

ساخت، مشخصه‌یابی و سیکل‌پذیری ماده کاتدی سولفور- پلی‌پیرول جهت کاربرد در باتری- های ثانویه لیتیومی

مهدی کزازی^۱، محمد رضا واعظی^۱ و اصغر کاظم‌زاده^{*۲}

^۱ پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی

^۲ پژوهشکده نیمه هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی

تاریخ ثبت اولیه: ۹۲/۷/۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۹۲/۸/۱۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۹۲/۸/۱۲

چکیده در این پژوهش، کامپوزیت سولفور- پلی‌پیرول به عنوان ماده کاتدی باتری‌های ثانویه لیتیومی ساخته شد و مورد ارزیابی قرار گرفت. پلیمر رسانای پلی‌پیرول به روش پلیمریزاسیون درجای مونومرهای پیرول با استفاده از عامل اکسند کلرید آهن بر سطح ذرات سولفور نشانده شد. مشخصه‌یابی کامپوزیت سنتز شده با استفاده از آزمون‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز، تفرق اشعه X، توزین حرارتی و میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. نتایج این آزمون‌ها نشان دادند که پلی‌پیرول به درستی بر سطح ذرات سولفور تشکیل شده و هیچ واکنش شیمیایی بین آنها رخ نداده است. آزمون‌های عملکردی نشان دادند که پوشش پلی‌پیرول سبب افزایش ظرفیت ویژه، افزایش بازده کولنی و بهبود سیکل‌پذیری ماده کاتدی می‌شود. ظرفیت برگشت‌پذیر 502 mAh g^{-1} پس از ۵۰ سیکل برای کاتد کامپوزیتی بدست آمد که حدود ۴ برابر ظرفیت کاتد سولفور در همین شرایط می‌باشد. بهبود عملکرد کاتد کامپوزیتی به افزایش هدایت الکتریکی ماده کاتدی و جلوگیری از پدیده انتقال با افزودن پلی‌پیرول نسبت داده می‌شود.

کلمات کلیدی: باتری لیتیم- سولفور، کامپوزیت سولفور- پلی‌پیرول، ماده کاتدی، سیکل‌پذیری.

Synthesis, characterization and cyclability of sulfur-polypyrrole composite as a cathode material for lithium secondary batteries

M. Kazazi¹, M. R. Vaezi¹ and A. Kazemzadeh^{*2}

¹ Division of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center

² Division of Semiconductors, Materials and Energy Research Center

Abstract In this research, a sulfur-polypyrrole composite as cathode material of lithium-sulfur batteries was synthesized and evaluated. Polypyrrole conductive polymer was precipitated on the surface of sulfur particles by in-situ polymerization of pyrrole monomer with FeCl_3 as the oxidizing agent. The synthesized composite was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. The results of these experiments showed that polypyrrole was synthesized properly on the surface of sulfur particles and no chemical reaction occurred between them. Performance experiments showed that polypyrrole coating leads to increase the specific capacity and columbic efficiency and improve the cyclability of cathode material. A reversible capacity of 502 mAh g^{-1} was obtained for composite cathode after 50 cycles, which is ~ 4 times higher than sulfur cathode. The improved performance of the composite cathode is attributed to the enhanced electrical conductivity of cathode material and prevention of "shuttle phenomenon" with addition of polypyrrole.

Keywords: Lithium-sulfur battery, sulfur-polypyrrole composite, cathode material, cycle performance.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی

تلفن: -، دورنگار: -، پیام‌نگار: asg642001@yahoo.com

۱- مقدمه

با توجه به افزایش سریع دستگاه‌های قابل حمل و نقل مصرف‌کننده انرژی الکتریکی، از جمله تلفن‌های همراه، کامپیوترهای دستی، خودروهای الکتریکی و ...، توسعه باتری‌های قابل شارژ با چگالی انرژی بالا مورد اهمیت قرار می‌گیرند [۱]. حتی با اینکه باتری‌های لیتیم-یون بیشترین چگالی انرژی را در بین سایر باتری‌های قابل شارژ دارا می‌باشند، اما آنها هنوز نمی‌توانند انرژی لازم برای خودروهای الکتریکی را فراهم کنند [۲]. باتری‌های لیتیم-سولفور نسل آینده‌ی باتری‌های ثانویه لیتیمی بوده و دارای ظرفیت ویژه تئوری 2600 Wh kg^{-1} و 1675 mAh g^{-1} (بیشتر از ۵ برابر باتری‌های تجاری لیتیم-یون) می‌باشند. از جمله مزایای این باتری‌ها می‌توان به فراوانی، ارزان بودن و غیرسمی بودن ماده کاتدی سولفور اشاره کرد [۳ و ۴].

به هر حال، برخلاف تمام این مزایا، موانعی بر راه تجاری سازی باتری‌های لیتیم-سولفور وجود دارد که از آن جمله می‌توان به ظرفیت پایین در حالت عملی و سیکل‌پذیری ضعیف آنها اشاره کرد [۵]. به خوبی مشخص شده است که هدایت الکتریکی بسیار پایین سولفور و حلالیت بالای پلی-سولفیدهای مرتبه بالا ($\text{Li}_2\text{S}_n, 4 \leq n \leq 8$) در الکترولیت، که در حین شارژ و تخلیه باتری تولید می‌شوند، از عوامل اصلی معایب این باتری‌ها هستند [۶]. با حل شدن پلی‌سولفیدها در الکترولیت، آنها به سمت آند لیتیمی نفوذ کرده و در اثر واکنش مستقیم با لیتیم به صورت سولفید لیتیم و دی‌سولفید لیتیم بر روی سطح آند رسوب می‌کنند. این رویداد که به "پدیده انتقال" معروف می‌باشد، منجر به از دست رفتن غیربرگشت‌پذیری ماده فعال کاتدی شده و سبب افت سریع ظرفیت باتری در سیکل‌های متوالی و بازده کولنی پایین می‌گردد [۷].

برای حل این مشکلات و بهبود کارایی باتری‌های لیتیم-سولفور، ماده فعال سولفور بایستی به خوبی با یک افزودنی رسانا و جاذب قوی آمیخته شود، تا از خروج پلی-سولفیدها از ساختار کاتد جلوگیری به عمل آید. مواد کربنی مختلف از جمله کربن بلک [۸]، نانولوله کربنی [۹]، کربن متخلخل [۱۰] و گرافن [۱۱] به علت هدایت الکتریکی بالا، ساختار متخلخل و سطح ویژه بالایشان از افزودنی‌های مناسب

محسوب می‌شوند. همچنین پلیمرهای رسانا مانند پلی‌آنیلین [۱۲] و پلی‌پیرول [۱۳] بدین منظور مورد استفاده قرار گرفته‌اند. پلی‌پیرول به علت دارا بودن هدایت الکتریکی بالا، پایداری محیطی و ساخت نسبتاً آسان، یکی از مهمترین پلیمرهای رسانا محسوب می‌شود. همچنین ثابت شده است که پلی‌پیرول قابلیت جذب بالایی دارد که می‌تواند پلی‌سولفیدها را به داخل ساختار کاتد جذب کرده و مانع پدیده انتقال شود [۱۴]. یکی دیگر از عوامل موثر جهت جلوگیری خروج پلی‌سولفیدها نحوه اختلاط سولفور با افزودنی رسانا می‌باشد. یکی از ساختارهای مناسب استفاده از حالت هسته-پوسته می‌باشد که در آن سولفور در هسته و افزودنی رسانا به شکل لایه‌ای محافظ سطح سولفور را می‌پوشاند، تا از خروج بی‌رویه محصولات احیای سولفور جلوگیری کند [۳]. در اکثر کامپوزیت‌های مواد کربنی-سولفور، سولفور در سطح مواد کربنی قرار می‌گیرد، در حالی که می‌توان به راحتی پوشش پلی-پیرول را بر سطح ذرات سولفور تشکیل داد. این پوشش نه تنها از خروج بی‌رویه پلی‌سولفیدهای مرتبه بالا جلوگیری می‌کند، بلکه همچنین همانند یک بایندر رسانا مقاومت بین ذرات سولفور و همچنین مقاومت تماسی بین ذرات سولفور با الکترولیت را کاهش خواهد داد. بنابراین، مقاومت کامپوزیت کاهش یافته و ظرفیت تخلیه بالاتری برای کامپوزیت سولفور-پلی‌پیرول مورد انتظار است.

در این مطالعه، کامپوزیت سولفور-پلی‌پیرول جهت بهبود سیکل‌پذیری و افزایش ظرفیت ویژه ماده کاتدی باتری-های لیتیم-سولفور پیشنهاد می‌شود، که در آن پلیمر رسانای پلی‌پیرول به روش پلیمریزاسیون درجای مونومرهای پیرول با استفاده از عامل اکسند FeCl_3 بر روی ذرات سولفور پوشش داده می‌شود. پوشش پلی‌پیرول در این ساختار به عنوان یک مانع نفوذی عمل کرده و از خروج پلی‌سولفیدها جلوگیری می‌کند، در نتیجه سیکل‌پذیری بهتری برای این ماده کاتدی مورد انتظار است. همچنین هدایت الکتریکی بالای پلی‌پیرول سبب بهبود واکنش‌های الکتروشیمیایی اکسایش/کاهش ماده فعال کاتدی شده و منجر به افزایش ظرفیت ویژه کاتد می‌شود. مشخصه‌یابی و رفتار الکتروشیمیایی سولفور و کامپوزیت سولفور-پلی‌پیرول به عنوان مواد کاتدی در این مقاله مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- روش آزمایش

۲-۱- سنتز کامپوزیت سولفور- پلی پیرول

پلیمر رسانای پلی پیرول به روش پلیمریزاسیون درجای شیمیایی پیرول با استفاده از FeCl_3 به عنوان عامل اکسنده و سدیم پاراتولون سولفونات (PTsNa) به عنوان دوپنت بر روی سطح ذرات سولفور پوشش داده شد. کلرید آهن سبب می‌شود تا مونومرهای پیرول به رادیکال‌های کاتیونی اکسید شوند، و در ادامه با به هم پیوستن این رادیکال‌های کاتیونی پلیمر پلی پیرول تشکیل می‌شود. بدین منظور، ۵۰۰ میلی گرم سولفور (خلوص ۹۹/۹۹٪، شرکت سیگما-آلدریچ) در هاون آسیاب شده و در ۲۵۰ میلی لیتر محلول آبی از PTSNa (۰/۰۱ مولار، شرکت مرک) و مونومرهای پیرول (۰/۰۳۲ مولار، شرکت مرک) ریخته شد و برای مدت ۲ ساعت توسط سونیکیتور پراکنده گردید. سونیکاسیون سبب می‌شود تا ذرات آگلومره از هم باز شده و پیرول به صورت یکنواخت‌تر بر سطح ذرات سولفور جذب شود. در ادامه، مقدار مناسبی از محلول آبی $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (سه برابر درصد مولی پیرول، شرکت مرک) به صورت قطره قطره به محلول بالا افزوده شد، و محلول برای مدت ۴ ساعت توسط هم‌زن مغناطیسی (۴۰۰ دور بر دقیقه) هم زده شد. کلیه مراحل سنتز پلی پیرول در محلول آب و یخ صورت گرفت. پس از اتمام مراحل سنتز، محصول حاصله توسط فیلتراسیون خلا جدا و با مقدار فراوانی آب شستشو شد، تا کلرید آهن باقیمانده به طور کامل از داخل کامپوزیت حاصله خارج شود. کامپوزیت سولفور- پلی پیرول حاصله برای مدت ۱۲ ساعت در آن خلا (WiseVen، ساخت چین) در دمای 50°C خشک شد.

۲-۲- مشخصه‌یابی کامپوزیت

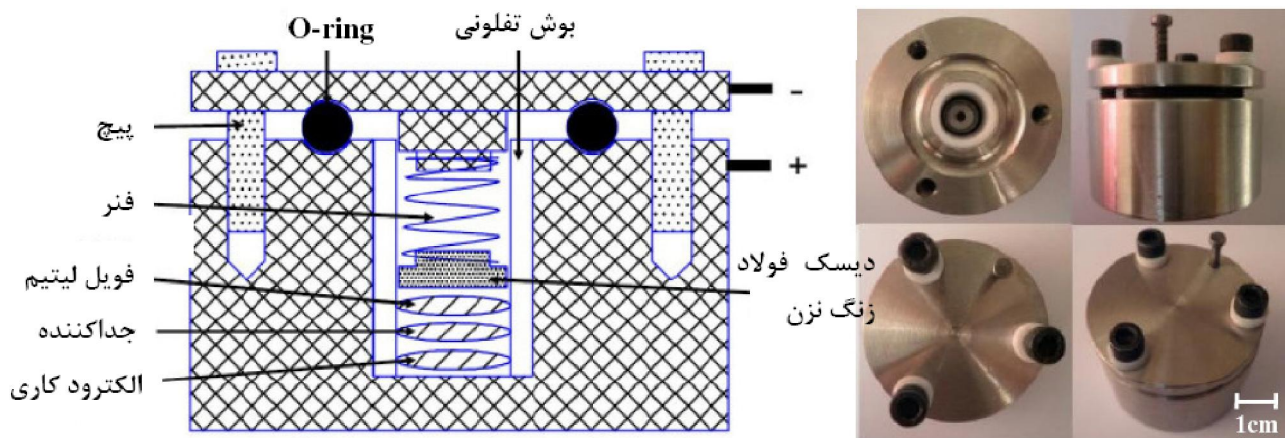
ساختار کامپوزیت سولفور- پلی پیرول با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR، Perkinelmer) مورد مطالعه قرار گرفت. آنالیز فازی با استفاده از دستگاه XRD (Philips, PW-3710) با منبع تابش $\text{Cu K}\alpha$ با نرخ رویش $2/40^\circ \text{min}^{-1}$ انجام شد. مقدار سولفور و پلی پیرول موجود در کامپوزیت با استفاده از آزمون توزین حرارتی (TGA, PL-STA 1640) بدست آمد. همچنین مورفولوژی

رسوب پلی پیرول بر سطح ذرات سولفور با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM، TESCAN VEGAII) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM، Hitachi-S4160) بررسی شد.

۳-۳- بررسی‌های الکتروشیمیایی

جهت بررسی عملکرد کامپوزیت تولید شده به عنوان ماده کاتدی، کامپوزیت سولفور- پلی پیرول با ۱۰ درصد کربن بلک به عنوان ماده هادی و ۱۰ درصد (polyvinylidene difluoride) PVDF به عنوان بایندر مخلوط و در حلال NMP (N-methyl-2-pyrrolidone) پراکنده شدند. دوغاب حاصله به روش ریخته گری بر روی فویل‌های نیکلی به قطر ۱۱ mm پوشش داده شد. پس از تبخیر حلال آلی، الکترودهای حاصله در آن خلا در دمای 60°C برای ۱۲ ساعت خشک شدند. جهت مقایسه، کاتد سولفور اولیه حاوی ۵۶٪ سولفور، ۳۴٪ کربن بلک و ۱۰٪ بایندر PVDF به روشی مشابه ساخته شد. سل‌هایی از جنس فولاد زنگ نزن جهت آزمایش‌های الکتروشیمیایی ساخته شدند که نقشه فنی و تصاویر آن در شکل ۱ نشان داده شده است. کلیه تست‌های الکتروشیمیایی با استفاده از همین سل دو الکترودی انجام شدند. این سل‌ها با استفاده از الکترودهای تهیه شده به عنوان کاتد، لیتیم فلزی به عنوان آند و غشای پلی پروپیلن متخلخل به عنوان جداکننده در داخل گلاوباکس پرشده با گاز آرگون خالص بسته شدند. الکترولیت مورد استفاده محلول یک مولار نمک lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide (LiTFSI)، سیگما-آلدریچ) در مخلوط دو حلال آلی 1,3-dioxolane (DOL، سیگما-آلدریچ) و 1,2-dimethoxymethane (DME، سیگما-آلدریچ) با درصد حجمی برابر بود.

آزمون‌های شارژ- تخلیه جریان ثابت با استفاده از دستگاه تست باتری (BTS، ایران) در دانسیته جریان 1 mA g^{-1} (نسبت به وزن سولفور در کاتد) و در بازه ولتاژ ۱/۵ تا ۳ ولت (نسبت به Li/Li^+) انجام شدند. تمام ظرفیت‌های ویژه در این مقاله نسبت به وزن سولفور گزارش شده‌اند.



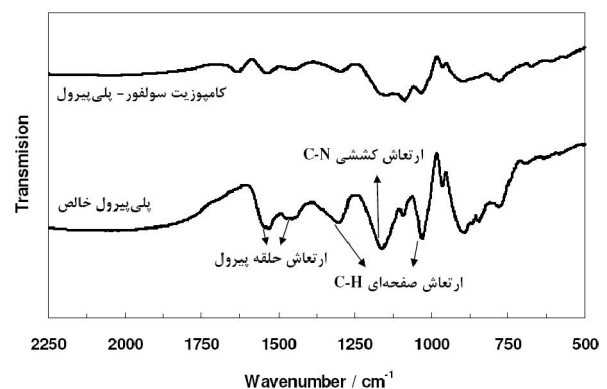
شکل ۱. نقشه فنی و تصاویر سل فولاد زنگ نزن مورد استفاده

۳- نتایج و بحث

کامپوزیت سولفور- پلی پیرول در شکل (۳) آورده شده‌اند. در الگوی پلی پیرول، پیک پهن در حدود 26° نشان دهنده طبیعت آمورف این پلیمر می‌باشد. علاوه بر این، هر دوی سولفور عنصری و سولفور در کامپوزیت متعلق به سیستم کریستالی اورتورمبیک Fddd (JCPDS 83-2283: S8) بوده و یکسان بودن آنها نشان دهنده عدم واکنش بین سولفور و پلی پیرول است، که با نتایج FTIR مطابقت دارد. همچنین هیچ ناخالصی که در حد تشخیص دستگاه قرار داشته باشد، در کامپوزیت موجود نمی‌باشد.

به منظور تعیین مقدار پلی پیرول در کامپوزیت تهیه شده، آزمون توزین حرارتی بر روی سولفور عنصری، پلی پیرول خالص و کامپوزیت سولفور- پلی پیرول در هوا انجام گرفت که نتایج در شکل (۴) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سولفور دارای یک مرحله کاهش وزن است و تا دمای 260°C به طور کامل می‌سوزد. پلی پیرول خالص دارای کاهش وزن دومرحله‌ای است. کاهش وزن در مرحله اول احتمالاً به حذف آب باقیمانده در نمونه نسبت داده می‌شود و کاهش وزن مرحله دوم مربوط به تجزیه پلیمر است. کامپوزیت سولفور- پلی پیرول نیز دارای دو مرحله کاهش وزن است که در مرحله اول سولفور موجود در کامپوزیت سوخته و خارج می‌شود و در مرحله دوم پلی پیرول می‌سوزد. از اینرو میزان سولفور و پلی پیرول کامپوزیت به ترتیب با استفاده از کاهش وزن در مرحله اول و دوم، برابر $67/8$ و $32/2$ درصد وزنی بدست می‌آید.

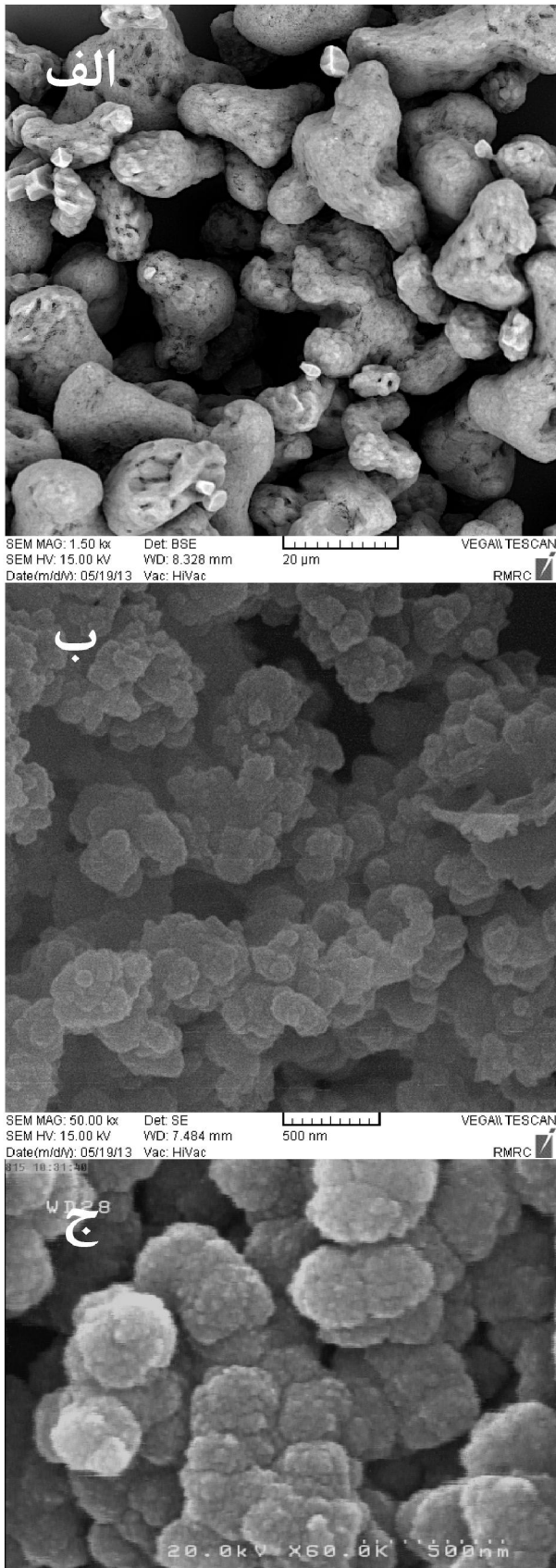
طیف‌های FTIR پلی پیرول خالص و کامپوزیت سولفور- پلی پیرول سنتز شده در شکل (۲) نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های مشخصه پلی پیرول در هر دو طیف مشابه یکدیگر بوده و با سایر مقالات مطابقت دارد [۱۵]. این نشان می‌دهد که هیچ واکنش شیمیایی بین سولفور و پلی پیرول در حین سنتز کامپوزیت رخ نداده است. پیک‌های حول و حوش 1545 cm^{-1} و 1458 cm^{-1} مربوط به ارتعاش حلقه پیرول است. پیک‌هایی در حدود 1291 cm^{-1} و 1043 cm^{-1} به ارتعاش صفحه‌ای C-H و پیک حدود 1175 cm^{-1} به ارتعاش کششی C-N نسبت داده می‌شود. نتایج آزمون FTIR نشان می‌دهند که پلی پیرول با استفاده از این روش سنتز به درستی بر روی ذرات سولفور تشکیل شده است. شدت کمتر پیک‌های پلی پیرول در کامپوزیت به علت مقدار کمتر پلی پیرول در آن نسبت به پلی پیرول خالص است.



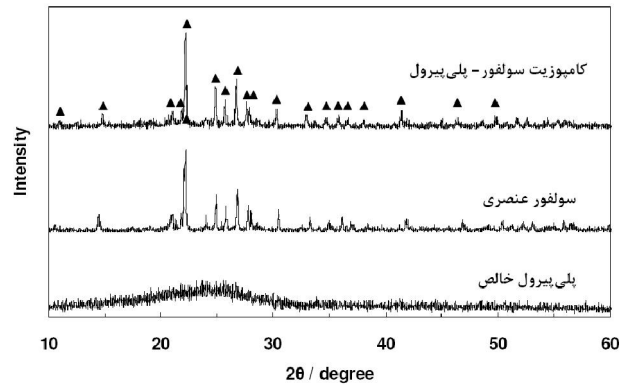
شکل ۲. طیف FTIR پلی پیرول خالص و کامپوزیت سولفور- پلی پیرول

الگوهای XRD پلی پیرول خالص، سولفور عنصری و

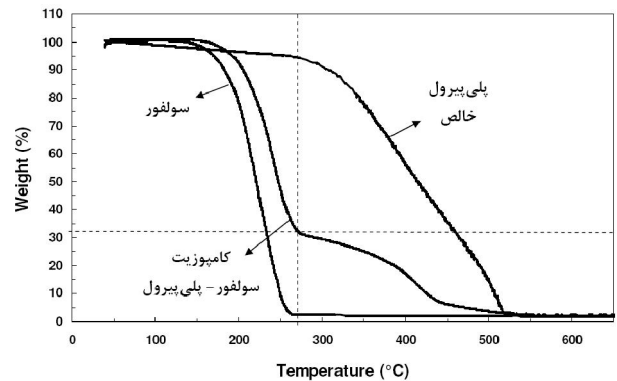
اکسایش/ کاهش و در نتیجه استفاده کامل‌تر از ماده فعال سولفور و افزایش ظرفیت ویژه باتری شود.



شکل ۵. تصاویر SEM (الف) سولفور و (ب) کامپوزیت سولفور- پلی- پیروول (ج) تصویر FE-SEM کامپوزیت سولفور- پلی پیروول



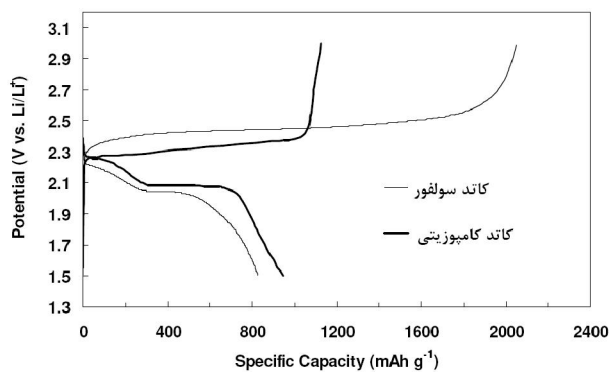
شکل ۳. الگوی XRD پلی پیروول، سولفور و کامپوزیت سولفور- پلی پیروول



شکل ۴. منحنی‌های TGA پلی پیروول، سولفور و کامپوزیت سولفور- پلی- پیروول

تصاویر SEM سولفور عنصری و کامپوزیت سولفور- پلی پیروول در شکل (۵) نشان داده شده‌اند. با دقت در شکل (۵-الف) مشخص می‌شود که اندازه ذرات سولفور حدوداً در بازه ۱ تا $25 \mu\text{m}$ قرار دارند، منتهی ذرات مشاهده شده به صورت آگلومره بوده و حاوی ذرات ریزتری از سولفور می- باشد که با یک خردایش ساده از هم جدا می‌شوند. در تصویر (۵-ب) پلی پیروول بر روی ذرات سولفور رسوب کرده و اندازه کوچکتر ذرات نسبت به شکل (۵-الف) حاکی از جدایش ذرات آگلومره سولفور در مرحله خردایش سولفور در هاون است. این جدایش می‌تواند مفید باشد، به خاطر اینکه سطح ویژه کامپوزیت را بالا برده و در نتیجه سینتیک واکنش‌های الکتروشیمیایی را افزایش خواهد داد. جزئیات بیشتری از نحوه رسوب پلی پیروول بر روی ذرات سولفور با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) بدست می‌آید که در شکل (۵-ج) نشان داده شده است. پوشش هادی پلی پیروول می‌تواند هدایت الکتریکی کامپوزیت را بهبود داده و منجر به تسهیل واکنش‌های الکتروشیمیایی

به سمت آند لیتیومی نفوذ کرده و در آنجا مجدداً به پلی-سولفیدهای مرتبه پایین تبدیل می‌شوند که آنها نیز به سمت کاتد نفوذ می‌کنند. این انتقال‌ها به صورت پی‌درپی ادامه می‌یابد و در نتیجه انرژی شارژ به جای اینکه در باتری ذخیره شود، سبب این انتقال‌ها، واکنش‌های مربوطه‌شان و گرم شدن باتری می‌گردد. در نتیجه بازده پایینی برای کاتد سولفور بدست می‌آید. در حالیکه، پوشش پلی‌پیروول از حل شدن پلی‌سولفیدها در الکترولیت جلوگیری کرده و سبب تخفیف مکانیسم انتقال و واکنش‌های مزاحم می‌شود، در نتیجه بازده کولنی باتری افزایش می‌یابد.



شکل ۶. منحنی‌های تخلیه و شارژ کاتد سولفور خالص و کاتد کامپوزیتی سولفور-پلی‌پیروول در جریان ثابت 100 mA g^{-1}

شکل (۷) سیکل پذیری کاتد کامپوزیتی و کاتد سولفور را تا ۵۰ سیکل نشان می‌دهد. مطابق این شکل کاتد کامپوزیتی سیکل‌پذیری بسیار بهتری را نسبت به کاتد سولفور نشان می‌دهد. ظرفیت تخلیه برگشت‌پذیر 50.2 mAh g^{-1} پس از ۵۰ سیکل (معادل $53/1\%$ ظرفیت اولیه) برای کاتد کامپوزیتی بدست آمد. این در حالی است که کاتد سولفور ظرفیتی معادل 131 mAh g^{-1} پس از ۵۰ سیکل تحویل می‌دهد که تنها معادل $15/8\%$ ظرفیت اولیه آن است. بهبود سیکل‌پذیری و افزایش ظرفیت تخلیه کاتد کامپوزیتی را می‌توان به موارد زیر نسبت داد:

۱. پوشش رسانای پلی‌پیروول سبب بهبود هدایت الکتریکی کامپوزیت شده و همچنین ساختار متخلخل آن نفوذ یونهای لیتیم به داخل ساختار کاتد را آسان می‌کند. به همین جهت انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی بهبود یافته و ظرفیت تخلیه افزایش می‌یابد.

جهت بررسی مشخصات الکتروشیمیایی ماده کامپوزیتی تهیه شده، آزمون شارژ-تخلیه در جریان ثابت 100 mA g^{-1} انجام شد. شکل (۶) منحنی‌های تخلیه-شارژ ماده کاتدی سولفور خالص و کامپوزیت سولفور-پلی‌پیروول را نشان می‌دهد. منحنی تخلیه هر دو کاتد از دو ناحیه پایا تشکیل شده است، که مشخصه واکنش‌های کاهشی سلسله‌وار سولفور در باتری‌های لیتیم-سولفور می‌باشد. ناحیه پایای کوتاه بالایی در ولتاژ حدود $2/2 \text{ V}$ به تشکیل پلی‌سولفیدهای مرتبه بالا (Li_2S_n , $4 \leq n \leq 8$) مربوط می‌شود که در الکترولیت محلول‌اند. ناحیه پایای دوم در ولتاژ حدود $2/05 \text{ V}$ به تشکیل محصولات جامد سولفید و دی‌سولفید لیتیم (Li_2S و Li_2S_2) مربوط می‌شود [۴]. مشاهده می‌شود که پتانسیل نواحی پایا در کاتد سولفور مقداری کمتر از کاتد کامپوزیتی می‌باشد. این افت پتانسیل به دلیل مقاومت داخلی بالاتر سل در مورد کاتد سولفور است. پوشش هادی پلی‌پیروول بر سطح ذرات سولفور عایق به عنوان یک اتصال دهنده عمل کرده و سبب بهبود اتصال بین ذرات سولفور با یکدیگر و با جمع‌کننده جریان می‌شود، در نتیجه مقاومت تماسی بین آنها کاهش و ولتاژ تخلیه افزایش می‌یابد.

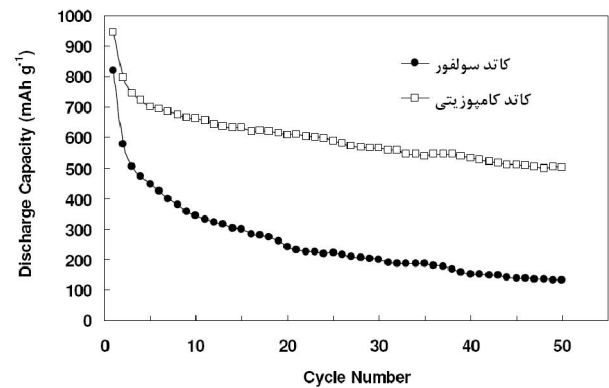
مطابق شکل (۶)، کاتد کامپوزیتی ظرفیت تخلیه اولیه بیشتری (946 mAh g^{-1}) در مقایسه با کاتد سولفور (828 mAh g^{-1}) تحویل می‌دهد. پوشش پلی‌پیروول سبب بهبود هدایت الکتریکی کامپوزیت و در نتیجه بهبود واکنش‌های اکسایش/احیا می‌شود. همچنین پوشش پلی‌پیروول بر سطح ذرات سولفور به عنوان سد نفوذی عمل کرده و پلی‌سولفیدهای مرتبه بالا را در ساختار کاتد نگه می‌دارد. ازاینرو استفاده کامل‌تری از ماده فعال سولفور به عمل آمده و در نتیجه ظرفیت تخلیه اولیه بیشتری برای کاتد کامپوزیتی بدست می‌آید.

بازده کولنی از نسبت ظرفیت تخلیه به ظرفیت لازم برای شارژ مجدد باتری محاسبه می‌شود که بر اساس شکل (۶) در سیکل اول تخلیه/شارژ برای کاتد کامپوزیتی برابر $84/2\%$ و برای کاتد سولفور برابر $41/1\%$ بدست می‌آید. بازده بسیار پایین کاتد سولفور به دلیل حل شدن آسان پلی‌سولفیدها در الکترولیت و وقوع پدیده انتقال حاد در سیکل شارژ می‌باشد. به طور دقیق‌تر، پلی‌سولفیدهای مرتبه پایین به هنگام شارژ در کاتد به پلی‌سولفیدهای مرتبه بالا اکسید می‌شوند. در کاتد سولفور خالص، پلی‌سولفیدهای بلند مرتبه تولید شده به راحتی

مراجع

1. Yuan L., Yuan H., Qiu X., Chen L., Zhu W., Improvement of cycle property of sulfur-coated multi-walled carbon nanotubes composite cathode for lithium/sulfur batteries, *Journal of Power Sources*. (2009) 189[2] 1141–1146.
2. Yang Y., Yu G., Cha J.J., Wu H., Vosgueritchian M., Yao Y., Bao Z., Cui Y., Improving the performance of lithium-sulfur batteries by conductive polymer coating, *ACS Nano*. (2011) 5[11] 8904–8913.
3. Choi Y.J., Chung Y.D., Baek C.Y., Kim K.W., Ahn H.J., Ahn J.H., Effects of carbon coating on the electrochemical properties of sulfur cathode for lithium/sulfur cell, *Journal of Power Sources*. (2008) 184[2] 548–552.
4. Wang J., Chew S.Y., Zhao Z.W., Ashraf S., Wexler D., Chen J., Ng S.H., Chou S.L., Liu H.K., Sulfur-mesoporous carbon composites in conjunction with a novel ionic liquid electrolyte for lithium rechargeable batteries, *Carbon*. (2008) 46[2] 229–235.
5. Ahn W., Kim K.B., Jung K.N., Shin K.H., Jin C.S., Synthesis and electrochemical properties of a sulfur-multi walled carbon nanotubes composite as a cathode material for lithium sulfur batteries, *Journal of Power Sources*. (2012) 202[1] 394–399.
6. Liang X., Wen Z., Liu Y., Zhang H., Huang L., Jin J., Highly dispersed sulfur in ordered mesoporous carbon sphere as a composite cathode for rechargeable polymer Li/S battery, *Journal of Power Sources*. (2011) 196[7] 3655–3658.
7. Guo J., Xu Y., Wang C., Sulfur-impregnated disordered carbon nanotubes cathode for lithium-sulfur batteries, *Nano Letters*. (2011) 11[10] 4288–4294.
8. Zhang B., Lai C., Zhou Z., Gao X.P., Preparation and electrochemical properties of sulfur-acetylene black composites as cathode materials, *Electrochimica Acta*. (2009) 54[14] 3708–3713.
9. Wei W., Wang J., Zhou L., Yang J., Schumann B., NuLi Y., CNT enhanced sulfur composite cathode material for high rate lithium battery, *Electrochemistry Communications*. (2011) 3[5] 399–402.
10. Ji X., Lee K.T., Nazar L.F., A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries, *Nature Materials*. (2009) 8[1] 500–506.
11. Wang J.Z., Lu L., Choucair M., Stride J.A., Xu X., Liu H.K., Sulfur-graphene composite for rechargeable lithium batteries, *Journal of Power Sources*. (2011) 196 [16] 7030–7034.
12. Zhang S.C., Zhang L., Wang W.K., Xue W.J., A Novel cathode material based on polyaniline used for lithium/sulfur secondary battery, *Synthetic Metals*. (2010) 160[17-18] 2041–2044.
13. Sun M., Zhang S., Jiang T., Zhang L., Yu J., Nano-wire networks of sulfur-polypyrrole composite cathode materials for rechargeable lithium batteries, *Electrochemistry Communications*. (2008) 10[12] 1819–1822.
14. Liang X., Wen Z., Liu Y., Zhang H., Jin J., Wu M., Wu X., A composite of sulfur and polypyrrole-multi walled carbon combinatorial nanotube as cathode for Li/S battery, *Journal of Power Sources*. (2012) 206[1] 409–413.
15. Qiu L., Zhang S., Zhang L., Sun M., Wang W., Preparation and enhanced electrochemical properties of nano-sulfur/poly(pyrrole-co-aniline) cathode material for lithium/sulfur batteries, *Electrochimica Acta*. (2010) 55[15] 4632–4636.

۲. لایه پلی‌پیرول همانند سدی پلی‌سولفیدهای بلند مرتبه را در داخل ساختار کاتد به دام می‌اندازد و از خروج آنها جلوگیری می‌کند. بنابراین علاوه بر اینکه استفاده کامل‌تری از مواد فعال به عمل می‌آید (افزایش ظرفیت ویژه)، وقوع پدیده انتقال و رسوب غیربرگشت‌پذیر سولفید لیتیم و دی سولفید لیتیم بر سطح الکترودهای مثبت و منفی نیز کاهش می‌یابد (افزایش بازده کولنی و بهبود سیکل‌پذیری).



شکل ۷. سیکل‌پذیری کاتد سولفور خالص و کاتد کامپوزیتی در جریان شارژ و تخلیه ثابت 100 mA g^{-1}

۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهند که ایجاد پوشش پلی‌پیرول بر سطح ذرات سولفور به خوبی منجر به افزایش ظرفیت تخلیه کاتد، افزایش بازده کولنی و بهبود سیکل‌پذیری باتری می‌شود. ظرفیت برگشت پذیر 502 mAh g^{-1} پس از ۵۰ سیکل برای کاتد کامپوزیتی سولفور- پلی-پیرول بدست آمد، که حدود ۴ برابر ظرفیت کاتد سولفور در همین شرایط است. از دلایل اصلی بهبود عملکرد کاتد کامپوزیتی می‌توان به افزایش هدایت الکتریکی، تسهیل نفوذ یون لیتیم به داخل ساختار کاتد و جلوگیری از خروج پلی-سولفیدهای بلند مرتبه و در نتیجه تخفیف پدیده انتقال، به خاطر وجود لایه محافظ پلی‌پیرول اشاره کرد.

سپاسگزاری

نویسنده اول مقاله از آقای مهندس مرتضی وثوقی به خاطر طراحی و ساخت دستگاه تست باتری و خانم مهندس ملیحه غفاری به پاس یاری رساندن در انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی تشکر و قدردانی می‌کند.