کاربرد این حلال‌هادر الکتروشیمی، می توان استفاده از آن‌ها به‌عنوان الف) الکترولیت، ب) استفاده به‌عنوان حلال در سنتز الکترود و ج) استفاده از آن‌ها برای سنتز الکترولیت‌های پلیمری ژلی (به عنوان الکترولیت حالت شبه‌جامد) را در وسایل ذخیره انرژی مانند ابرخازن‌ها و باتری‌ها نام برد.

۷-۱-ابرخازن‌ها

در سال ۱۹۵۷ گروهی از مهندسان جنرال الکتریک در حین آزمایش با دستگاه‌های مبتنی بر الکترود کربن متخلخل، متوجه اثر خازنی دو لایه الکتریکی شدند. در آن زمان، آن‌ها تصور می‌کردند که انرژی در منافذ کربن ذخیره می‌شود و ظرفیت فوق‌العاده بالایی را نشان می‌دهد. در سال ۱۹۶۶ گروهی از محققان در اوهایو، به‌طور تصادفی این اثر را در حین کار بر روی پیل‌های سوختی مشاهده کردند. سل آن‌ها از دولایه زغال چوب فعال تشکیل شده بود که توسط یک عایق متخلخل نازک از هم جدا شده‌بودند. در سال ۱۹۷۷ سرانجام اصطلاح ابرخازن بیان شد و کاربرد آن برای تأمین نیروی پشتیبان برای حفظ حافظه کامپیوتر مورد استفاده قرار گرفت. [۴۱].

خازن‌های معمولی، انرژی را با حرکت الکترون از یک الکترود به الکترود دیگر ذخیره می‌کنند. آن‌ها به‌دلیل جمع‌شدن بارهای الکتریکی روی صفحات، انرژی الکتریکی را به صورت میدان الکترواستاتیکی در خود ذخیره می‌کنند و در صورت نیاز در اختیار مدارالکتریکی قرار می‌دهند [۲]. اگر اختلاف پتانسیل بین صفحات خازن (ΔV) زیاد شوند، بار خازن (Q) نیز به همان نسبت زیاد می‌شود. به عبارتی نسبت بار به اختلاف پتانسیل همواره مقدار ثابتی است که به این نسبت ثابت، ظرفیت خازن (C) می‌گویند. چگالی انرژی به مقدار انرژی ذخیره شده در واحد حجم یا جرم گفته می‌شود. هرچه در حجم یا جرم یکسان چگالی انرژی بالاتر باشد سیستم ذخیره‌ساز قادر است که در مدت زمان طولانی‌تری نیاز مصرف‌کننده را تأمین نماید. نسبت انرژی به (Δt) در یک سیستم توان نامیده می‌شود و Δt بیانگر زمانی است که انرژی از سیستم خارج می‌شود. اگر سیستم در زمان کمتری انرژی مشخصی را تحویل دهد، توان آن بیشتر است. چگالی توان نیز به میزان توان در واحد حجم یا جرم گفته می‌شود [۴۲]. اگرچه ابرخازن‌ها و خازن‌های الکترولیتی توسط معادلات یکسانی اداره می‌شوند، ولی ابرخازن‌ها می‌توانند به‌دلیل نازک‌تر بودن دی‌الکتریک و سطح بیشتر الکترودها، به ظرفیت بالاتری دست یابند، بنابراین چگالی توان آن‌ها بیشتر از باتری و چگالی انرژی آن‌ها بیشتر از خازن می‌شود [۲].

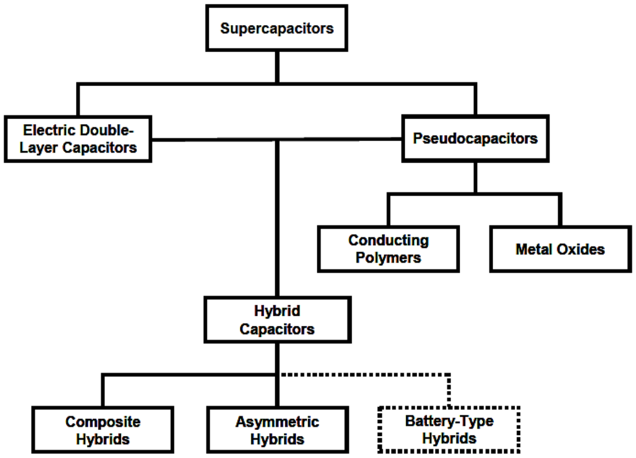
شکل ۴ نمونه‌ای از نمودار راگون[24] را ارائه می‌دهد که نشان‌دهنده عملکرد دستگاه‌های مختلف ذخیره انرژی است. ابرخازن فضای بین باتری‌ها و خازن‌ها را اشغال می‌کند و این یک مزیت منحصر به‌فرد برای آن‌هاست که آن‌ها را برای کاربردهایی که نیاز به‌توان زیاد در زمان کوتاه دارند ضروری می‌کند [۴۲].



شکل ۴- نمایی از نمودار راگون دستگاه‌های ذخیره انرژی [۴۲].

ابرخازن‌ها از سه قسمت تشکیل شده‌اند: مواد الکترود، الکترولیت و غشای جداکننده. آن‌ها گاهاً از یک ماده دی الکتریک برای جداکردن دو الکترود مبتنی بر کربن استفاده می‌کنند که نه‌تنها به‌عنوان یک عایق عمل می‌کند بلکه دارای خواص الکتریکی است که بر عملکرد ابرخازن تأثیر می‌گذارد. [۲].

ابرخازن‌هارا می‌توان بر اساس مکانیسم ذخیره بار تقسیم بندی کردکه در شکل ۵ نشان‌داده‌شده‌است [۴۲]:



شکل ۵ - طبقه‌بندی ابرخازن‌ها [۴].

[24]Ragone plot

۷-۱-۱-خازن‌های دولایه الکتریکی[۲۵]

این ابرخازن‌ها بر اساس اصل جداسازی بارهای الکترونیکی و یونی در سطح مشترک بین الکترود و الکترولیت رفتار می‌کنند. در این فرایند غیرفارادیک، بارها به‌وسیله فرایند فیزیکی بر روی سطح، توزیع می‌شوند. در خازن‌های دولایه الکتریکی نیز مشابه خازن‌ها هیچ انتقال باری وجود ندارد و در عوض، بارها به‌صورت الکترواستاتیک ذخیره می‌شوند. زمانی که در پایانه‌ها یک پتانسیل اعمال می‌شود، در الکترولیت یک میدان الکتریکی ایجاد می‌شود و به این دلیل، الکترولیت قطبی می‌شود. این، باعث می‌شود، یون‌ها از طریق دی‌الکتریک به الکترودهای متخلخل با بارهای مخالف نفوذ کنند. بنابراین، لایه دوگانه الکتریکی در هر الکترود تشکیل می‌شود، و در نتیجه فاصله بین الکترودها کاهش می‌یابد و مساحت سطح الکترود افزایش می‌یابد. چون هیچ واکنش فارادیکی رخ نمی‌دهد، ذخیره انرژی در آن‌ها بسیار برگشت‌پذیر است که این به‌نوبه خود باعث می‌شود پایداری چرخه‌ای بالایی داشته باشند [۴۲].

۷-۱-۲-شبه‌خازن‌ها[۲۶]

در شبه‌خازن‌ها تحت تأثیر واکنش‌های فارادیک سریعی که روی الکترود رخ می‌دهد، بارها بین الکترود و الکترولیت منتقل می‌شوند. این از طریق جذب الکتریکی، واکنش‌های اکسایش-کاهش (ردوکس) و... اتفاق می‌افتد. این واکنش‌های فارادیک باعث می‌شود شبه‌خازن‌ها ظرفیت‌ها و دانسیته انرژی‌های بیشتری از خازن‌های دولایه الکتریکی داشته باشند [۴۲].

۷-۱-۳-ابرخازن‌های هیبریدی[۲۷]

در این ابرخازن‌ها ترکیبی از هر دو حالت گفته‌شده در بالا اتفاق می‌افتد. در واقع در این نوع از ابرخازن‌ها تلاش شده‌است تا از مزایای شبه‌خازن‌ها و خازن‌های دولایه الکتریکی استفاده شود و معایب آن‌ها به حداقل رسانده شود. بنابراین بدون اینکه از پایداری چرخه‌ای آن‌ها کاسته شود، ظرفیت و دانسیته انرژی افزایش می‌یابد. محققان روی سه نوع مختلف از ابرخازن‌های هیبریدی (که با پیکربندی الکترود از یکدیگر تشخیص داده می‌شوند) تمرکز بیشتری دارند: ابرخازن کامپوزیتی، ابرخازن‌های نامتقارن[۲۸] و ابرخازن‌های باتری مانند[۲۹] [۴۲].

۷-۱-۳-۱-ابرخازن‌های کامپوزیتی

در این ابرخازن‌ها برای سنتز الکترود از مواد مبتنی بر کربن به همراه پلیمرهای رسانا و یا مواد مبتنی بر کربن به همراه اکسیدفلزات استفاده می‌شود و هر دوی مکانیسم‌های ذخیره انرژی شیمیایی و فیزیکی در یک الکترود وجود دارند. مواد مبتنی بر کربن، ایجاد دولایه ای بار را تسهیل می‌کنند و مساحت سطح بالایی را ایجاد می‌کنند. این موضوع برخورد بین مواد شبه‌خازنی رسوب کرده و الکترولیت را افزایش می‌دهد که در نتیجه، باعث افزایش ظرفیت می‌شود. الکترودهای کامپوزیتی از نانولوله‌های کربن و پلی‌پیرول (که یک پلیمر رساناست) نیز ساخته‌می شوند. [۴۲].

۷-۱-۳-۲-ابرخازن‌های نامتقارن

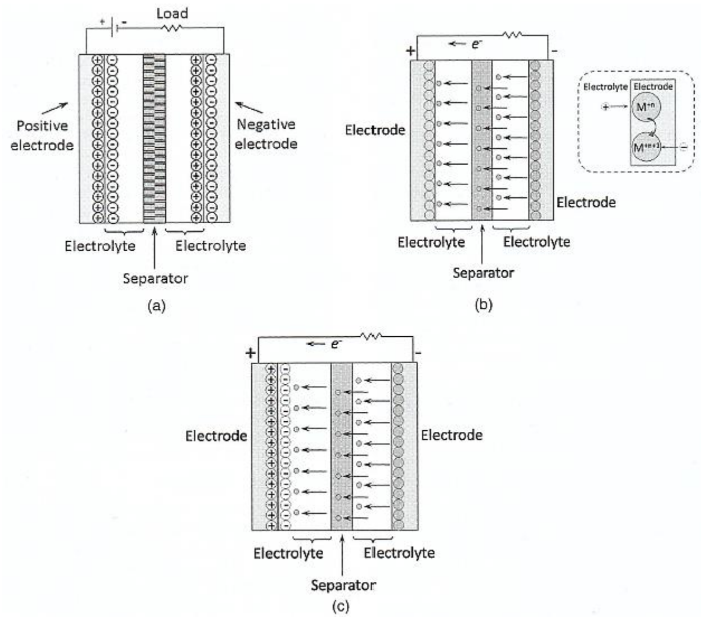
این ابرخازن‌ها فرایندهای فارادیک و غیرفاراردیک را با استفاده از یک الکترود دولایه الکتریکی و یک الکترود شبه‌خازنی در کنارهم، ترکیب می کنند. به‌ویژه، جفت کردن یک الکترود آند کربن‌فعال به همراه یک الکترود کاتد پلیمر رسانا در کنار هم توجه زیادی را به‌دنبال داشته‌است [۴۲].

۷-۱-۳-۳-ابرخازن‌های باتری مانند

در این ابرخازن‌ها دو نوع الکترود مختلف (یک الکترود ابرخازنی با یک الکترود باتری) با یکدیگر جفت خواهند شد. این پیکربندی ویژه، در واقع بازتابی از تقاضای نیاز به ابرخازن‌های با انرژی بالاتر و باتری‌های با توان و عمر چرخه‌ای و زمان دشارژ بالاتر است. تمرکز محققان روی هیدروکسید نیکل، دی‌اکسید سرب و تیتانات لیتیم LTO ($Li_4Ti_5O_{12}$) روی یک الکترود و کربن فعال به‌عنوان الکترود دوم است. این نوع از ابرخازن می‌تواند به‌عنوان پلی بین ابرخازن‌ها و باتری‌ها

[25] Electrical double layer capacitors = EDLCs
[26] Pseudocapacitors
[27] Hybrid
[28] Asymmetric
[29] Battery-Type

باشد و نیازمند به تحقیقات بیشتر است [۴۲]. شکل ۶ نشان دهنده سه گروه ابرخازن‌هاست [۴۳].



شکل ۶ – a) ابرخازن دولایه الکتریکی، b) شبه خازن و c) هیبریدی [۴۳].

۲-۷-هیدروژل‌ها و ابرخازن‌های بر پایه هیدروژل

برای ساخت الکترود و الکترولیت ابرخازن، از مواد مختلفی استفاده می‌شود که به برخی از آن‌ها اشاره شد و از جمله آن‌ها می‌توان به انواع هیدروژل‌ها اشاره کرد.

هیدروژل‌ها شبکه های سه‌بعدی پلیمری با اتصالات عرضی هستند که حاوی گروه‌های آب‌دوست در زنجیره‌های اصلی یا جانبی خود می‌باشند. این ترکیبات قادرند بدون انحلال و با حفظ ساختار شبکه‌ای خود، مقدار زیادی آب را جذب کرده و در خود نگهداری کنند [۱]. شبکه پلیمری هیدروژل‌ها از پیوندهای عرضی هوموپلیمرها یا کوپلیمرها بوسیله برهمکنش‌های فیزیکی یا شیمیایی تشکیل می‌شود. از برهمکنش‌های فیزیکی می‌توان به برهمکنش‌های میان بارها، پیوندهای هیدروژنی و برهمکنش‌های آبگریز اشاره کرد. برهمکنش‌های شیمیایی نیز شامل واکنش‌های شیمیایی بین گروه‌های حیاتی، پلیمریزاسیون رادیکالی، تابش با انرژی زیاد و ... هستند. توجه روزافزون به هیدروژل‌های فیزیکی به دلیل راحتی نسبی فرایند سنتز و نبود شبکه‌ساز در سنتز آن‌هاست، در حالیکه انواع شیمیایی آن‌ها به دلیل استحکام مکانیکی خوب، مورد توجه هستند. قابلیت جذب آب هیدروژل‌ها و مقاومت آن‌ها در برابر انحلال، به دلایل زیادی از جمله وجود عواملی چون وجود گروه‌های آب‌دوست مثل گروه‌های هیدروکسیلی (–OH)، کربوکسیلی (-COOH)، آمیدی ($CONH_2$)، سولفونی ($-SO_3H$) و آمینی (NH_2) در زنجیره‌های پلیمری، درجه پیوند عرضی، برهمکنش‌های فیزیکی پلیمر-آب و پلیمر-پلیمر، دما، pH و قدرت یونی ناشی می‌شود [۴۴, ۴۵].

تقریباً می‌توان از تمام پلیمرهای محلول در آب می‌توان برای ساخت هیدروژل‌هایی استفاده کرد که در اشکال مختلف مثل میکرودرات، پوشش‌ها، قطعه‌ها[۳۰] ، لایه‌ها[۳۱] و نانوذرات ساخته می‌شوند [۴۴, ۴۵].

به دلیل تطبیق‌پذیری هیدروژل‌ها در زمینه‌های مختلف، کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلف مثل الکتروشیمی، ابرخازن‌ها، الکترونیک، دارورسانی، نانودارو، کاتالیز، حسگرهای زیستی، اصلاح محیطی و ... محبوبیت زیادی پیدا

[30] slab

[31] Film

کرده‌است. از جمله معایب آن‌ها شکنندگی آن‌هاست که کاربرد آن‌ها را در دستگاه‌های انرژی انعطاف‌پذیر و کشسان محدود می‌کند. هیدروژل‌ها گروه‌های امیدبخش، جدید و کاربردی برای تبدیل انرژی و ذخیره انرژی هستند. کاربردهای بالقوه هیدروژل‌ها به‌دلیل مساحت سطح ویژه بزرگ‌تر، میکرو ساختار متخلخل، خواص شیمیایی/فیزیکی متغیر و مسیرهای کوتاه برای انتقال جرم/بار و .... است [۴۴, ۴۵]. همان‌طور که در بخش قبل گفته شد، آن‌ها می‌توانند به عنوان الکترود در ساخت ابرخازن به‌کار گرفته شوند. علاوه‌براین، می‌توان از هیدروژل‌ها در ساخت الکترولیت حالت شبه‌جامد برای ابرخازن‌ها نیز استفاده کرد. سه گروه از مهمترین هیدروژل‌های مورداستفاده در ابرخازن‌ها عبارتنداز: هیدروژل‌های مبتنی بر گرافن، پلی‌آنیلین و پلی‌پیرول [۱].

هیدروژل‌های بر پایه گرافن، به خاطر ساختار متخلخل سه‌بعدی متصل به‌هم خود-مونتاژ خود، که منجر به مسیرهای انتقال یون سریع، رسانایی الکتریکی عالی، استحکام مکانیکی بالاترو مساحت سطح ویژه بسیار قابل دسترس، در مقایسه با هیدروژل‌های معمولی می‌شوند، کاندیداهای پرامیدی برای کاربردهای دستگاه‌های ذخیره و تبدیل انرژی هستند. با این-حال به‌علت جاذبه واندروالس بین صفحه‌ای، صفحات گرافن به‌راحتی جمع می‌شوند و روی هم قرارمی‌گیرند و این باعث می‌شود مساحت سطح ویژه کاهش یابد و نفوذ یون الکترولیت محدود شود و این به‌نوبه خود بر قابلیت دستگاه‌های ذخیره انرژی تأثیر می‌گذارد. برای غلبه بر این مشکلات، گروه‌های تحقیقاتی مختلف از استراتژی‌های زیادی مثل اتصال عرضی خود به‌خودی، ساخت نانوذرات اکسیدفلز/فلز، سنتز هیدروژل‌ها به صورت فوق‌مولکولی، نقاط کوانتومی گرافن[۳۲] و... استفاده کرده‌اند [۱].

پلی‌آنیلین که یک پلیمر رسانای معمولی است، به‌دلیل هزینه پایین، روش‌های ساده سنتز از مواد خام فراوان موجود، پایداری محیطی و رسانایی بالا توجه زیادی را به‌خود جلب کرده‌است. زمانی‌که از پلی‌آنیلین در دستگاه‌های ذخیره انرژی استفاده شد، پایداری چرخه‌ای نسبتاً ضعیف و سرعت پایین نشان‌داده‌شد. این موضوع در نتیجه واکنش انتقال بار کند بودکه در پلی‌آنیلین در نتیجه تخریب مکانیکی ناشی از انقباض و تورم زنجیره پلیمری مزدوج شده در طول زنجیره شارژ/دشارژ ایجاد شد. برای غلبه بر این معایب پلی‌آنیلین، هیدروژل‌های پلی‌آنیلین تهیه و مورد مطالعه قرارگرفتند. آن‌ها به‌خاطر مساحت ویژه افزایش یافته خود، چارچوب رسانای پیوسته، ساختار متخلخل سه‌بعدی و انتقال سریع بارها و یون‌ها، عمدتاً کاندیداهای امیدوارکننده‌ای بودند [۱].

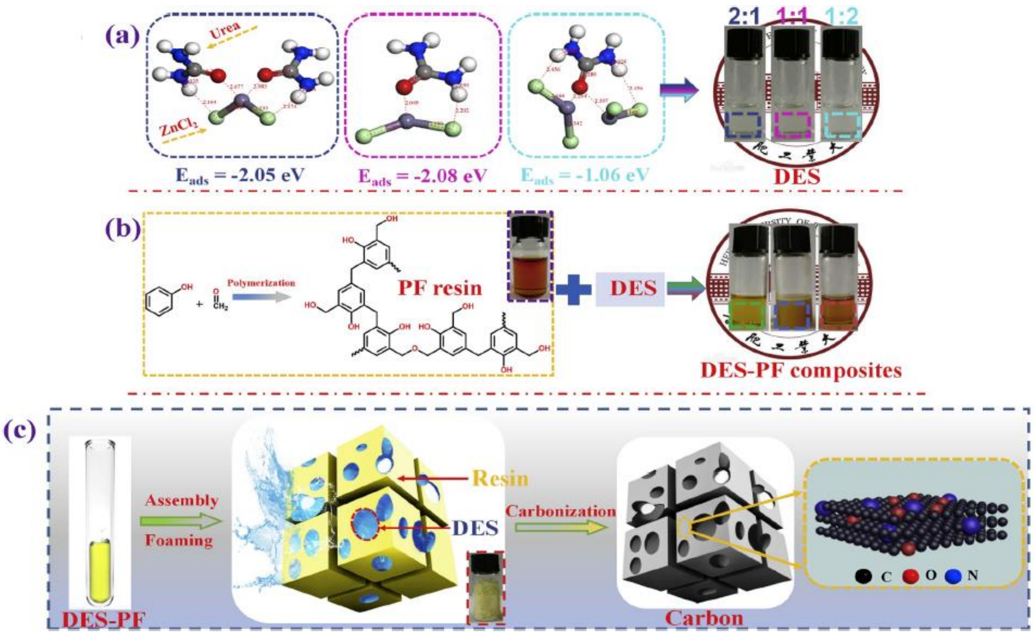
پلی‌پیرول به‌علت مساحت سطح ویژه بالا، رسانایی الکتریکی خوب، هزینه کم، سازگاری با محیط زیست و آسان بودن سنتز توجه زیادی در ذخیره انرژی به‌خود جلب کرده‌است. اما محدودیت‌هایی مثل تنش مکانیکی ایجاد شده به‌علت تبادل یونی مکرر و انتقال جرم محدود برای لایه‌های پلیمری ضخیم، عملکرد الکتروشیمیایی دستگاه‌های ذخیره انرژی مبتنی بر پلی‌پیرول را مختل کرده‌است [۱].

۷-۳-حلال‌های یوتکتیک عمیق به‌عنوان محیطی برای سنتز مواد الکترود

حلال‌های یوتکتیک عمیق می‌توانند به عنوان حلال در سنتز الکترود ابرخازن به‌کار روند. در سال ۲۰۱۹ ژانگ[۳۳] و همکارانش [۴۶] یک الکترود مبتنی بر کربن حاوی نانوتخلخل را با استفاده از یک حلال یوتکتیک عمیق (حاوی کلرید روی و اوره) به همراه رزین فنول-فرمالدهید[۳۴] سنتز کردند. با توجه این واقعیت که قابلیت‌های الکتروشیمیایی رزین فنول-فرمالدهید عالی نیست، آن‌ها از DES برای اصلاح و بهبود عملکرد رزین استفاده کردند. همان‌طور که در شکل ۷a نشان داده شده‌است، آن‌ها در پژوهش خود از محاسبات DFT برای تعیین نسبت مولی بهینه برای حلال یوتکتیک عمیق استفاده کردند. با توجه به این‌که هر چه مقدار انرژی جذب منفی‌تر باشد ساختار پایدارتر است، نسبت مولی بهینه برای کلرید روی و اوره ۱:۱ به‌دست‌آمد که در این نسبت مولی میزان

[32] Graphene quantum dots = GQD
[33] zhong
[34] Phenol-formaldehyde resin

انرژی جذب ۲/۰۸- الکترون ولت به‌دست آمد. شکل ۷b فرایند سنتز رزین را نشان می‌دهد که در آن یک گروه عاملی حاوی اکسیژن به‌دست می‌آید. در مرحله بعد DES بی‌رنگ با رزین قرمز رنگ با نسبت‌های جرمی مختلف با هم مخلوط شدند. شکل ۷c تهیه مواد کربنی از پیش‌سازها را نشان می‌دهد. پس از خشک کردن DES و رزین یک پیش‌ماده زردرنگ به‌دست می‌آید. پس از مونتاژ کامل و فوم‌شدن DES و رزین، پیش‌ماده حاصل برای به‌دست‌آوردن مواد کربنی حاوی عناصر کربن و نیتروژن و اکسیژن کربنیزه شد. سپس این گروه برای بررسی بیشتر از یک الکترولیت مبتنی بر مایع یونی (۱-اتیل ۳-متیل ایمیدازولیوم تترافلوئوروبورات[35]) به همراه استونیتریل استفاده کردند. استفاده از ابرخازن سنتزی منجر به چگالی انرژی ۴۰/۳۳ $Whkg^{-1}$ در پنجره پتانسیل ۳ ولت شد [۴۶].



شکل ۷- نمای شماتیکی از a) سنتز DES، b) کامپوزیت رزین + DES و c) مواد کربنی [۴۶].

۷-۴-حلال یوتکتیک عمیق به‌عنوان الکترولیت مایع در ابرخازن‌ها

الکترولیت یک بخش جدایی‌ناپذیردر ابرخازن است و نقش اساسی در تعیین عملکرد ذخیره انرژی در آن دارد. به‌طور کلی تحقیقات بیشتر روی مواد الکترود بوده‌است و به‌میزان کمتری روی الکترولیت‌ها بررسی انجام شده‌است.

به‌طور کلی علاوه بر حلال‌های یوتکتیک عمیق، سه گروه زیر بیشتر به‌عنوان الکترولیت‌های مایع مورداستفاده در ابرخازن‌ها به‌کارمی‌روند: الکترولیت‌های آبی، الکترولیت‌های آلی و مایعات یونی [۴۷].

۷-۴-۱- الکترولیت‌های آبی

الکترولیت‌های آبی شامل محلول‌های اسیدی (مثل H_2SO_4)، محلول‌های قلیایی (مانند KOH) و محلول‌های خنثی (مانند KCl ، Na_2SO_4 و ...) هستند. از مزایای این الکترولیت‌ها می‌توان رسانایی خوب و عدم نیاز به خشک کردن و خالص سازی حلال را نام برد. آن‌ها نسبت به الکترولیت‌های آلی قیمت پایین‌تری دارند. از معایب آن‌ها محدوده پتانسیل کاری باریک (که معمولاً بیش از ۱/۲ ولت نیست)، پایداری ضعیف و ناحیه دمای عملیاتی کوچک را نام برد [۴۷].

[35] 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

۷-۴-۲- الکترولیت‌های آلی

الکترولیت‌های آلی اغلب شامل کربنات پروپیلن[۳۶]، استونیتریل، کربوکسیلیک اسیدها ($-COOH$)، ترکیبات با گروه‌های عاملی ($-SO_2OH$) و الکل‌ها ($-OH$) هستند. آن‌ها دارای محدوده پتانسیل بالایی هستند و مقاومت ویژه بیشتری در مقایسه با الکترولیت‌های آبی دارند، در نتیجه نسبت به آن‌ها چگالی توان بالاتری خواهند داشت. از معایب آن‌ها می‌توان سمیت بیشتر، فرار بودن و محدوده دمای عملیاتی بیشتر را نام برد [۴۷].

۷-۴-۳- مایعات یونی[۳۷]

مایعات یونی دسته‌ای از ترکیبات یونی هستند که با وجود اینکه جامد نیستند و به‌شکل آب و نمک هستند ، شبکه‌ای از یون‌ها را تشکیل می‌دهند. به‌عبارت دیگر، مایعات یونی نمک‌هایی هستندکه در دمای اتاق و اغلب زیر $^{\circ}C$ ۱۰۰ مایع هستند و با افزایش دما حالت خود را حفظ می‌کنند. در برخی منابع، مایعات یونی را با عناوینی چون مایعات یونی غیرآبی و نمک مذاب نیز می‌شناسند. به‌همین دلیل به آن‌ها نمک‌های ارگانیک مایع نیز می‌گویند که عمدتاً شامل یک بخش کاتیون آلی و یک بخش آنیون معدنی یا آلی هستند. این ترکیبات توانایی برقراری برهمکنش‌هایی از جنس الکتروستاتیکی دوقطبی-دوقطبی و پیوند هیدروژنی را دارند. مایعات یونی عموماً در دمای ۱۸۰ تا ۶۰۰ کلوین مایع و بسیار پایدار هستند. فشاربخار آن‌ها نزدیک به صفر است، پس بخار نمی‌شوند. برخی از آن‌ها را تحت عنوان مایعات یونی در دمای اتاق بررسی می‌کنند که در دمای ۲۵ تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد مایع هستند [۴۸–۵۳].

اتانول آمونیوم نیترات اولین مایع یونی بود که در قرن نوزدهم با دمای ذوب ۱۲ درجه سانتی‌گراد (زیر دمای اتاق) سنتز شد. در سال ۱۹۱۴ اولین مایع یونی در دمای اتاق، به‌نام اتیل آمونیوم نیترات سنتز شد. از سال ۱۹۸۰ به بعد، از آن‌ها به‌عنوان محیط واکنش برای سنتز و همچنین به‌عنوان کاتالیزور استفاده‌گردید [۵۲, ۵۳].

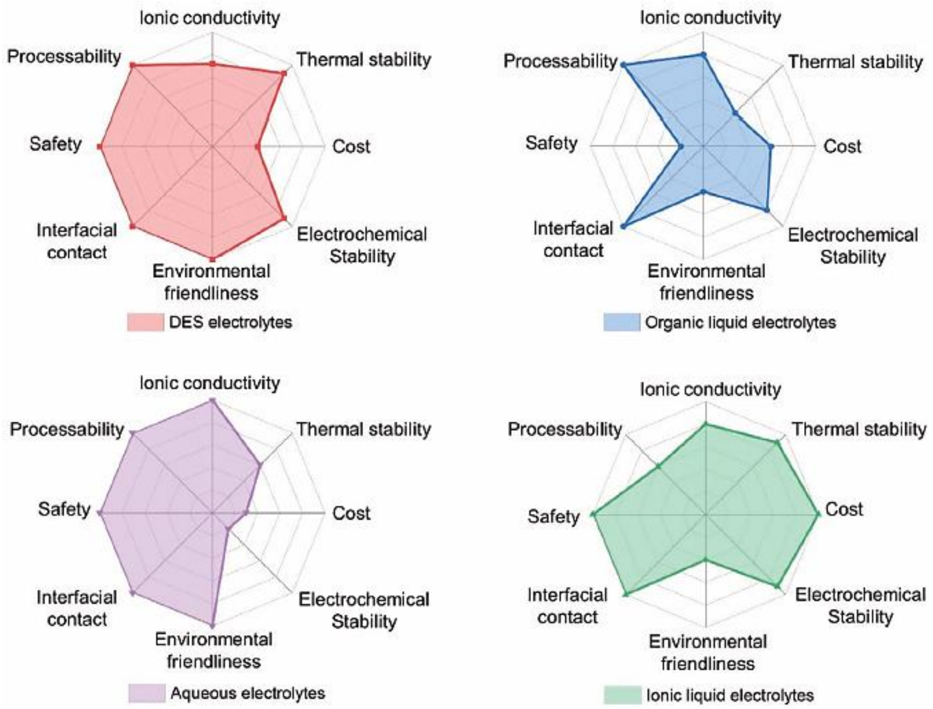
خصوصیات منحصربه‌فرد مایعات یونی مانند رسانایی الکتریکی بالا ، زمینه کاربرد آن‌ها را در بسیاری از زمینه‌های علمی فراهم کرده‌است. خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها به برهمکنش میان کاتیون و آنیون بستگی دارد. برهمکنش‌های الکتروستاتیک نیز به عوامل مختلفی مثل شعاع یون، ماهیت و طبیعت آن‌ها بستگی دارد. عوامل ساختاری مانند تقارن یون، قطبیت، شاخه‌های استخلافی آلکیلی، ساختارهای شاخه‌ای یا حلقوی و گروه‌های عاملی نیز در ایجاد خصوصیات مایعات یونی نقش دارند [۵۴, ۵۵]. اگرچه استفاده از مایعات یونی مزایای بسیار زیادی دارد، اما مشکلات زیست‌محیطی ناشی از سمیت و زیست‌تجزیه‌پذیری ضعیف و ناخالص بودن آن‌ها یکی از موانع رشد استفاده از آن‌هاست. علاوه براین، سنتز مایعات یونی شامل چندین مرحله مصنوعی است که اغلب منجر به تولید فراورده‌های جانبی و تولید پسماند می‌شوند [۴۷].

حلال‌های یوتکتیک عمیق در بعضی از منابع به‌عنوان یک زیرگروه از مایعات یونی نامیده شده‌اند و بسیاری از ویژگی‌های خوب آن‌ها را به ارث برده‌اند، اما در مقایسه با آن‌ها مزایایی چون هزینه کمتر مواد اولیه، سمیت کمتر، تولید و آماده‌سازی ارزان‌تر و آسان‌تر را دارند و زیست تجزیه پذیرتر هستند. این حلال‌ها با وجود این‌که در خصوصیاتی با مایعات یونی مشترک‌اند اما به‌طور کلی با آن‌ها تفاوت‌هایی دارند ودر واقع دو گروه متفاوت هستند. به‌عنوان مثال، همان‌طور که اشاره شد در تهیه مایعات یونی از سنتز آنیون و کاتیون مجزا استفاده می‌شود، اما در تهیه حلال‌های یوتکتیک عمیق از مخلوط کردن اسیدهای لوئیس و برونستد استفاده می‌شود. سبز و پایدار بودن حلال‌های یوتکتیک عمیق به‌شدت به مواد اولیه آن‌ها بستگی دارد [۱۸].

شکل ۸ نمودارهای رادار[۳۸] مقایسه خواص حلال‌های یوتکتیک عمیق با الکترولیت‌های آلی، آبی و مایعات یونی را نشان می‌دهد. در این نوع نمودارها مقدار فاصله از مرکز از ۰ تا ۵ متغیر است. مقدار ۰ به‌این معناست که آن خاصیت برای

[36] Propylene carbonate = PC
[37] Ionic liquids
[38] Radar plot

الکترولیت وجود ندارد و ۵ به معنی بالاترین مقدار آن خاصیت برای الکترولیت است. همانطور که در شکل مشخص است الکترولیت‌های DES از نظر پایداری حرارتی از الکترولیت‌های آلی و آبی برتر هستند و از این نظر با مایعات یونی برابری می‌کنند. از لحاظ قیمت از مایعات یونی و الکترولیت‌های آلی بسیار ارزان‌تر هستند و از لحاظ پایداری الکتروشیمیایی از هر سه گروه برتر هستند. آن‌ها همچون الکترولیت‌های آبی نسبت به دو گروه دیگر بسیار دوستدار محیط‌زیست هستند. این گروه از لحاظ جنبه‌هایی چون برخورد بین‌سطحی، ایمنی و توانایی انجام فرایند بسیار عالی هستند و از عیوب آن‌ها می‌توان کم بودن رسانایی یونی نسبت به سه گروه دیگر را نام برد [۱۸].

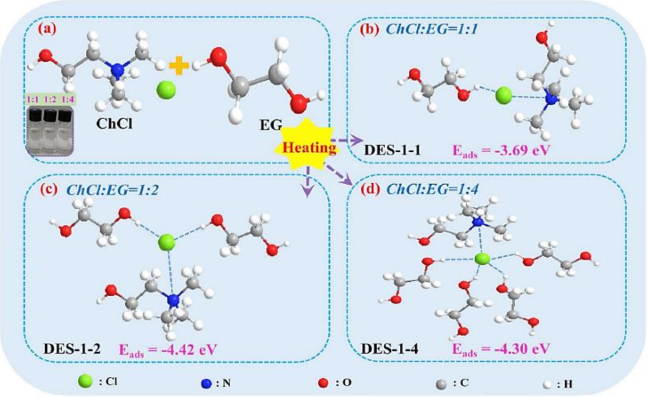


شکل ۸- نمودار رادار مقایسه DES ها با الکترولیت‌های آلی، آبی و مایعات یونی [۱۸].

در سال ۲۰۲۰ ژانگ[۳۹] و همکارانش [۵۶] ، یک الکترولیت مبتنی بر کولین کلراید و اتیلن گلیکول را برای استفاده در ابرخازن سنتز کردند و پایداری این الکترولیت را برای اولین بار با مقایسه انرژی‌های جذب (با استفاده از محاسبات DFT) مورد بررسی قرار دادند. همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده‌است، الکترولیت بهینه (با مقدار انرژی جذب ۴/۴- الکترون ولت) در ساخت ابرخازن مورداستفاده قرار گرفت. عملکرد خازنی این ابرخازن با الکترود مبتنی بر کربن فعال، در یک محدوده دمایی گسترده مورد مطالعه قرار گرفت. در دمای ۱۱۵ درجه سانتی‌گراد ظرفیت ویژه Fg^{-1} ۳۶۲ با چگالی انرژی $Whkg^{-1}$ ۵۰/۳۳ و در دمای ۴۰- درجه سانتی‌گراد ظرفیت ویژه Fg^{-1} ۱۰۲ با چگالی انرژی $Whkg^{-1}$ ۱۴/۱۳ بدست آمد که در این محدوده دمایی گسترده عملکرد مناسبی به‌شمار می‌رود [۵۶].

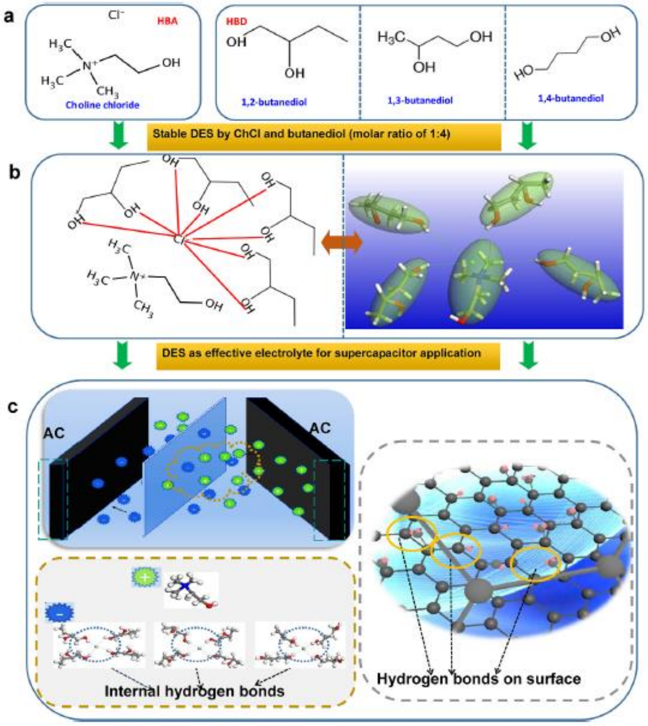
---

[39] Zhang



شکل ۹- الکترولیت DES با نسبت‌های مولی متفاوت، a) شماتیکی از سنتز، b-d) محاسبات تئوری بر پایه DFT [۵۶].

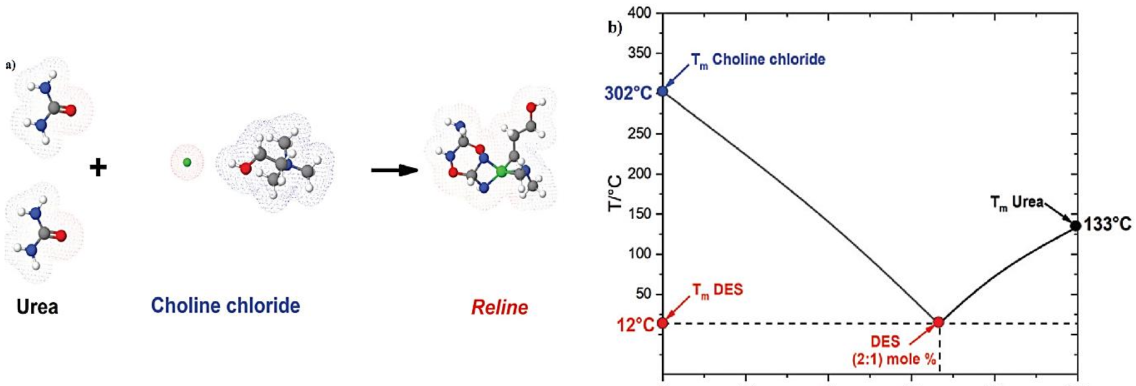
در سال ۲۰۲۱ همین گروه [۴۷] یک ابرخازن با الکترود مبتنی بر کربن سنتز کردند. آن‌ها برای الکترولیت سه نوع حلال یوتکتیک عمیق حاوی بوتاندیول و کولین کلراید را درنظرگرفتند و سه نوع ابرخازن با یک نوع الکترود مبتنی بر کربن و سه نوع الکترولیت مبتنی بر سه نوع بوتاندیول (بر اساس قرارگیری گروه هیدروکسیل دوم در موقعیت‌های مختلف) را سنتز کردند. علاوه بر بررسی تأثیر الکترولیت روی عملکرد ابرخازن، و مقایسه آن با دیگر الکترولیت‌های آلی و آبی، آن‌ها تأثیر سه موقعیت مختلف گروه هیدروکسیل دوم را هم به صورت آزمایشگاهی و هم به‌صورت محاسباتی (با استفاده از نرم‌افزار Material Studio) بررسی کردند [۴۷].



شکل ۱۰- شماتیکی از a) سنتز سه نوع حلال یوتکتیک عمیق و b-c) مکانیسم واکنش‌های آن‌ها به عنوان الکترولیت در ابرخازن [۴۷].

شکل ۱۰a ساختار دهنده‌ها و گیرنده‌های پیوند هیدروژنی با نسبت‌های مولی مختلف را نشان می‌دهد. نسبت مولی بهینه برای DES بهینه حاوی کولین کلراید و ۱و۲ بوتاندیول، برای تشکیل یک الکترولیت همگن، شفاف و پایدار برابر با ۱:۴ بود. در شکل ۱۰b خطوط نقطه‌چین برهمکنش پیوند هیدروژنی داخلی را نشان می‌دهد. در شکل ۱۰c پیوندهای هیدروژنی داخل الکترولیت و پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده در سطح الکترود کربن فعال نشان داده‌شده‌است. قسمت‌های سبزرنگ نشان‌دهنده کاتیون‌های کولین و قسمت‌های آبی نشان‌دهنده آنیون‌های تشکیل شده توسط یون‌های کلراید از طریق پیوند هیدروژنی بین مولکولی با سه ساختار مختلف بوتاندیول‌ها ست. سطح الکترود کربن فعال نیز شامل گروه های عاملی مختلف از جمله گروه های هیدروکسیلی، کربوکسیلی، کربونیلی و غیره می‌باشد. گروه‌های هیدروکسیل آزاد در DES - که در تشکیل پیوند هیدروژنی در محلول DES شرکت نمی‌کنند - می‌توانند با این گروه‌های عاملی پیوند هیدروژنی تشکیل دهند و در نتیجه مهاجرت آنیون‌ها و کاتیون‌ها را به سمت الکترودها تسهیل کنند. ابرخازن بهینه ساخته‌شده عملکرد خوبی داشت و ظرفیت ویژه Fg^{-1} ۱۱۶، دانسیته انرژی $kWKg^{-1}$ ۱۶/۱۴ و پایداری چرخه‌ای عالی تا ۸۷/۴ ٪ بعد از ۱۰۰۰۰ چرخه داشت [۴۷].

در سال ۲۰۲۲ فروتن[40] و همکارانش [۵۷] یک نوع الکترولیت مبتنی بر کولین کلراید و اوره (با نام تجاری رلین) و یک نوع الکترود مبتنی بر گرافن و سه نوع الکترود مبتنی بر کربن فعال را سنتز کردند و بر اساس آن‌ها چندین ابرخازن ساختند. آن‌ها برای افزایش رسانایی یونی این الکترولیت، درصدهای مختلفی از آب را به‌آن افزودند و تأثیر افزایش آب روی عملکرد ابرخازن‌ها را مورد بررسی قرار دادند. ابرخازن بهینه‌ی آن‌ها مبتنی بر الکترولیت رلین+ ۱٪ آب و الکترود مبتنی بر گرافن بود که ظرفیت ویژه Fg^{-1} ۱۵۷، بازده انرژی ۷۰ ٪ در چگالی جریان Ag^{-1} ۰/۵ و حفظ ظرفیت خازنی ۸۸ ٪ پس از ۲۵۰۰۰ را نشان‌داد. شکل ۱۱ نمای شماتیکی از الکترولیت رلین و دمای ذوب کاهش یافته آن در نمودار فاز را نشان می دهد [۵۷].



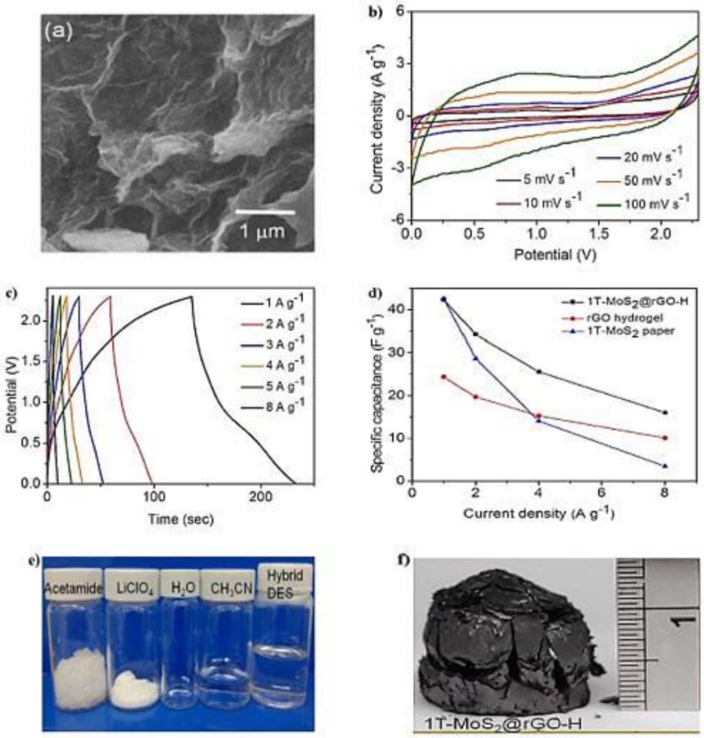
شکل ۱۱- نمای شماتیکی از a) الکترولیت رلین و b) نمودار فاز رلین [۵۷].

در سال ۲۰۲۰ لین[41] و همکارانش [۵۸] یک ابرخازن مبتنی بر هیدروژل گرافن/MoS_2 به عنوان الکترود سنتز کردند. آن‌ها برای این ابرخازن یک الکترولیت هیبریدی شامل یک حلال یوتکتیک عمیق (حاوی استامید و پرکلرات لیتیم) به‌اضافه آب و استونیتریل درنظرگرفتند. افزودن آب و استونیتریل به‌عنوان حلال کمکی به حلال یوتکتیک عمیق باعث کاهش ویسکوزیته، افزایش رسانایی، پنجره پایداری الکتروشیمیایی گسترده‌تر و ایجاد خواص ضدیخی و بازدارندگی شعله در الکترولیت می‌شود. در این پروژه اثرات مقدار این حلال‌های کمکی در حلال یوتکتیک عمیق و نسبت مولی بهینه بین آب

[40] Masoud Foroutan

[41] Lien

و استونیتریل نیز بررسی شد. در نسبت مولی بهینه (۴/۴ :۱ برای استونیتریل:آب) مقدار ESW گسترده ۲/۵۵ ولت و رسانایی عالی ۱۵/۶ $mS\ cm^{-1}$ به‌دست آمد. مطالعات طیف‌سنجی نیز نشان داد که مولکول‌های آب با یون‌های Li^{+} کئوردینه می‌شوند و باعث بالا رفتن پنجره پایداری الکتروشیمیایی می‌شوند. هیدروژل سنتزشده نیز ساختار متخلخل اکسیدگرافن کاهش یافته و رسانایی بالای MoS_2 را به ارث برده بود. ابرخازن سنتز شده عملکرد مناسبی داشت و در پنجره پتانسیل ۲/۳ ولت دارای چگالی انرژی $Whkg^{-1}$ ۳۱/۲ در چگالی توان Wkg^{-1} ۱۱۶۴ و حفظ ظرفیت ۹۳ ٪ پس از ۲۰۰۰۰ چرخه بود. شکل ۱۲a تصویر SEM الکترود سنتز شده و شکل‌های ۱۲b-c نمودار ولتامتری چرخه‌ای (CV) و منحنی‌های گالوانومتری شارژ/دشارژ (GCD) ابرخازن سنتز شده با الکترولیت بهینه را نشان می‌دهند. شکل ۱۲d بالا بودن ظرفیت ویژه ابرخازن سنتزی با الکترود مبتنی بر هیدروژل گرافن/MoS_2 را نسبت به ابرخازن‌های مبتنی بر گرافن و MoS_2 (به‌طور جداگانه) را نشان می‌دهد. شکل‌های ۱۲e-f نمایی از مواد تشکیل دهنده الکترولیت و الکترود سنتزشده را نشان می‌دهند [۵۸].



شکل ۱۲-a) تصاویر SEM الکترود سنتزی،b-c) نمودارهای CV و GCD ابرخازن‌ها، d) نمودار ظرفیت ویژه در برابر چگالی جریان ابرخازن و e-f) مواد تشکیل‌دهنده الکترولیت و الکترود [۵۸].

۷-۵-حلال یوتکتیک عمیق به‌عنوان الکترولیت پلیمری ژلی در ابرخازن‌ها

علاوه بر تلاش‌های مداوم برای دستیابی به چگالی انرژی و توان بالا در الکترولیت‌های مایع، روند روبه‌رشدی در ساخت ابرخازن‌های انعطاف‌پذیر با استفاده از الکترولیت‌های پلیمری ژلی[۴۲] وجود دارد. آن‌ها به‌دلیل تطبیق‌پذیری، ایمنی بالا، رسانایی یونی بالا و خواص مکانیکی جذاب توجه تحقیقاتی زیادی را به‌خود جلب کرده‌اند [۵۹]. ژل‌های رسانای یونی که

[42] Gel polymer electrolytes = GPEs

معمولاًبه‌نام الکترولیت‌های پلیمری ژلی خوانده می‌شوند، دارای شبکه‌های پلیمری نارسانا هستند، اما در فاز مایع یون‌های متحرک دارند. حلال‌های با وزن مولکولی کم، توسط پیوند شیمیایی یا نیروهای بین‌مولکولی فیزیکی در شبکه‌های سه‌بعدی قرار گرفته‌اند. به‌طور مشخص، الکترولیت‌های پلیمری ژلی با الکترولیت‌های پلیمری جامد تفاوت دارند، زیرا نمک‌ها در حلال نیستند بلکه در یک ماتریس پلیمری مانند پلی‌اتیلن‌گلیکول قرار دارند. الکترولیت‌های پلیمری ژلی اساساً با پلی‌الکترولیت‌ها که در آن‌ها رسانایی یونی توسط زنجیره-های پلیمری باردار ایجاد شده‌است، نیز تفاوت دارند [۵۹].

در مقایسه با الکترولیت‌های مایع، در الکترولیت‌های ژلی شبه جامد از مشکلاتی مثل نشت الکترولیت جلوگیری می‌شود. الکترولیت‌های پلیمری ژلی شبه‌جامد مزایای بسیاری از قبیل سهولت جابجایی، قابلیت اطمینان بالا و دامنه وسیعی از دمای عملیاتی را ارائه می‌دهند. در مقایسه با الکترولیت‌های شیشه-ای و سرامیکی، فاز مایع در الکترولیت‌های پلیمری ژلی، رسانایی یونی بالا (Scm^{-1} ۳-۱۰ – ۴-۱۰ در دمای اتاق) را فراهم می‌کنند. با ترکیبی از انعطاف‌پذیری عالی، قابلیت حمل و نقل آسان مانند مایع و پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی خوب نسبت به الکترودها، الکترولیت‌های پلیمری ژلی برای توسعه دستگاه‌های انرژی با هزینه پایین‌تر، ایمنی بهبودیافته و فرایند بسته‌بندی بهتر قابل استفاده هستند [۵۹].

در مجموع، این الکترولیت‌ها را می‌توان از سه روش تهیه کرد: ۱) حرارت دادن مخلوطی از یک پلیمر و یک روان‌کننده برای ایجاد یک محلول و سپس خنک کردن که در آن ویسکوزیته محلول افزایش می‌یابد و ژل تشکیل می‌شود. ۲) مخلوط کردن مونومرها و روان‌کننده‌های پلیمری برای تشکیل یک محلول و پلیمریزاسیون در محلول که به‌واسطه درجه حرارت، اکسیدکننده‌ها، نور فرابنفش تابش و غیره آغاز می‌شود. ۳) ایجاد یک شبکه پلیمری در یک روان کننده [۵۹].

این الکترولیت‌ها را می‌توان براساس روان‌کننده (فاز مایع) مورداستفاده، به چهار دسته تقسیم کرد: ۱) الکترولیت‌های هیدروژل (با آب)، ۲) الکترولیت‌های ارگانوژل (با حلال‌های آلی)، ۳) الکترولیت‌های یونوژل (با مایعات یونی) [۵۹] و الکترولیت‌های یوتکتوژل (با حلال‌های یوتکتیک عمیق) [۵].

۷-۵-۱-الکترولیت‌های هیدروژل

محدوده پتانسیل هیدروژل‌های رسانای یونی به‌علت تجزیه الکتروشیمیایی آب در هنگام استفاده به‌عنوان الکترولیت کوچک است (تقریباً V ۱/۲)، با این‌حال، آن‌ها در مقایسه با الکترولیت‌های آلی، ارزان، امن و برای محیط زیست بی‌خطر هستند. علاوه براین، از آن‌جایی که آب رایج‌ترین حلال مورداستفاده است، هیدروژل‌های رسانا برای استفاده به‌عنوان الکترولیت‌های حالت شبه‌جامد بسیار مطلوب اند [۵۹].

۷-۵-۲-الکترولیت‌های ارگانوژل

ارگانوژل‌ها یک سیستم سه‌گانه شامل ماتریس پلیمری، نمک و حلال‌های قطبی با وزن مولکولی کم است. ارگانوژل‌ها مشابه هیدروژل‌ها از اتصالات شیمیایی یا فیزیکی تشکیل می‌شوند. ارگانوژل‌های شیمیایی به‌طور کووالانسی پیوند برقرار می‌کنند و پلیمریزاسیون از طریق حرارت و نور آغاز می‌شود که غیرقابل برگشت است و باعث ایجاد نقاط اتصال پیوسته می‌شود. از طرفی، ارگانوژل‌ها دارای اتصالات از درهم‌تنیدگی یا کریستال‌شدن موضعی، با جداسازی در فاز میکروسکوپی ایجاد می‌شوند که هیچ مشکلی برای رسانایی یونی ایجاد نمی-کنند [۵۹].

۷-۵-۳-الکترولیت‌های یونوژل

یونوژل‌ها در دمای اتاق حاوی یک مایع یونی به‌عنوان فاز مایع هستند. از آنجاکه مایع یونی خود دارای رسانایی یونی بالایی است، هیچ نمک اضافی مورد نیاز نیست. یونوژل‌ها را می‌توان به‌دو دسته تقسیم‌بندی کرد: ۱) یونوژل‌های فیزیکی که از طریق برهمکنش‌های ضعیف مانند پیوندهای هیدروژنی، برهمکنش‌های آب‌گریز و اتصالات کریستالی به‌هم متصل شده‌اند. یونوژل‌های فیزیکی اغلب با ترکیب مایعات یونی با پلیمرها ایجاد می‌شوندکه به‌دلیل سهولت در تنظیم مورفولوژی و خواص مواد با تغییر طول بلوک‌ها و توالی‌ها، یک رویکرد تطبیق‌پذیر به‌شمار می‌آید. ۲) یونوژل‌های شیمیایی که از طریق برهمکنش‌های کووالانسی متصل می‌شوند.

یونوژل‌ها در مقایسه با ارگانوژل‌ها، از مزایایی از قبیل دمای عملیاتی بالا به‌دلیل فشاربخار صفر، اشتعال‌پذیری و سازگاری با محیط زیست برخوردارند [۵۹].

۴-۵-۷ الکترولیت‌های یوتکتوژل

حلال‌های یوتکتیک عمیق برای تهیه انواع مختلف از ژل‌های پلیمری استفاده می‌شوند، که در بعضی از منابع به آن‌ها یوتکتوژل[۴۳] نیز گفته می‌شود [۵]. در ساخت ژل‌ها این حلال‌ها به دو صورت می‌توانند عمل کنند:

- در بعضی از سیستم‌ها فقط نقش حلال را دارند.
- در بعضی از سیستم‌ها نقش دوگانه دارند، یعنی هم می‌توانند به‌عنوان حلال عمل‌کنند و هم یک یا چند جزء آن‌ها می‌توانند به‌عنوان مونومر در واکنش شرکت کنند. به این حلال‌ها، "یوتکتیک قابل پلیمریزه‌شدن" [۴۴]هم می‌گویند [۵]. در سال ۲۰۱۶ ایسیک[۴۵] و همکارانش برای اولین بار مفهوم "مونومرهای یوتکتیک عمیق" [۴۶] را برای این استراتژی پیشنهاد دادند [۶۰].

بر اساس موارد ذکرشده در بالا، در بعضی از منابع، یوتکتوژل‌ها را به سه دسته طبقه‌بندی می‌کنند:

۱) ژل‌های پلیمری نوع S : در این نوع ژل‌ها حلال‌های یوتکتیک عمیق فقط نقش حلال را دارند.

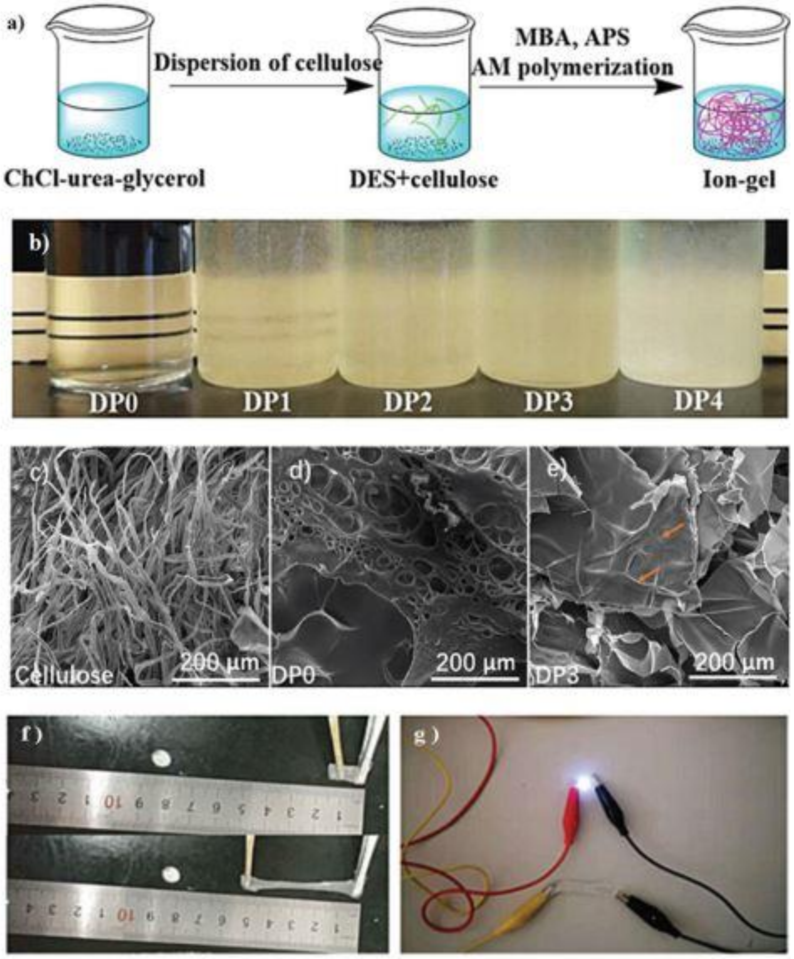
۲) ژل‌های پلیمری نوع P : در این نوع ژل‌ها حلال‌های یوتکتیک عمیق نقش دوگانه حلال و مونومر را دارند.

۳) ژل‌های فوق‌مولکولی[۴۷]: در این نوع از ژل‌ها نیز حلال‌های یوتکتیک عمیق فقط نقش حلال را دارند [۵].

در سال ۲۰۲۰ لیان [۴۸] و همکارانش [۶۱] یک ژل یونی مبتنی بر حلال یوتکتیک عمیق سنتز کردند.

بدین منظور، همانطور که شکل ۱۳a نشان می‌دهد، آن‌ها یک حلال یوتکتیک عمیق شامل کولین‌کلراید و اوره و گلیسرول تهیه کردند و سپس با پلیمریزاسیون رادیکال آزاد مونومر آکریل‌آمید در این حلال، ژل یونی را سنتز کردند. هیدروژل‌های بر پایه پلی‌آکریل‌آمید (PAAM) غیرسمی و از نظر بیولوژی خنثی هستند و برای کاربردهای زیادی از قبیل دارورسانی، پانسمان زخم و دستگاه‌های هوشمند استفاده می‌شوند. اما هیدروژل خالص PAAM که در آب سنتز می‌شود بر اثر کشیدن شکسته می‌شود. برای بهبود خواص مکانیکی این هیدروژل‌ها از موادی مثل پرکننده‌ها[۴۹] استفاده می‌شود. گروه لیان، از فیبرهای سلولز که زیست‌سازگار و در دسترس هستند و در طبیعت به‌فراوانی یافت می‌شوند به‌عنوان پرکننده استفاده کردند. ژل سنتزی بسیار قابل‌کشش و متراکم‌شدن بود و می‌توانست هم به‌عنوان حسگر فشار (برای نظارت بر حرکت باز و بسته کردن دست)، و هم به‌عنوان الکترولیت شبه‌جامد برای ابرخازن‌ها به‌کار رود. آن‌ها به تأثیر افزودن گلیسرول برای افزایش رسانایی DES و تأثیر افزودن سلولز برای بهبود خواص مکانیکی ژل یونی نیز پرداختند (شکل ۱۳b). شکل ۱۳c-e نشان می‌دهد که ژل فاقد سلولز ساختار متخلخلی مشابه ژل یونی پلیمریزه شده در آب را نشان‌می دهد و در ژل بهینه که حاوی ۳٪ سلولز است (در شکل، فلش‌ها به سلولز اشاره دارند)، برهمکنش‌های مولکولی واندروالسی یا هیدروژنی بین این دو پلیمر وجود دارند که باعث بهبود خواص مکانیکی ژل یونی می‌شوند. DES قرارگرفته در شبکه پلیمری یوتکتوژل، رسانایی الکتریکی آن را بهبود داده و پتانسیل آن را برای استفاده در کاربردهای مختلف الکترونیکی افزایش می‌دهد. شکل ۱۳f-g نشان‌دهنده انعطاف‌پذیری و رسانایی ژل یونی حاوی ۳٪ سلولز (DP3) می‌باشد. ابرخازن سنتزشده دارای عملکرد خازنی خوبی بود و در پنجره عملیاتی ۲ ولت دارای ظرفیت ویژه Fg^{-1} ۱۶۱/۸ در چگالی جریان Ag^{-1} ۰/۲ ، چگالی انرژی $Whkg^{-1}$ ۲۲/۴ در چگالی توان $kwkg^{-1}$ ۰/۱۱ و حفظ ظرفیت ۹۵/۳ ٪ بعد از ۲۰۰۰ چرخه بود [۶۱].

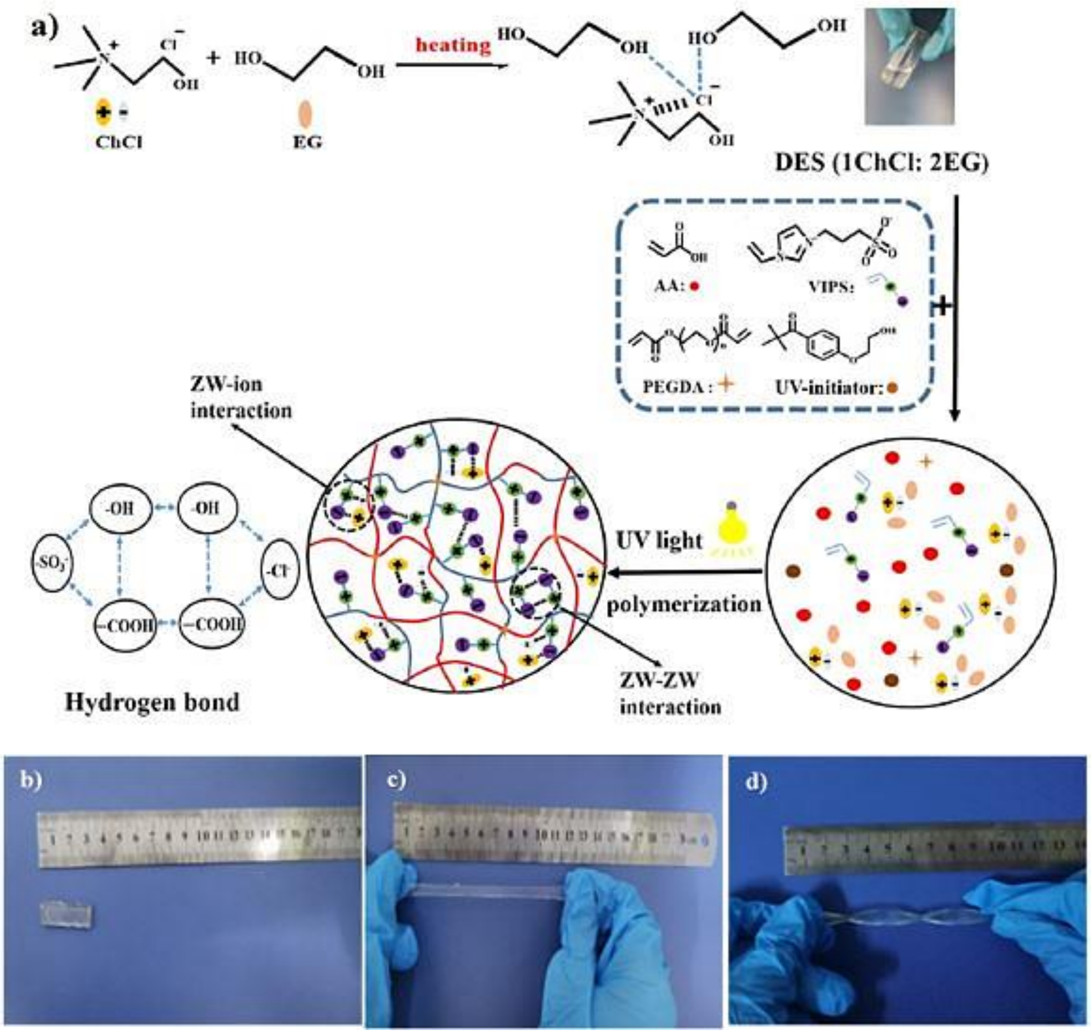
43 Eutectogel
44 Polymerizable eutectics
45 Isik
46 Deep eutectic monomer solvents = DEM
47 Supramolecular eutectogels
48 Lian
49 Filler



شکل ۱۳-a) شماتیکی از فرایند آماده‌سازی ژل یونی مبتنی بر DES، b) تصاویر دیجیتالی از ژل یونی به‌دست‌آمده از درصدهای مختلف سلولز (۰-۴ ٪)، c-e) تصاویر FESEM از سلولز، ژل حاوی ۰٪ سلولز و ژل حاوی ۳٪ سلولز و f-g) نشان‌دهنده انعطاف‌پذیری و رسانایی ژل یونی حاوی ۳٪ سلولز (DP3) [۶۱].

در سال ۲۰۲۰ گروه زیمان باو[50] [۶۲] طراحی یک الکترولیت ژل یونی مبتنی بر حلال یوتکتیک عمیق (حاوی کولین کلراید و اتیلن گلیکول) با قابلیت ارتجاعی زیاد و رسانایی زیاد برای ساخت یک ابرخازن انعطاف‌پذیر با استفاده از یک مولکول زویتریونی را انجام دادند. این مولکول زویتریونی (با نام P(AA-co-VIPS)) با استفاده از کوپلیمریزاسیون رادیکال آزاد اکریلیک اسید و سولفوبتائین‌وینیل‌ایمیدازول[51] و مونومرهای پلی(اتیلن گلیکول)دیاکریلات[52] در این حلال یوتکتیک سنتز شد (شکل ۱۴). برهمکنش‌های یون-دوقطبی باعث کاهش ویسکوزیته و افزایش رسانایی و اتصالات عرضی فیزیکی دوقطبی-دوقطبی بین گروه‌های زویتریونی باعث افزایش انعطاف‌پذیری و بهبود استحکام مکانیکی ژل شد. ابرخازن ساخته‌شده با این الکترولیت و الکترود مبتنی بر کربن فعال عملکرد مناسبی داشت و ظرفیت دشارژ Fg^{-1} ۷۱/۵۲ در Ag^{-1} ۰/۵ ، ظرفیت Fg^{-1} ۳۳ در $^{\circ}C$ ۲۰- و Fg^{-1} ۸۷ در $^{\circ}C$ ۸۰ و حفظ ظرفیت ۹۷ ٪ پس از ۲۰۰۰ چرخه داشت [۶۲].

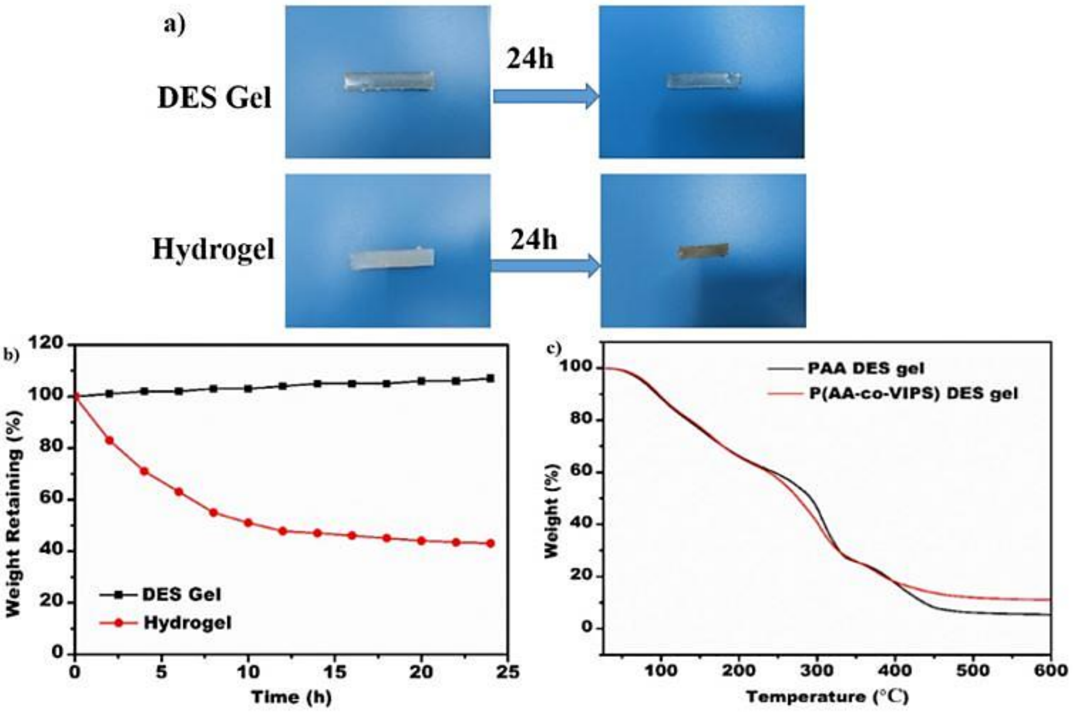
[50] Ximan Bu
[51] Sulfobetaine vinylimidazole = VIPS
[52] Poly (ethylene glycol) diacrylate = PEGDA



شکل ۱۴- a) شماتیکی از ساخت ژل یونی کوپلیمری حاوی مولکول زویتریونی مبتنی بر DES و b-d) تصاویری از انعطاف‌پذیری و کشش-پذیری این یوتکتوژل [۶۲].

این گروه به منظور مقایسه پایداری حرارتی و فراریت یوتکتوژل (ژل مبتنی بر DES و مولکول زویتریونی) با هیدروژل (ژل مبتنی بر آب و پلی‌اکریل‌آمید)، به بررسی پایداری این دو نوع ژل در دمای معمول، زیر صفر و بالای صفر پرداختند. همانطور که در شکل ۱۵a مشخص است، یوتکتوژل پس از قرارگرفتن در شرایط محیطی تا ۲۴ ساعت شکل اصلی خود را حفظ می‌کند اما هیدروژل در این مدت تقریباً تمام آب خود را از دست می‌دهد. شکل ۱۵b کاهش وزن یوتکتوژل و هیدروژل را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشخص است، هیدروژل در عرض ۸ ساعت بیش از نیمی از محتوای آب خود را از دست داد اما یوتکتوژل کاهش وزن آشکاری نداشت.

این پدیده نشان‌دهنده عدم فراریت یوتکتوژل و سازگاری خوب بین DES و P(AA-co-VIPS) است. شکل ۱۵c منحنی‌های ترموگراویمتری دو ژل را نشان می‌دهد. در این محدوده دمایی، اولین از دست دادن جرم به دلیل آزادشدن اتیلن گلیکول از DES است که حد بالایی پایداری حرارتی در ۸۲ درجه سانتی‌گراد را برای یوتکتوژل نشان می‌دهد [۶۲].



شکل ۱۵- a) مقایسه پایداری حرارتی یوتکتوژل و هیدروژل در شرایط محیطی، b) نمودار کاهش وزن یوتکتوژل و هیدروژل در برابر زمان و c) منحنی‌های ترموگراویمتری یوتکتوژل و هیدروژل [۶۲].

۸-حلال‌های یوتکتیک عمیق طبیعی

در سال ۲۰۱۱ چوی[53] و همکارانش [۶۳] در حین پژوهشی برای توضیح حلالیت ترکیبات درون سلولی که در آب و فازهای لیپیدی نامحلول هستند، یک گروه کاملاً جدید از حلال‌های یوتکتیک عمیق را کشف کردند و این گروه را حلال یوتکتیک عمیق طبیعی نام نهادند. اجزای این گروه از حلال‌ها از مواد اولیه با منشأ زیستی و برگشت‌پذیر مشتق می‌شود. آن‌ها در پژوهش خود نشان دادند که حلالیت این نوع حلال‌ها به‌طور قابل ملاحظه‌ای برتر از آب است. این نتیجه در سال ۲۰۱۳ توسط دای[54] و همکارانش [۶۴] زمانی‌که به دنبال شواهد بیشتری برای جایگزینی حلال‌های یوتکتیک عمیق طبیعی با آب برای حل کردن، ذخیره سازی و انتقال متابولیت‌های غیرمحلول در آب در سلول‌ها و ارگانیسم‌های زنده بودند، تأیید شد. مطالعات بیشتر در سال‌های ۲۰۱۳ و ۲۰۱۴ این گروه را به عنوان یک محیط بالقوه برای استخراج ترکیبات فعال زیستی و عوامل تثبیت کننده ارائه داد. در سال‌های بعد نیز انبوهی از مواد تجدیدپذیر زیستی، زیست-تخریب‌پذیر و غیرمضر از گروه اسیدهای آلی، قندها، اسیدهای آمینه، کولین و اوره به‌عنوان مواداولیه حلال یوتکتیک عمیق طبیعی مورد آزمایش قرار گرفتند و امروزه این گروه به‌عنوان یک گروه شناخته‌شده کاربردهای فراوانی دارد. به عنوان یک مثال از کاربرد این گروه در ابرخازن‌ها، می‌توان به کار پراساد[55] و همکارانش [۶۵] در سال ۲۰۱۶ اشاره کرد. آن‌ها از کولین کلراید و اورسینول یک ژل بسیار کشش‌پذیر (کشش بیش از ۳۰ برابر طول اولیه آن) به‌دست‌آوردند که ساپورت پلیمری بسیار مناسبی برای ابرخازن بود و ابرخازن مبتنی برآن، ظرفیت ویژه بالایی را (بیشتر از $200\ Fg^{-1}$) نشان‌داد [۶۵].

[53] Choi et al
[54] Dai et al
[55] Prasad

۹-نتیجه‌گیری و چالش‌های پیش‌رو

استفاده گسترده از حلال‌های یوتکتیک عمیق در کاربردهای ذخیره انرژی هنوز محدود است و در مراحل اولیه قراردارد. از چالش‌های موجود در استفاده از آن‌ها به‌عنوان الکترولیت، رسانایی کم و ویسکوزیته بالاست که عموماً تلاش محققان در جهت اصلاح این معایب می‌باشد که مثال‌هایی در این زمینه ذکر شد. انتقال بار در الکترولیت عمدتاً توسط تحرک و کم‌تر توسط تعداد یون‌ها تعیین می‌شود، بنابراین می‌توان الکترولیت‌ها را با اندازه کوچک انتخاب کرد تا تحرک یونی بالا را تضمین کند.

یافتن مونومرها و پلیمرهای سبز (مثل پلی‌لاکتیک اسید[56] و پلی‌وینیل الکل) برای جایگزینی با پلیمرهای سمی (مثل اسیدهای پلی‌آکریلیک[57] و پلی‌آکریل‌آمید[58]) در سنتز یوتکتوژل‌ها موضوعی است که ارزش توجه دارد.

از مهمترین مزایای حلال‌های یوتکتیک عمیق این‌است که جزو گروه حلال‌های سبز قرار می‌گیرند، دوستدار محیط-زیستند و ارزان قیمت هستند، به‌دلیل همین مزایا، آن‌ها پتانسیل زیادی برای تحقیق و توسعه بیشتر جهت حل چالش‌های پیش‌رو هنگام استفاده در وسایل ذخیره انرژی از جمله ابرخازن‌ها دارند [۵, ۱۶].

منابع

[1] R. Singh and B. Veer, “Hydrogels: Promising energy storage materials,” *ChemistrySelect*, 2018, doi: 10.1002/slct.201702515.

[2] G. Gautham Prasad, N. Shetty, S. Thakur, Rakshitha, and K. B. Bommegowda, “Supercapacitor technology and its applications: A review,” 2019. doi: 10.1088/1757-899X/561/1/012105.

[3] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, and F. Jérôme, “Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications,” *Chem. Soc. Rev.*, 2012, doi: 10.1039/c2cs35178a.

[4] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, and R. K. Rasheed, “Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids,” *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, doi: 10.1021/ja048266j.

[5] J. Wang, S. Zhang, Z. Ma, and L. Yan, “Green Chemical Engineering Deep eutectic solvents eutectogels : progress and challenges,” *Green Chem. Eng.*, no. March, 2021, doi: 10.1016/j.gce.2021.06.001.

[6] M. Francisco, A. Van Den Bruinhorst, and M. C. Kroon, “Low-transition-temperature mixtures (LTTMs): A new generation of designer solvents,” *Angewandte Chemie - International Edition*. 2013. doi: 10.1002/anie.201207548.

[7] M. A. R. Martins, S. P. Pinho, and J. A. P. Coutinho, “Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures,” *J. Solution Chem.*, 2019, doi: 10.1007/s10953-018-0793-1.

[8] B. B. Hansen *et al.*, “Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications,” *Chemical Reviews*. 2021. doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00385.

[9] W. . Smith and J. Hashemi, *Foundations of materials science and engineering*, 4th ed. Mcgraw-Hill Publishing, 2006.

[10] J. Schweikart, “Chemical and Process Thermodynamics,” *Chem. Eng.*, vol. 106, no. 8, p. 12, 1999.

[11] L. J. B. M. Kollau, M. Vis, A. Van Den Bruinhorst, A. C. C. Esteves, and R. Tuinier, “Quantification of the liquid window of deep eutectic solvents,” *Chem. Commun.*, 2018, doi: 10.1039/c8cc05815f.

[12] R. Kohli, “Applications of ionic liquids in removal of surface contaminants,” in *Developments in Surface Contamination and Cleaning: Applications of Cleaning Techniques Volume 11*, 2018. doi: 10.1016/B978-0-12-815577-6.00016-5.

[13] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H.

[56] Polylactic acid
[57] Polyacrylic acid
[58] Polyacrylamide

[22] S. Ruggeri *et al.*, “Chemical and electrochemical properties of a hydrophobic deep eutectic solvent,” *Electrochim. Acta*, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2018.10.086.

[23] V. A. Pereira, T. C. Rezende, P. V. Mendonça, J. F. J. Coelho, and A. C. Serra, “Homogeneous polymerization of hydrophobic monomers in a bio-based dl-menthol/1-tetradecanol eutectic mixture by ATRP and RAFT polymerization,” *Green Chem.*, 2020, doi: 10.1039/d0gc01136c.

[24] H. Qiu *et al.*, “Zinc anode-compatible in-situ solid electrolyte interphase via cation solvation modulation,” *Nat. Commun.*, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-13436-3.

[25] L. Chen, S. Venkatram, C. Kim, R. Batra, A. Chandrasekaran, and R. Ramprasad, “Electrochemical Stability Window of Polymeric Electrolytes,” *Chem. Mater.*, 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b01553.

[26] C. Florindo, F. S. Oliveira, L. P. N. Rebelo, A. M. Fernandes, and I. M. Marrucho, “Insights into the synthesis and properties of deep eutectic solvents based on cholinium chloride and carboxylic acids,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2014, doi: 10.1021/sc500439w.

[27] C. L. Yiin, A. T. Quitain, S. Yusup, M. Sasaki, Y. Uemura, and T. Kida, “Characterization of natural low transition temperature mixtures (LTTMs): Green solvents for biomass delignification,” *Bioresour. Technol.*, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.07.103.

[28] M. C. Gutiérrez, M. L. Ferrer, C. R. Mateo, and F. Del Monte, “Freeze-drying of aqueous solutions of deep eutectic solvents: A suitable approach to deep eutectic suspensions of self-assembled structures,” *Langmuir*, 2009, doi: 10.1021/la900552b.

[29] H. G. Liao, Y. X. Jiang, Z. Y. Zhou, S. P. Chen, and S. G. Sun, “Shape-controlled synthesis of gold nanoparticles in deep eutectic solvents for studies of structure-functionality relationships in electrocatalysis,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2008, doi: 10.1002/anie.200803202.

L. Munro, R. K. Rasheed, and V. Tambyrajah, “Preparation of novel, moisture-stable, lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains,” *Chem. Commun.*, vol. 1, no. 19, pp. 2010–2011, 2001, doi: 10.1039/b106357j.

[14] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, and R. K. Rasheed, “Ionic liquid analogues formed from hydrated metal salts,” *Chem. - A Eur. J.*, 2004, doi: 10.1002/chem.200400127.

[15] B. Gurkan, H. Squire, and E. Pentzer, “Metal-Free Deep Eutectic Solvents: Preparation, Physical Properties, and Significance,” *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, doi: 10.1021/acs.jpclett.9b01980.

[16] Y. Nahar and S. C. Thickett, “Greener , Faster , Stronger : The Benefits of Deep Eutectic Solvents in Polymer and Materials Science,” 2021.

[17] E. L. Smith, A. P. Abbott, and K. S. Ryder, “Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications,” *Chemical Reviews*. 2014. doi: 10.1021/cr300162p.

[18] J. Wu *et al.*, “Deep Eutectic Solvents for Boosting Electrochemical Energy Storage and Conversion: A Review and Perspective,” *Advanced Functional Materials*. 2021. doi: 10.1002/adfm.202011102.

[19] A. Boisset, J. Jacquemin, and M. Anouti, “Physical properties of a new Deep Eutectic Solvent based on lithium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide and N-methylacetamide as superionic suitable electrolyte for lithium ion batteries and electric double layer capacitors,” *Electrochim. Acta*, 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.03.150.

[20] S. Ravula, N. E. Larm, M. A. Mottaleb, M. P. Heitz, and G. A. Baker, “Vapor pressure mapping of ionic liquids and low-volatility fluids using graded isothermal thermogravimetric analysis,” *ChemEngineering*, 2019, doi: 10.3390/chemengineering3020042.

[21] N. Ndizeye, S. Suriyanarayanan, and I. A. Nicholls, “Polymer synthesis in non-ionic deep eutectic solvents,” *Polym. Chem.*, 2019, doi: 10.1039/c9py01039d.

[30] A. Zhu, T. Jiang, B. Han, J. Zhang, Y. Xie, and X. Ma, "Supported choline chloride/urea as a heterogeneous catalyst for chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonates," *Green Chem.*, 2007, doi: 10.1039/b612164k.

[31] A. P. Abbott, T. J. Bell, S. Handa, and B. Stoddart, "Cationic functionalisation of cellulose using a choline based ionic liquid analogue," *Green Chem.*, 2006, doi: 10.1039/b605258d.

[32] H. V. D. Nguyen, R. De Vries, and S. D. Stoyanov, "Natural Deep Eutectics as a 'green' Cellulose Cosolvent," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c04982.

[33] I. Mamajanov, A. E. Engelhart, H. D. Bean, and N. V. Hud, "DNA and RNA in anhydrous media: Duplex, triplex, and G-quadruplex secondary structures in a deep eutectic solvent," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2010, doi: 10.1002/anie.201001561.

[34] M. Feng *et al.*, "Direct conversion of shrimp shells to: O -acylated chitin with antibacterial and anti-tumor effects by natural deep eutectic solvents," *Green Chem.*, 2019, doi: 10.1039/c8gc02506a.

[35] V. Vatanpour, A. Dehqan, and A. R. Harifi-Mood, "Ethaline deep eutectic solvent as a hydrophilic additive in modification of polyethersulfone membrane for antifouling and separation improvement," *J. Memb. Sci.*, 2020, doi: 10.1016/j.memsci.2020.118528.

[36] B. Jiang *et al.*, "Multifunctional ternary deep eutectic solvent-based membranes for the cost-effective ethylene/ethane separation," *J. Memb. Sci.*, 2020, doi: 10.1016/j.memsci.2020.118243.

[37] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, and V. Tambyrajah, "Quaternary ammonium zinc- or tin-containing ionic liquids: Water insensitive, recyclable catalysts for Diels-Alder reactions," *Green Chem.*, 2002, doi: 10.1039/b108431c.

[38] B. Singh, H. Lobo, and G. Shankarling, "Selective N-alkylation of aromatic primary amines catalyzed by bio-catalyst or deep eutectic solvent," *Catal. Letters*, 2011, doi: 10.1007/s10562-010-0479-9.

[39] Z. Maugeri, W. Leitner, and P. Domínguez De María, "Chymotrypsin-catalyzed peptide synthesis in deep eutectic solvents," *European J. Org. Chem.*, 2013, doi: 10.1002/ejoc.201300448.

[40] S. Nejrotti, M. Iannicelli, S. S. Jamil, D. Arnodo, M. Blangetti, and C. Prandi, "Natural deep eutectic solvents as an efficient and reusable active system for the Nazarov cyclization," *Green Chem.*, 2020, doi: 10.1039/c9gc03465j.

[41] Z. S. Iro, C. Subramani, and S. S. Dash, "A brief review on electrode materials for supercapacitor," *International Journal of Electrochemical Science*. 2016. doi: 10.20964/2016.12.50.

[42] M. Halper and J. Ellenbogen, "Halper, M., & Ellenbogen, J. (2006). Supercapacitors: A brief overview. Report. https://doi.org/Report No. MP 05W0000272Supercapacitors: A brief overview," *Report*, 2006.

[43] M. Vangari, T. Pryor, and L. Jiang, "Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods," *J. Energy Eng.*, 2013, doi: 10.1061/(asce)ey.1943-7897.0000102.

[44] M. J. Zohuriaan-Mehr and K. Kabiri, "Superabsorbent polymer materials: A review," *Iranian Polymer Journal (English Edition)*. 2008.

[45] F. Ganji and E. Vasheghani-Farahani, "Hydrogels in controlled drug delivery systems," *Iran. Polym. J. (English Ed.*, 2009.

[46] M. Zhong, H. Liu, M. Wang, Y. W. Zhu, X. Y. Chen, and Z. J. Zhang, "Hierarchically N/O-enriched nanoporous carbon for supercapacitor application: Simply adjusting the composition of deep eutectic solvent as well as the ratio with phenol-formaldehyde resin," *J. Power Sources*, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.226982.

[47] L. H. Xu, D. Wu, M. Zhong, G. B. Wang, X. Y. Chen, and Z. J. Zhang, "The construction of a new deep eutectic solvents system based on choline chloride and butanediol: The influence of the hydroxyl position of butanediol on the

eutectic solvent for graphene/MoS2 hydrogel-based supercapacitors," *Chem. Eng. J.*, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.126706.

[59] Y. Shi, J. Zhang, L. Pan, Y. Shi, and G. Yu, "Energy gels: A bio-inspired material platform for advanced energy applications," *Nano Today*. 2016. doi: 10.1016/j.nantod.2016.10.002.

[60] M. Isik, F. Ruiperez, H. Sardon, A. Gonzalez, S. Zulfiqar, and D. Mecerreyes, "Innovative Poly(Ionic Liquid)s by the Polymerization of Deep Eutectic Monomers," *Macromol. Rapid Commun.*, 2016, doi: 10.1002/marc.201600026.

[61] S. Hong *et al.*, "A stretchable and compressible ion gel based on a deep eutectic solvent applied as a strain sensor and electrolyte for supercapacitors," *J. Mater. Chem. C*, 2020, doi: 10.1039/c9tc05913j.

[62] X. Bu, Y. Ge, L. Wang, L. Wu, X. Ma, and D. Lu, "Design of highly stretchable deep eutectic solvent-based ionic gel electrolyte with high ionic conductivity by the addition of zwitterion ion dissociators for flexible supercapacitor," *Polym. Eng. Sci.*, 2021, doi: 10.1002/pen.25564.

[63] Y. H. Choi *et al.*, "Are natural deep eutectic solvents the missing link in understanding cellular metabolism and physiology?," *Plant Physiol.*, 2011, doi: 10.1104/pp.111.178426.

[64] Y. Dai *et al.*, "Author ' s personal copy Analytica Chimica Acta Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology," *Anal. Chim. Acta*, 2013.

[65] C. Mukesh, R. Gupta, D. N. Srivastava, S. K. Nataraj, and K. Prasad, "Preparation of a natural deep eutectic solvent mediated self polymerized highly flexible transparent gel having super capacitive behaviour," *RSC Adv.*, 2016, doi: 10.1039/c6ra03309a.

structure of deep eutectic solvent and supercapacitor performance," *J. Power Sources*, 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.229365.

[48] R. D. Rogers and K. R. Seddon, "Ionic Liquids - Solvents of the Future?," *Science*. 2003. doi: 10.1126/science.1090313.

[49] G. Janz, "Molten salts handbook," Elsevier, 2013.

[50] X. Shi, L. Qiao, and G. Xu, "Recent development of ionic liquid stationary phases for liquid chromatography," *Journal of Chromatography A*. 2015. doi: 10.1016/j.chroma.2015.09.090.

[51] K. N. Marsh, J. A. Boxall, and R. Lichtenthaler, "Room temperature ionic liquids and their mixtures - A review," 2004. doi: 10.1016/j.fluid.2004.02.003.

[52] J. S. Wilkes, "A short history of ionic liquids - From molten salts to neoteric solvents," *Green Chemistry*. 2002. doi: 10.1039/b110838g.

[53] M. Y. Lui, L. Crowhurst, J. P. Hallett, P. A. Hunt, H. Niedermeyer, and T. Welton, "Salts dissolved in salts: Ionic liquid mixtures," *Chem. Sci.*, 2011, doi: 10.1039/c1sc00227a.

[54] W. Xu, E. I. Cooper, and C. A. Angell, "Ionic liquids: Ion mobilities, glass temperatures, and fragilities," *J. Phys. Chem. B*, 2003, doi: 10.1021/jp0275894.

[55] Y. Kondo, T. Koyama, and S. Sasaki, "Tribological Properties of Ionic Liquids," in *Ionic Liquids - New Aspects for the Future*, 2013. doi: 10.5772/52595.

[56] M. Zhong, Q. F. Tang, Y. W. Zhu, X. Y. Chen, and Z. J. Zhang, "An alternative electrolyte of deep eutectic solvent by choline chloride and ethylene glycol for wide temperature range supercapacitors," *J. Power Sources*, 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.227847.

[57] S. Azmi, M. F. Koudahi, and E. Frackowiak, "Reline deep eutectic solvent as a green electrolyte for electrochemical energy storage applications†," *Energy Environ. Sci.*, vol. 15, no. 3, pp. 1156–1171, 2022, doi: 10.1039/d1ee02920g.

[58] C. W. Lien *et al.*, "Optimization of acetonitrile/water content in hybrid deep