

اثر کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت بر کارایی باتری قابل شارژ روی - پلی‌آنیلین

محمد صفی رحمانی فر^{۱*}، سید مرتضی موسوی خوشدل^۲ و یاسر شه بخش^۳

- ۱- استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شاهد، تهران، ایران
- ۲- استادیار شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران
- ۳- کارشناس ارشد شیمی فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

دریافت: مرداد ۱۳۹۴، بازنگری: شهریور ۱۳۹۴، پذیرش: مهر ۱۳۹۴

چکیده: در این پژوهش، کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت به روش شیمیایی در دمای ۵ درجه سانتی‌گراد سنتز و با روش‌های FT-IR، رامان، BET و SEM مورد بررسی قرار گرفت. کامپوزیت سنتز شده به‌عنوان ماده فعال به شکل‌های مخلوط و کامپوزیت با گرافیت در باتری قابل شارژ در اندازه قلمی با الکترولیت آبی و آند از جنس روی مورد استفاده قرار گرفت. باتری‌های ساخته شده با روش جریان ثابت در گسترده‌ی ولتاژی ۱۷۰۰ الی ۴۰۰ میلی‌ولت با چگالی جریان ۱۲۵ میلی‌آمپر بر گرم تغذیه و تخلیه شدند. نتیجه‌ها نشان داد که در کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت برهم‌کنش پلیمر با گرافیت نسبت به مخلوط آن افزایش یافته در حالی که مساحت سطح کامپوزیت نسبت به پلیمر کاهش یافته است. کاربرد کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت در باتری سبب کاهش مقاومت درونی باتری نسبت به مخلوط پلی‌آنیلین-گرافیت شده است و چگالی ظرفیت مواد کاتدی باتری تا حد ۸۶٫۷ میلی‌آمپر ساعت بر گرم پلیمر (حدود ۳۰٪ مقدار نظری) هم‌چنین چگالی انرژی، ۱۰۱٫۴۴ وات ساعت بر کیلوگرم افزایش یافت. این در حالی است که چگالی ظرفیت باتری در طی ۱۰۰ چرخه تغذیه تخلیه کامل تنها ۳۹٪ کاهش یافت. در مقابل باتری با مواد کاتدی مخلوط پلی‌آنیلین و گرافیت به ترتیب چگالی ظرفیت و انرژی ۷۳٫۸ میلی‌آمپر ساعت بر گرم پلیمر و ۷۱٫۵۸ وات ساعت بر کیلوگرم پلیمر نشان داد. ولتاژ میانگین باتری با مواد فعال کامپوزیت ۱۱۷۰ میلی‌ولت و برای باتری با مواد فعال مخلوط ۹۷۰ میلی‌ولت بود.

واژه‌های کلیدی: باتری قابل شارژ، پلیمر رسانا، پلی‌آنیلین، کامپوزیت، مواد فعال قطب مثبت

مقدمه

از جمله ویژگی‌های پلی‌آنیلین می‌توان به قابلیت اکسایش و کاهش برگشت‌پذیر آن و هم‌چنین پایداری این پلیمر در حضور هوا و محیط اسیدی اشاره کرد. برای پلی‌آنیلین شکل‌های اکسیدی متفاوتی گزارش شده است [۱]. شکل‌های اکسیدی پلی‌آنیلین، به ترتیب از شکل به‌طور کامل کاهش یافته تا شکل به‌طور کامل اکسایش یافته، لوکوامرالدین (LB)، امرالدین (EB) و

پلی‌آنیلین یکی از پلیمرهای رساناست که به دلیل ویژگی‌های آن مورد توجه صنعت‌گران و پژوهش‌گران زیادی واقع شده است. به‌گونه‌ای که در طی سال‌های اخیر یافته‌های فراوانی به‌صورت مقاله و پتنت در رابطه با ویژگی و کاربردهای آن در پایگاه‌های متفاوت ثبت شده است.

و یونی و جریان تخلیه وابسته است. توانایی ارایه جریان در زمان تخلیه در باتری یکی از عواملی است که سبب می‌شود تا یک باتری را بتوان در طیف گسترده‌ای از کاربردها مورد استفاده قرار داد، این قابلیت باتری‌ها خود وابسته به سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی درون باتری است که از طریق روش‌های تولید مواد فعال آن قابل ارتقاء است.

از جمله دلایلی که برای بازده کم پلی‌آنیلین در ساختار توده‌ای وجود دارد می‌توان به روش سنتز پلیمر، آنیون دوپه کننده، شکل ذرات پلیمر، یون دوپه کننده ثانویه، کامپوزیت سازی پلیمر، عدم اتصال ذرات پلیمر به یکدیگر و عدم وجود مسیر حرکت الکترون از توده پلیمر به سمت جمع کننده جریان و مقاومت بالاتر آن نسبت به روش سنتز الکتروشیمیایی اشاره کرد [۱ و ۲۴]. در روش سنتز الکتروشیمیایی به دلیل هسته‌زایی و رشد پلی‌آنیلین [۲۵ و ۲۶] و رشد ذرات پلیمر در امتداد یکدیگر ارتباط الکترونی ذرات پلیمر با یکدیگر و جمع کننده جریان حفظ شده و سهم بیشتری از پلیمر در واکنش‌های الکتروشیمیایی دخالت می‌کنند. به عبارت دیگر اگرچه در روش شیمیایی، حجم تولید پلیمر به دست آمده نسبت به روش الکتروشیمیایی بیشتر است اما کارایی الکتروشیمیایی آن نسبت به پلیمر به دست آمده به روش الکتروشیمیایی ضعیف‌تر است. به همین دلیل ارتقاء عملکرد الکتروشیمیایی پلیمر سنتز شده به روش شیمیایی حائز اهمیت است زیرا می‌توان پلیمر را در مقیاس بزرگ با کارایی بالا سنتز کرد.

در کار حاضر طرح باتری لکلانسه اندازه AA (قلمی) برای ساخت باتری با مواد فعال پلیمری مورد استفاده قرار گرفت. به این منظور تنها ماده فعال کاتدی نمونه تجاری که MnO_2 بود با مواد فعال ساخته شده در این گزارش جایگزین شد و بقیه اجزاء عیناً مورد استفاده قرار گرفت. به این ترتیب به منظور کاهش مقاومت درونی مواد فعال کاتدی باتری برای کاربرد در جریان‌های تخلیه بالا، ابتدا کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت سنتز و سپس به عنوان ماده فعال باتری قابل شارژ روی - پلی‌آنیلین به کار گرفته شد. همچنین کارایی باتری ساخته شده با مواد فعال کامپوزیتی با مخلوط پلی‌آنیلین-گرافیت مقایسه شد.

پرنیگر آنیلین (PNB) نامیده می‌شوند. وجود ناجور اتم نیتروژن در ساختار آن باعث پروتونه شدن پلی‌آنیلین در محیط اسیدی شده است، به طور معمول این شکل‌ها تحت عناوین شکل‌های نمکی معرفی می‌شوند. پلی‌آنیلین از نظر الکتروشیمیایی دارای دو مرحله اکسایش و کاهش است و در طی این دو مرحله می‌تواند چهار الکترون (برای واحدهای تکرار شونده شامل چهار حلقه کربنی) مبادله کند. اگرچه با افزایش pH (کاهش خاصیت اسیدی الکترولیت) فعالیت الکتروشیمیایی آن نیز کاهش می‌یابد.

به دلیل ویژگی‌های الکتروشیمیایی برگشت‌پذیر پلی‌آنیلین، می‌توان از آن در باتری‌های قابل شارژ و همچنین خازن‌ها [۲] استفاده کرد. پلی‌آنیلین، به عنوان کاتد در باتری‌های قابل شارژ با الکترولیت آبی و آند روی [۳ تا ۱۷] و همچنین محیط غیرآبی با آند لیتیوم [۱۸ تا ۲۱] به کار گرفته شده است که گستره‌ی ولتاژ کاری باتری‌های ساخته شده به ترتیب ۱ تا ۱٫۶ ولت برای محیط آبی و ۳ تا ۴ ولت برای محیط غیرآبی گزارش شده است. اگرچه روش‌های متنوعی برای سنتز پلی‌آنیلین گزارش شده است، اما به عنوان کاتد در باتری به دو روش سنتز می‌شود: اول، ساختار فیلمی نازک که با روش‌های الکتروشیمیایی ساخته می‌شود [۱] و دوم، ساختار توده‌ای که با روش‌های شیمیایی [۲۲] ساخته می‌شود.

در حالت ایده‌آل هنگامی که پلی‌آنیلین به طور کامل کاهش یافته، به طور اکسید شود می‌تواند در ازای هر حلقه کربنی متصل به نیتروژن خود یک الکترون که معادل ۹۶۵۰۰ کولن الکتروسیته در ازای یک مول است (۲۶/۸ آمپر ساعت) تولید کند. بنابراین، این مقدار الکترون معادل با چگالی ظرفیتی در حدود ۲۹۴ میلی‌آمپر ساعت بر گرم پلیمر در شکل به طور کامل کاهش یافته خواهد بود. در حالی که پژوهش‌های اخیر نشان داده است که پلی‌آنیلین در ساختار لایه نازک ظرفیتی در گستره‌ی ۱۵۰ الی ۲۳۵ میلی‌آمپر ساعت بر گرم (حداکثر ۸۰٪ مقدار نظری) و در ساختار توده‌ای در گستره‌ی ۴۴ الی ۱۲۵ میلی‌آمپر ساعت بر گرم را (حداکثر ۴۴٪ مقدار نظری) ارایه کرده است [۲۳]. چگالی ظرفیت به دست آمده در باتری به عواملی مانند شکل ذرات پلیمر، مقاومت الکترونیکی

بخش تجربی

مواد

سانتی‌گراد منتقل و به مدت ۲۴ ساعت حرارت داده شد تا به‌طور کامل خشک شود. چون نسبت اکسیدکننده ۱٫۵ برابر مونومر بود انتظار می‌رود پلیمر به‌دست‌آمده به شکل کامل اکسیدشده خود یعنی پرنیگرانیلین باشد.

روش سنتز کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت

کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت نیز به روش سنتز پلیمر انجام شد [۲۷] تنها بجای محلول مونومر از یک لیتر سوسپانسیون شامل آنیلین ۰٫۱ مولار (۹٫۳ گرم در لیتر) در هیدروکلریک اسید ۱٫۰ مولار که دارای ۰٫۹۳ گرم در لیتر گرافیت به همراه ۱ میلی‌مول سدیم دودسیل سولفات بود استفاده شد. نسبت گرافیت به کاررفته به مونومر آنیلین ۱ به ۱۰ بود.

روش ساخت پودر کاتدی

برای ساخت پودر کاتدی پلی‌آنیلین، و یا کامپوزیت آن با گرافیت، بر اساس جدول ۱ با دیگر مواد، مخلوط و مورد استفاده قرار گرفتند. در بین مواد مورد استفاده برای ساخت پودر کاتدی، تنها پلی‌آنیلین از نظر الکتروشیمیایی فعال و توانایی تولید و ذخیره انرژی الکتروشیمیایی را دارا بود.

روش ساخت الکترولیت

الکترولیت، محلولی شامل کلرید روی ۵٫۰ مولار و کلرید آمونیم ۲٫۵ مولار بود و با استفاده از هیدروکلریک اسید pH آن تا حدود ۴ تنظیم شد.

جدول ۱ درصد وزنی مواد مورد استفاده در ساخت خمیر کاتدی باتری‌های قابل شارژ

شماره نمونه	پودر کاتدی			
	نام ماده فعال	مواد فعال	گرافیت	دوده شعله
۱	مخلوط پلی‌آنیلین-گرافیت	۲۰	۴٫۵	۰٫۵
۲	کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت	۲۲	۲٫۵	۰٫۵

مواد شیمیایی لازم برای سنتز مواد فعال کاتدی از شرکت‌های مرک، فلوکا و یا آلدریچ دریافت و بدون هیچ تغییری استفاده شدند. تنها آنیلین با استفاده از تقطیر در خلاء خالص‌سازی شد. قطعات باتری شامل قطب منفی (روی)، جداکننده، درپوش پلاستیکی و جمع‌کننده جریان کاتدی (میله گرافیتی) همگی از شرکت باتری‌سازی نیرو تهیه شدند.

لوازم و دستگاه‌ها

پس از سنتز پلی‌آنیلین و کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت، از روش‌های FT-IR، رامن و SEM برای شناسایی و بررسی شکل ذرات و BET برای اندازه‌گیری مساحت سطح و تخلخل ذرات استفاده شد. برای تخلیه باتری‌های ساخته شده از دستگاه Solartron مدل ۱۴۷۰ استفاده شد.

روش‌ها

روش سنتز پلی‌آنیلین

سنتز پلی‌آنیلین بر اساس روش‌های گزارش شده [۱۵] به شرح زیر انجام شد:

- یک لیتر محلول شامل آنیلین ۰٫۱ مولار در هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار تهیه شد (محلول مونومر).
- یک لیتر محلول آمونیم پراکسی دی سولفات ۰٫۱۵ مولار در هیدروکلریک اسید ۱٫۰ مولار تهیه شد (محلول اکسیدکننده).
- هر دو محلول در یخچال صفر الی ۵ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت نگهداری شد تا دمای آن‌ها به ۰ الی ۵ درجه سانتی‌گراد برسد سپس محلول آنیلین به‌صورت قطره‌قطره به محلول اکسیدکننده در همان دما افزوده و بهم زده شد. پس از اتمام، محلول به‌دست‌آمده به مدت ۱۰ ساعت در همان شرایط بهم زده شد تا رسوب‌گیری کامل شود. رسوب بنفش به‌دست‌آمده به کمک قیف بوختر جدا و با آب دو بار تقطیر شست‌وشو داده شد. پس از اطمینان از کامل شدن شست‌وشو، رسوب در آون ۵۰ درجه

روش ساخت خمیر کاتدی

برای ساخت خمیر کاتدی ۱٫۰ گرم پودر کاتدی با ۳٫۰ گرم الکترولیت مخلوط شده به خوبی بهم زده شد تا خمیری یکنواخت به دست آید. لازم به ذکر است که با توجه به مقادیر جدول ۲ در همه نمونه‌های خمیر کاتدی، تنها ۲۰ درصد (۰٫۸ گرم) پلی‌آنیلین مورد استفاده قرار گرفت. این مقدار به این دلیل به کار گرفته شد که تنها ماده محدودکننده ظرفیت باتری، پلی‌آنیلین باشد و نه اجزاء دیگر آن.

روش آزمون باتری‌ها

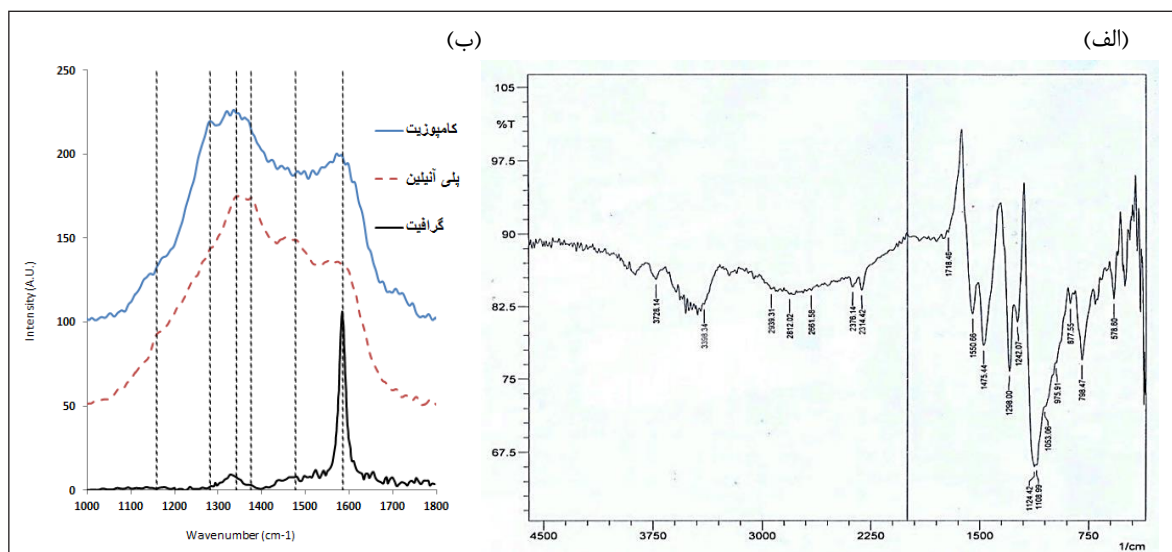
پس از مونتاژ، ابتدا باتری‌ها به مدت ۲۴ ساعت بدون استفاده قرار گرفتند تا الکترولیت جذب جداکننده شود، سپس هر باتری با جریان ۱۲۵ میلی‌آمپر بر گرم مواد فعال پلیمری (۱۰۰ میلی‌آمپر برای هر باتری) تا ولتاژ ۴۰۰ میلی‌ولت تخلیه شد و پس از آن با همان جریان تا ولتاژ ۱۷۰۰ میلی‌ولت تغذیه انجام پذیرفت.

نتیجه‌ها و بحث

برای شناسایی پلی‌آنیلین و کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت، از روش FT-IR و رامان استفاده شد. شکل ۱-الف طیف FT-IR کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت را نشان می‌دهد. دماغه‌های مشخصه پلی‌آنیلین در عددهای موجی به ترتیب 1550.66 cm^{-1} مربوط به ارتعاش اسکلتی حلقه کینویدی، 1475.44 cm^{-1} مربوط به ارتعاش اسکلتی حلقه بنزویدی و همین‌طور کشش مربوط به پیوند C-N، پیک پهن 3400 مربوط به ارتعاش کششی -NH، پیک ناحیه‌های 1298 cm^{-1} مربوط به خمش پیوند -N-H، 1242.07 cm^{-1} مربوط به کشش C-H و 1033.96 cm^{-1} به کشش C-N است. این مشخصه‌ها در هر دو نمونه پلیمر و کامپوزیت آن مشاهده شدند و تفاوت در جابه‌جایی جزئی برخی از دماغه‌ها در اثر برهم‌کنش بین پلیمر و گرافیت در نمونه کامپوزیت بود.

روش مونتاژ باتری

نخست جداکننده از جنس پلی استات سلولز، مخصوص باتری‌های لکلانسه، به صورت استوانه شکل داده و انتهای آن چسب کاری شد. مواد پروتونی به صورت خمیر کاتدی ساخته و داخل جداکننده ریخته شد. سپس وارد استوانه‌ای از جنس روی شد. جرم کل خمیر داخل باتری در تمام آزمایش‌ها 4.0 گرم بود که تنها 0.8 گرم آن پلی‌آنیلین بود. یک قطعه جمع‌کننده گرافیتی متناسب با طول استوانه داخل آن قرار داده شد. سپس درب قوطی توسط یک قطعه پلاستیکی جهت آب‌بندی با فشار 10 کیلوگرم بر سانتی‌متر مربع بسته و لبه‌های استوانه از جنس Zn برای خارج نشدن درپوش پلاستیکی در زمان تغذیه و تخلیه برگردانده شد.



شکل ۱ (الف) طیف FT-IR کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت و (ب) طیف رامان پلی‌آنیلین، گرافیت و کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت

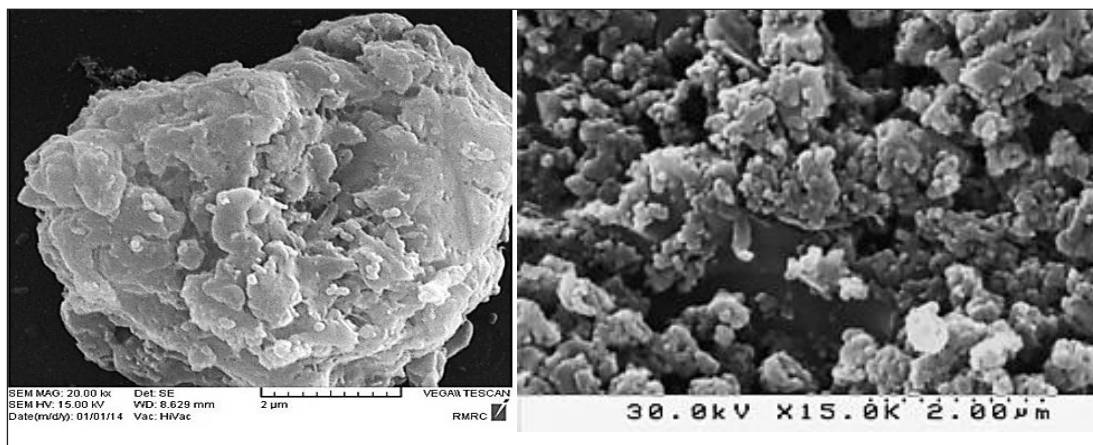
ابعاد این ذرات در حد میکرون است و اطراف آن فضای کافی برای حرکت الکتروولت مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد در پلیمر سطح بیشتری نسبت به کامپوزیت وجود دارد. برای بررسی بیشتر از روش BET استفاده شد.

نمودارهای جذب-واحد نیتروژن برای نمونه‌های پلی‌آنیلین و کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت در شکل ۳ نشان داده شده است. بر اساس تقسیم‌بندی IUPAC پلی‌آنیلین و کامپوزیت آن با گرافیت نمودار هم‌دمایی از نوع IV نشان می‌دهد [۲۹]. افزایش اولیه نمودار هم‌دما و وجود یک چرخه پسماند در آن وجود تخلخل‌های میکرو ($< 2 \text{ nm}$) و مزو (بین ۲ تا ۵۰ نانومتر) را اثبات می‌کند. در هر دو نمونه حجم تخلخل‌های مزو بیش از میکرو است. جدول ۲ مقادیر مساحت سطح به‌دست‌آمده با روش BET، حجم تخلخل‌ها و نسبت تخلخل‌های مزو به میکرو را نشان می‌دهد. عددهای جدول نشان می‌دهد که مساحت سطح پلیمر بیش از کامپوزیت بوده و نسبت تخلخل‌های مزو نسبت به میکرو در کامپوزیت افزایش یافته است.

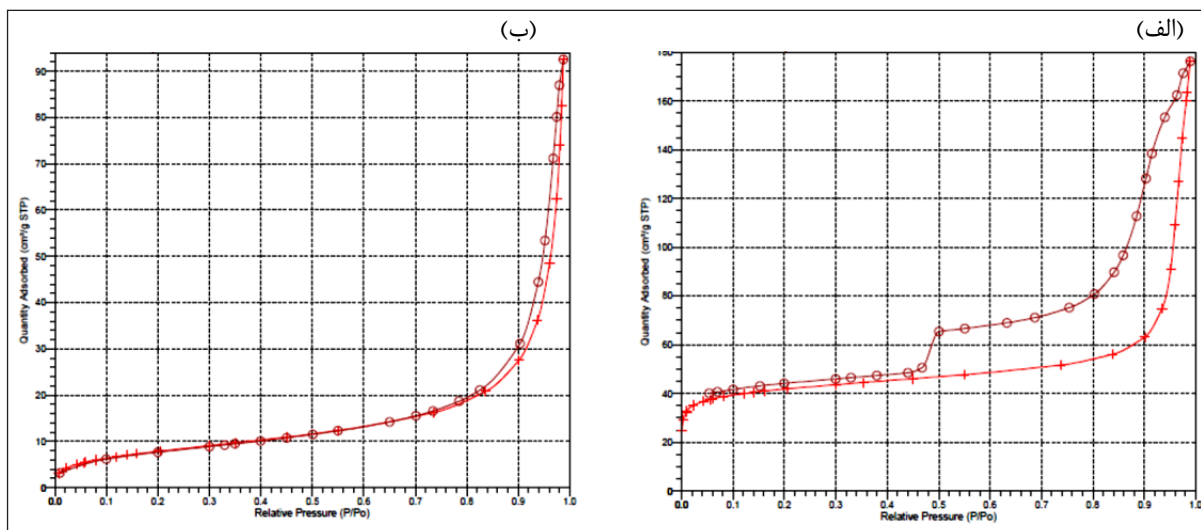
همچنین در شکل ۱-ب طیف رامان پلی‌آنیلین، گرافیت و کامپوزیت گرافیت/پلی‌آنیلین نیز نشان داده شده است. دماغه‌های مشخصه پلی‌آنیلین در عددهای موجی ۱۱۵۹، ۱۳۴۱، ۱۳۷۵، ۱۴۷۷ و 1575 cm^{-1} ظاهر شده‌اند که مربوط به ارتعاش‌های خمشی C-H، کشش C-N کینویدی، خمشی N-H و کششی C-C بنزوئیدی است. در همان شکل طیف رامان کامپوزیت نیز نشان داده شده است. تیز شدن دماغه 1575 cm^{-1} و جابه‌جایی آن به عدد موجی 1586 cm^{-1} حاکی از وجود گرافیت در کامپوزیت بوده و همچنین کاهش شدت دماغه در عدد موجی 1477 cm^{-1} و جابه‌جایی به 1575 cm^{-1} نشانگر تغییر شکل گروه عاملی بنزوئیدی در اثر برهم‌کنش با گرافیت در کامپوزیت است [۲۸]. تصویر میکروسکوپ الکترونی پلی‌آنیلین و کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت در شکل ۲ نشان داده شده است. پلیمر دارای توده‌هایی است که خود از ذراتی در حد ۱۰۰ الی ۲۰۰ نانومتر تشکیل شده است و تخلخل مناسبی در آن مشاهده می‌شود. اما در تصویر کامپوزیت، ذره گرافیت که با پلیمر پوشیده شده مشاهده می‌شود.

جدول ۲ داده‌های به‌دست‌آمده از اندازه‌گیری جذب/واحد نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین پلی‌آنیلین و کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت

نوع ماده	مساحت سطح BET m^2/g	حجم تخلخل‌های میکرو cm^3/g	حجم تخلخل‌های مزو cm^3/g	نسبت حجم تخلخل‌های مزو به میکرو
پلی‌آنیلین	۱۴۹	۰٫۲۳۶	۱۵٫۴۶	۶۵٫۵
کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت	۲۸٫۵	۰٫۱۳۵	۲۳٫۴۵	۱۷۳٫۷



شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی پلی‌آنیلین (راست) و کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت (چپ)

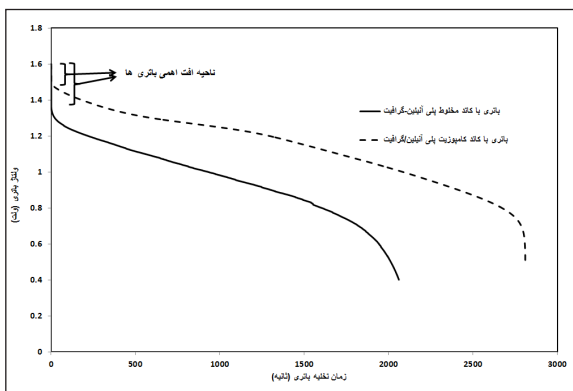


شکل ۳ نمودارهای جذب/واجذب پلی‌آنیلین (الف) و کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت (ب)

مقایسه منحنی تخلیه دو نوع ماده کاتدی نشان داد که در باتری پلی‌آنیلین مخلوط شده با گرافیت افت اهمی که نشانه‌ای از مقاومت درونی باتری است بیشتر از باتری با مواد فعال کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت است. هم‌چنین زمان عملکرد باتری با مواد فعال کامپوزیتی بیشتر از زمان عملکرد باتری با مواد مخلوط شده بود که دلیل آن را نیز می‌توان با توجه به شکل ۱ و ۲ به تشکیل کامپوزیت پلیمر با گرافیت و تغییر شکل ساختار کامپوزیت در اثر برهم‌کنش قوی بین پلی‌آنیلین و گرافیت نسبت داد، عوامل ذکر شده شرایط را برای کاهش مقاومت درونی مواد فعال قطب مثبت باتری و ایجاد شرایط مناسب برای مشارکت درصد بیشتری از پلیمر در واکنش الکتروشیمیایی فراهم می‌نمایند. به بیان دیگر کامپوزیت سازی گرافیت و پلیمر باعث برهم‌کنش قوی‌تر بین پلی‌آنیلین و گرافیت شده طوری که هم‌شکل کامپوزیت تغییر یافته که باعث حرکت سهل‌تر یون‌ها در اطراف ذرات می‌شود و هم حرکت الکترون بین پلیمر و گرافیت با سهولت بیشتری انجام می‌پذیرد در نتیجه سهمی از پلیمر که در واکنش شیمیایی شرکت کند، افزایش می‌یابد. برای کمی‌سازی این مقایسه از ظرفیت ویژه مواد فعال در دو باتری استفاده شد. برای محاسبه ظرفیت ویژه مواد فعال باتری‌ها، چون محدودکننده ظرفیت در این دو باتری

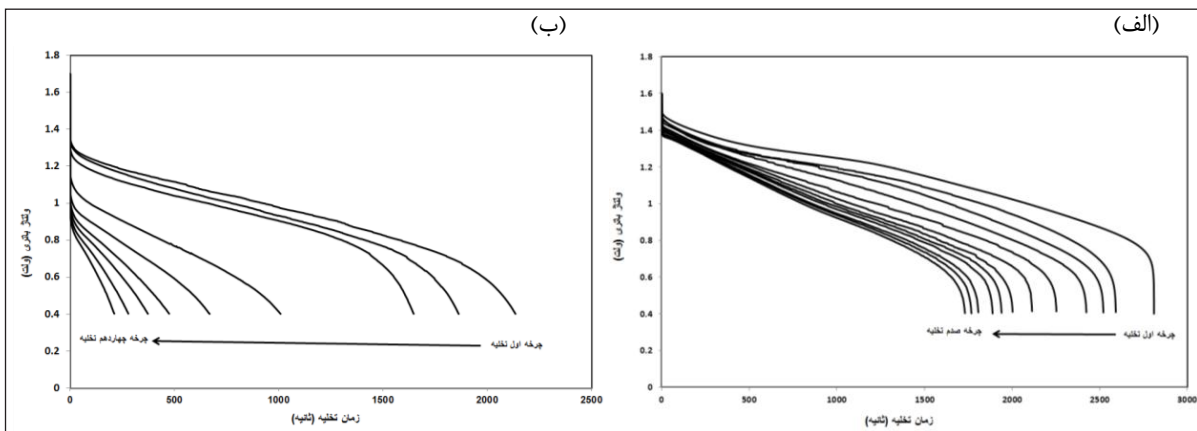
برای مطالعه اثر کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت بر عملکرد باتری روی/پلی‌آنیلین تعدادی باتری ساخته شد. مجموعه باتری‌ها پس از مونتاژ در مدت ۲۴ ساعت به تعادل رسیده و سپس تحت آزمون تخلیه و تغذیه قرار گرفتند. شکل ۵ نمودار تخلیه دو باتری قلمی با مواد کاتدی مخلوط پلی‌آنیلین-گرافیت و کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت را نشان می‌دهد. منحنی تخلیه در این دو باتری به‌طور کلی شکل یکسانی داشت. در هر دو نمودار ولتاژ مدار باز ۱۶۰۰ میلی‌ولت بود که نشان‌دهنده سنتز پرنیگرانیلین در زمان سنتز مواد فعال پلیمری است. با شروع تخلیه ابتدا یک افت در ولتاژ باتری مشاهده شد که مربوط به افت اهمی آن‌ها بود. پس از آن با ادامه تخلیه باتری‌ها، یک ناحیه شیب‌دار مشاهده شد که مربوط به ناحیه تبدیل مواد فعال باتری بود در این ناحیه در قطب مثبت باتری، پرنیگرانیلین به امرالدین و سپس به لوکوامرالدین احیا شد، و در قطب منفی Zn به Zn^{2+} اکسید شد. بعد از این ناحیه افت شدیدی در ولتاژ باتری مشاهده شد که مربوط به پایان یکی از مواد فعال باتری بود (محدودیت غلظتی). با توجه به اینکه مقدار قطب منفی و الکترولیت در باتری خیلی بیشتر از مقدار پلیمر در نظر گرفته شد می‌توان تفاوت زمان رسیدن به محدودیت غلظتی را به تفاوت خواص مواد کاتدی دو باتری نسبت داد.

کامپوزیت پلیمر/گرافیت بود.



شکل ۴ مقایسه ظرفیت باتری‌های قلمی پلیمری با مواد فعال مخلوط و کامپوزیت با جریان تخلیه ۱۲۵ میلی‌آمپر بر گرم.

برای مطالعه بیشتر اثر کامپوزیت سازی بر کارایی باتری روی-پلی‌انیلین، اثر دو نوع ماده مخلوط پلی‌انیلین-گرافیت و کامپوزیت پلی‌انیلین/گرافیت بر رفتار چرخه‌ای باتری‌های ساخته شده با این دو نوع ماده کاتدی مورد بررسی قرار گرفت. به این ترتیب باتری‌های ساخته شده با دو نوع متفاوت ماده کاتدی با جریان ثابت ۱۲۵ میلی‌آمپر بر گرم تا ولتاژ ۱۷۰۰ میلی‌ولت تغذیه و سپس با همان جریان تا ولتاژ ۴۰۰ میلی‌ولت تخلیه شدند. نمودار تخلیه متوالی باتری با کاتد کامپوزیت پلی‌انیلین/گرافیت در شکل ۵-الف و نمودار تخلیه متوالی باتری با کاتد مخلوط پلیمر-گرافیت در شکل ۵-ب نشان داده شده است.



شکل ۵ منحنی‌های تخلیه متوالی باتری قلمی با ماده فعال کاتدی (الف) کامپوزیت پلی‌انیلین/گرافیت و (ب) مخلوط پلیمر-گرافیت با جریان ۱۲۵ میلی‌آمپر بر گرم

مواد فعال کاتدی است با استفاده از رابطه $C = It/m$ چگالی ظرفیت برای مواد فعال کاتدی محاسبه شد. که در آن C ظرفیت ویژه برحسب میلی‌آمپر ساعت بر گرم، I جریان تخلیه برحسب میلی‌آمپر، t زمان برحسب ساعت، m جرم پلیمر به کاررفته برای ساخت ژل کاتدی است. چگالی ظرفیت برای مواد فعال کاتدی مخلوط و کامپوزیت به ترتیب $۷۳/۸$ و $۸۶/۷$ میلی‌آمپر ساعت بر گرم پلیمر به دست آمد.

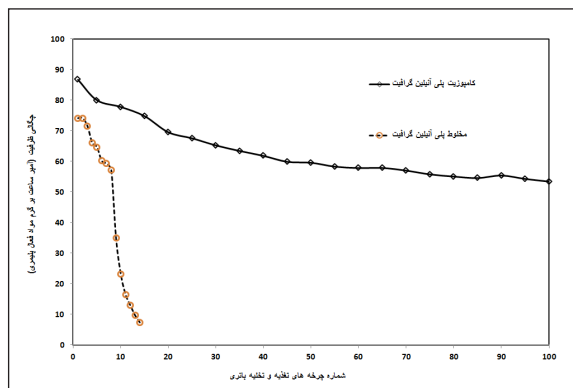
از جمله تفاوت‌های دیگر این دو نمودار ولتاژ شروع تخلیه و ولتاژ میانگین دو باتری است. در منحنی تخلیه باتری با مواد فعال پلی‌انیلین مخلوط شده با گرافیت ولتاژ شروع تخلیه ۱۳۴۰ میلی‌ولت و در باتری با مواد فعال کامپوزیت پلی‌انیلین/گرافیت ۱۵۰۰ میلی‌ولت بود. همین‌طور ولتاژ میانگین برای این دو باتری به ترتیب ۹۷۰ و ۱۱۷۰ میلی‌ولت بود که در هر دو مورد بیشتر بودن ولتاژ در باتری با کاتد کامپوزیت پلی‌انیلین/گرافیت مشاهده شد. ولتاژ میانگین ولتاژ باتری در میان نمودار تخلیه است [۳۰] و با استفاده از آن می‌توان انرژی ویژه یک منبع ذخیره انرژی الکتروشیمیایی را محاسبه کرد. برای محاسبه انرژی ویژه می‌توان از رابطه $E = V_{mid}C$ استفاده کرد که در آن E انرژی ویژه برحسب وات ساعت بر کیلوگرم، C ظرفیت ویژه برحسب میلی‌آمپر ساعت بر کیلوگرم و V_{mid} ولتاژ میانگین برحسب ولت است. مقدار انرژی ویژه برای دو باتری مورد مطالعه $۷۱/۵۸$ و $۱۰۱/۴۴$ وات ساعت بر کیلوگرم پلیمر به ترتیب در باتری با مواد فعال کاتدی مخلوط پلیمر-گرافیت و

با کامپوزیت‌سازی پلی‌آنیلین و گرافیت مقاومت درونی باتری کاهش یافته است، پس انتظار می‌رود باتری با کاتد کامپوزیتی در طی فرایند تغذیه/تخلیه با افت ظرفیت کمتری مواجه شود.

برای بررسی اثر کامپوزیت‌سازی پلیمر با گرافیت، بر روند تغییرات چگالی ظرفیت این دو نوع ماده کاتدی در چرخه‌های تغذیه/تخلیه متوالی، روند تغییر چگالی ظرفیت دو باتری در طی چرخه‌های متفاوت بررسی شد. شکل ۶ نمودار روند تغییرات چگالی ظرفیت تخلیه را در این دو باتری نشان می‌دهد. این آزمایش نشان داد که سرعت افت چگالی ظرفیت در طی چرخه‌های تغذیه/تخلیه برای باتری با مواد فعال مخلوط پلیمر - گرافیت بیشتر از باتری با مواد فعال کامپوزیت بود. طوری که در باتری با مواد فعال مخلوط نخستین تخلیه ۷۳/۸ میلی‌آمپر ساعت بر گرم، تنها پس از ۱۴ چرخه تغذیه/تخلیه به حدود ۷ میلی‌آمپر ساعت بر گرم کاهش یافت.

چگالی ظرفیت ماده فعال کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت در طی چرخه‌های تغذیه/تخلیه با سرعت کمتری نسبت به مخلوط پلی‌آنیلین گرافیت کاهش یافته است که نشانه‌ای از کاهش سرعت تخریب پلی‌آنیلین است. کاهش مقاومت درونی باتری باعث کاهش سرعت تخریب پلیمر (ماده فعال کاتدی) و کاهش افت ظرفیت باتری می‌شود. پس از اعمال ۱۰۰ چرخه تغذیه/تخلیه کامل چگالی ظرفیت باتری از ۸۶/۷ میلی‌آمپر ساعت بر گرم مواد فعال به حدود ۵۳/۴ میلی‌آمپر ساعت بر گرم مواد فعال رسیده و

بر اساس شکل ۵ دو تغییر عمده در منحنی‌های تخلیه متوالی مشاهده می‌شود، یکی افزایش افت ولتاژ اولیه باتری‌ها و دیگری کاهش زمان تخلیه باتری‌ها در اثر چرخه‌های تغذیه/تخلیه. در هر دو باتری کمترین مقاومت درونی و بیشترین زمان تخلیه مربوط به چرخه اول و در طی چرخه‌های بعدی به ترتیب مقاومت درونی افزایش و زمان تخلیه کاهش یافته است طوری که در باتری با کاتد مخلوط پلی‌آنیلین - گرافیت تنها پس از ۱۴ چرخه تغذیه/تخلیه ولتاژ شروع تخلیه به ۹۰۰ میلی‌ولت افت کرده که نشانه‌ای از افزایش مقاومت درونی باتری است. درحالی‌که، روند تغییر مقاومت درونی برای باتری با مواد فعال کاتدی کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت کمتر است، به‌گونه‌ای که پس از ۱۰۰ چرخه تغذیه/تخلیه ولتاژ شروع تخلیه به ۱۴۰۰ میلی‌ولت می‌رسد، که نسبت به باتری با مواد کاتدی مخلوط پلی‌آنیلین با گرافیت مقداری بیشتر بود. از آنجایی که تنها بخش متفاوت در دو باتری ماده فعال کاتدی (پلی‌آنیلین) است تفاوت رفتار دو باتری را می‌توان به تفاوت در این بخش از باتری‌ها نسبت داد. البته این دو پدیده یعنی افزایش مقاومت درونی باتری‌ها و کاهش ظرفیت تخلیه آن‌ها در طی چرخه‌های متوالی پدیده‌هایی مستقل از یکدیگر نیستند. از آنجایی که تغذیه باتری با اعمال جریان ثابت (روش گالوانوستاتیک) انجام می‌پذیرد، هرچه مقاومت مواد فعال باتری بیشتر باشد، در زمان تغذیه، ولتاژ باتری برای غلبه بر مقاومت درونی بیشتر افزایش می‌یابد، و این پدیده باعث رخ دادن واکنش‌های ناخواسته در باتری می‌شود. از جمله این واکنش‌های ناخواسته می‌توان به تجزیه الکترولیت و تخریب الکتروشیمیایی مواد فعال باتری اشاره کرد [۳۱]. بنابراین، در باتری با مواد فعال کامپوزیت به علت کمتر بودن مقاومت درونی باتری، تخریب مواد فعال باتری که همان پلی‌آنیلین است کمتر بوده و در زمان تخلیه چون ماده فعال بیشتری باقی‌مانده است، زمان طولانی‌تری می‌توان از باتری انرژی الکتریکی دریافت کرد. بر اساس گزارش‌های موجود [۳۲] تخریب پلی‌آنیلین در زمان تغذیه باعث تولید کینون و هیدروکینون می‌شود. بنابراین، هرچه مقاومت درونی باتری کمتر شود، اضافه ولتاژ تغذیه کمتر شده و درصد کمتری از ماده فعال کاتدی تخریب می‌شود. از آنجایی که



شکل ۶ تغییرات چگالی ظرفیت باتری قابل شارژ پلیمری با کاتد مخلوط پلیمر-گرافیت و کامپوزیت پلیمر/گرافیت

جدول ۳ برخی از باتری‌های ساخته شده با پلی‌آنیلین در نقش قطب مثبت باتری در محیط آبی و قطب منفی روی را نشان می‌دهد که در آن ویژگی‌هایی مانند روش سنتز، چگالی جریان تخلیه، چگالی ظرفیت، ولتاژ میانگین و چگالی انرژی با یکدیگر و با کار حاضر مقایسه شده‌اند. با مقایسه داده‌های گردآوری شده در این جدول می‌توان نتیجه گرفت که به‌طور کلی چگالی ظرفیت و چگالی انرژی در باتری‌های دارای پلی‌آنیلین سنتز شده به روش الکتروشیمیایی بیش از پلی‌آنیلین سنتز شده به روش شیمیایی هستند که علت آن نازک بودن لایه پلیمر و دسترسی بیشتر الکتروولت به پلیمر و همچنین متصل بودن ذرات پلیمر به یکدیگر در روش الکتروشیمیایی است. افزون بر این در هر دو نوع روش سنتز با افزایش چگالی جریان تخلیه باتری چگالی ظرفیت و ولتاژ میانگین تخلیه کاهش می‌یابد. در انتها باتری ساخته شده با

به این ترتیب باتری پس از ۱۰۰ چرخه تغذیه/تخلیه کامل حدود ۶۱٪ چگالی ظرفیت اولیه خود را نشان داده است. این درحالی است که باتری با کاتد مخلوط پلیمر پس از تنها ۱۴ چرخه شارژ تخلیه کامل تنها حدود ۱۰٪ چگالی ظرفیت اولیه خود را نشان داد. از آنجایی که تنها تفاوت باتری‌های ساخته شده مواد فعال کاتدی آن است می‌توان این تغییرات را نیز به مواد کاتدی نسبت داد. بنابراین، با کامپوزیت‌سازی پلی‌آنیلین و گرافیت می‌توان برهم‌کنش بین پلی‌آنیلین و گرافیت را افزایش داد که این خود، باعث تغییر شکل پلی‌آنیلین سنتز شده و کاهش مقاومت دورنی باتری روی پلی‌آنیلین ساخته شده با مواد فعال مذکور می‌شود. به همین تغییرات یاد شده سبب می‌شود، چگالی ظرفیت ماده کاتدی پلی‌آنیلین افزایش یافته، همچنین عمر چرخه‌ای آن در اثر کاهش سرعت تخریب الکتروشیمیایی، افزایش یابد.

جدول ۳ مقایسه برخی از باتری‌های ساخته شده با مواد فعال پلی‌آنیلین به‌عنوان قطب مثبت در محیط آبی با آند روی

شماره مرجع	چگالی انرژی (وات ساعت بر کیلوگرم)	ولتاژ میانگین (میلی ولت)	چگالی ظرفیت (میلی آمپر ساعت بر گرم)	چگالی جریان تخلیه	روش سنتز
[۳]	۲۸۷	۱۲۲۰	۲۳۵	0.3 mAcm^{-1}	الکتروشیمیایی
[۴]	۱۶۹	۱۲۰۰	۱۴۱	0.5 mAcm^{-1}	الکتروشیمیایی
[۵]	---	---	۱۰۵	0.6 mAcm^{-1}	الکتروشیمیایی
[۶]	۱۶۲٫۳	۱۱۴۰	۱۴۲	0.6 mAcm^{-1}	الکتروشیمیایی
[۷]	---	۱۱۲۰	۳۰٫۴	1 mAcm^{-1}	الکتروشیمیایی
[۸]	---	---	۱۲۷	1 mAcm^{-1}	الکتروشیمیایی
[۹]	۵۲٫۶	---	۶۳	2 mAcm^{-1}	الکتروشیمیایی
[۱۰]	---	---	۱۸۳	2.5 mAcm^{-1}	الکتروشیمیایی
[۱۱]	۹۱٫۷	۱۱۰۰	۸۳٫۴	33 mA g^{-1}	الکتروشیمیایی
[۱۲]	۱۱۱	---	۱۰۸	---	الکتروشیمیایی
[۱۳]	---	---	۱۲۱	---	الکتروشیمیایی
[۱۱]	۶۶٫۹	۱۱۲۰	۵۹٫۷	33 mA g^{-1}	شیمیایی
[۱۴]	---	---	۸۳٫۸	75 mA g^{-1}	شیمیایی
[۱۵]	---	---	۷۵	80 mA g^{-1}	شیمیایی
[۱۶]	۲۴	۱۰۳۰	۷۵	100 mA g^{-1}	شیمیایی
[۱۷]	---	---	۴۴	-----	شیمیایی
کار حاضر	۱۰۱	۱۱۷۰	۸۶٫۷	125 mA g^{-1}	شیمیایی

و گرافیت چگالی ظرفیتی معادل ۸۶/۷ در برابر ۷۳/۸ میلی‌آمپر ساعت بر گرم پلیمر نشان داد. این درحالی است که باتری با کاتد کامپوزیت دارای افت ظرفیت ۳۹٪ در طی ۱۰۰ چرخه کامل تغذیه/تخلیه با جریان ۱۲۵ میلی‌آمپر بر گرم و باتری با کاتد مخلوط ۹۰٪ افت ظرفیت در طی تنها ۱۴ چرخه کامل تغذیه/تخلیه بود. ارتقاء ی به‌دست‌آمده در عملکرد باتری را می‌توان به کامپوزیت سازی گرافیت با پلیمر نسبت داد. این عامل باعث کاهش مقاومت درونی در اثر پیوند بین پلیمر و گرافیت در زمان سنتز پلیمر شد افزون بر این تغییر شکل، ماده کاتدی باعث کاهش مقاومت پیوند بین گرافیت و پلیمر شد. این تغییرات سبب شد چگالی ظرفیت ماده کاتدی افزایش یافته و در زمان شارژ به علت کاهش مقاومت درونی باتری، سرعت تخریب الکتروشیمیایی پلیمر کاهش یابد که خود باعث افزایش عمر چرخه‌ای باتری شده است.

کاتد کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت با ارایه جریان ۱۲۵ میلی‌آمپر بر گرم مواد فعال پلیمری، بیشترین چگالی جریان در بین باتری‌های گزارش شده را داراست. دلیل این نتیجه کاهش مقاومت درونی باتری روی-پلی‌آنیلین با مواد فعال کاتدی کامپوزیت پلی‌آنیلین/گرافیت بوده که باعث شده تا چگالی انرژی ۱۰۱ وات ساعت بر کیلوگرم مواد فعال پلیمری، به دست آید.

نتیجه‌گیری

کامپوزیت سازی پلی‌آنیلین با گرافیت باعث برهم‌کنش قوی‌تر بین پلی‌آنیلین و گرافیت، تغییر شکل پلیمر متصل شده به ذرات گرافیت، تغییر نسبت تخلخل‌های مزو به میکرو و کاهش مساحت سطح کامپوزیت نسبت به پلیمر شد که این پدیده در مجموع باعث ارتقاء هدایت الکتریکی قطب مثبت و در نتیجه کل باتری می‌شود. کاتد کامپوزیتی نسبت به کاتد مخلوط شده پلی‌آنیلین

مراجع

- [1] Syed, A.A.; Dinesan, M. K.; J. Talanta, 38, 815-837, 1991.
- [2] Aghlara, H.; J. Polym. Sci. Technol., 15, 35-44, 2002.
- [3] Ghanbari, Kh.; Mousavi, M.F.; Shamsipur, M.; J. Acta, 52, 1514-1552, 2006.
- [4] Li, Sh.; Zhang, G.; Jing, G.; Kan, J.; J. Met., 158, 242-245, 2008.
- [5] Jugovic, B.Z., Trisovic, T.Lj.; Stevanovic, J.S., Maksimovic, M.D.; Grgur, B.N.; J. Acta, 51, 6268-6274, 2006.
- [6] Ghanbari, Kh.; Mousavi, M.F.; Shamsipur, M.; Karami, H.; J. Power Sources, 170, 513-519, 2007.
- [7] Trinidad, F.; Montemayor, M.C.; Fatas, E.; J. Electrochem. Soc., 138, 3186-3189, 1986.
- [8] Sima, M.; Visan, T.; Buda, M.; J. Power Sources, 56, 133-136, 1995.
- [9] Mandic, Z.; Rokovi, M. K.; Pokupcic, T.; J. Electrochim. Acta, 54, 2941-2950, 2009.
- [10] Xia, Y.; Zhu, D.; Si, Sh.; Li, D.; Wu, S.; J. Power Sources, 283, 125-131, 2015.
- [11] Baochen, W.; Gi, L.; Changzhi, L.; Fosong, W.; J. Power Sources, 24, 115-120, 1988.
- [12] Kitani, A.; Kaya, M.; Sasaki, K.; J. Electrochem. Soc., 138, 1073-1069, 1986.
- [13] Mirmohseni, A.; Solhjo, R.; J. Europ. Polym., 39, 219-223, 2003.
- [14] Ma, Z.; Kan, J.; J. Synth. Met., 174, 58-62, 2013.
- [15] Karami, H.; Mousavi, M.F.; Shamsipur, M.; J. Power Sources, 117, 255-259, 2003.
- [16] Shaolin, M.; Jinhai, Y.; Yuhua, W.; J. Power Sources, 45, 153-159, 1993.
- [17] Sivaraman, P.; Thakur, A.P.; Kushwaha, R.K.; Ratna, D.; Samui, A.B.; J. Appl. Electro-

- chem., 38, 189-195, 2008.
- [18] Lamsheng, Y.; Zhong-qiang, S.; Ye-dong, L.; J. Power Sources, 34, 141-145, 1991.
- [19] Taguchi, S.; Tanaka, T.; J. Power Sources, 20, 249-252, 1987.
- [20] Changzhi, L.; Borong, Z.; Baochen, W.; J. Power Sources, 39, 259-262, 1992.
- [21] Changzhi, L.; Xinsheng, P.; Borong, Z.; Baochen, W.; J. Power Sources, 39, 255-258, 1992.
- [22] Malinauskas, A.; J. Polymer, 42, 3957-3972, 2001.
- [23] Novak, P.; Muller, K.; Santhanam, K.S.V.; Haas O.; J. Chem. Rev., 97, 207-281, 1997.
- [24] Kang, E.T.; Neoh, K.G.; Tan, K.L.; J. Polym. Sci., 23, 277-324, 1998.
- [25] Cordova, R.; del-Valle, M.A.; Arratia, A.; Gomez, H.; Schrebler, R.; J. Electroanal. Chem., 377, 75-83, 1994.
- [26] Bade, K.; Tsakova, V.; Schultze, J.W.; Nucleation, J. Electrochim. Acta, 31, 2255-2261, 1992.
- [27] Ganbari, Kh.; Mousavi, M.F.; Rahmanifar, M.S.; Heli, H.; J. Synth. Met., 156, 911-916, 2006.
- [28] Liu, X.; Wen, N.; Wang, X.; Zheng, Y.; Chem. Eng., 3, 475-482, 2015.
- [29] Kaneko, K.; J. Membrane Sci., 96, 59-89, 1994.
- [30] Linden, D.; Reddy, T.B.; Handbook of batteries, McGraw-Hill, 3d Ed., 3.2, 1995.
- [31] Rahmanifar, M.S.; Mousavi, M.F.; Shamsipur, M.; Riahi, S.; J. Polym. Degrad. & Stab., 91, 3463-3468, 2006.
- [32] Lippe, J.; Holze, R.; J. Electroanal. Chem., 339, 411-422, 1992.

Effect of Pani/Graphite composite on the Zn-Pani rechargeable battery performances

M.S. Rahmanifar^{1,*}, S.M. Mousavi-Khoshdel² and Y. Shahbakhsh²

1. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahed University, Tehran, Iran
2. Assistant Prof. of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Science and Technology, Tehran, Iran
3. MSc in Physical Chemistry, Faculty of Science, University of Science and Technology, Tehran, Iran

Received: August 2015, Revised: September 2015, Accepted: October 2015

Abstract: Polyaniline (PANI) is one of the most promising candidates for industrial application of conducting polymers. Due to its reversible electrochemical response during anodic oxidation and cathodic reduction, it is used as secondary batteries active material. In recent years, we see permanent efforts to improve performance of PANI batteries. So, many researches have been carried out for the improvement of its performance. In this work, PANI and PANI/G composite were chemically synthesized at 5°C. The characterizations were done by FTIR, Raman, BET, and SEM. Then PANI and PANI/G composite used as positive active material for PANI-Zn aqueous rechargeable battery. The prototype AA batteries were constructed and tested by constant current charge/discharge method between 1700 to 400 mV by 125 mA_g⁻¹ current density. It was found that PANI and graphite interaction was increased by composite formation between PANI and graphite while its surface area reduced compare to PANI. Then the PANI-G blend and composite were evaluated as battery cathode active material containing 5.0M ZnCl₂ and 2.5M NH₄Cl electrolyte at pH 4.0. The discharge curve of the PANI-Zn batteries containing composite active material showed lower internal resistance than PANI active material and maximum discharge capacity density and energy density increased up to 86.7 mAhg⁻¹ and 101.44 Whkg⁻¹, respectively (approximately 30% of theoretical value) comparing to 73.8 mAhg⁻¹ and 71.58 Whkg⁻¹ blended active materials. In addition, the PANI-Zn rechargeable battery with composite active material capacity reduced only 39% after 100 charge/discharge cycles. The mid-point voltages for two type of active material were 1170 mV and 970 mV, respectively. The PANI-Zn cell containing composite active material showed better electrical performances for use as a secondary system.

Keywords: Rechargeable Battery, Conductive Polymer, Polyaniline, Composite, Cathodic Active Material