

درک جامع فناوری باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر برای ذخیره‌سازی انرژی با کارایی بالا

زینب کیامهر^۱، مجتبی شفیع^۲، بابک شکری^۳

^۱ دانشکده فیزیک، دانشگاه تفرش، تفرش، ایران

^۲ پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

^۳ گروه فیزیک، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

چکیده

اطلاعات مقاله

با آغاز قرن بیست و یکم و مواجهه با بحران مداوم انرژی و تشدید آلودگی‌های زیست‌محیطی، انرژی‌های تجدیدپذیر و فناوری‌های ذخیره انرژی، مورد توجه جامعه بشری قرار گرفته‌اند. در میان سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی، باتری‌های لیتیوم-سولفور (Li-S) به دلیل چگالی انرژی بالا و هزینه پایین، به عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین گزینه‌ها برای نسل بعدی باتری‌های قابل شارژ مطرح شده‌اند. با این وجود، مواد کاتدی و آنودی در کاربردهای عملی با چالش‌های جدی روبرو هستند. در مواد کاتدی، اثر شاتل و از دست رفتن مواد فعال کاتدی به دلیل انبساط حجمی در طول چرخه‌های شارژ و دشارژ، از عوامل اصلی افت ظرفیت باتری‌های Li-S به شمار می‌روند. در مواد آنودی نیز، عدم کنترل رشد دندریت‌های لیتیوم اغلب منجر به اتصال کوتاه داخلی و در نتیجه، فرار حرارتی شدید باتری می‌شود. در این پژوهش، مروری بر باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر ارائه شده است که تکنیک‌های مختلفی را نشان می‌دهد. این تکنیک‌ها توانایی کاهش مشکلات نامطلوب مرتبط با عملکردهای الکتروشیمیایی در سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی را دارند، و هر یک با راهکارهای پیشنهادی متنوعی ارائه شده‌اند. به‌طور خاص، تحلیل‌ها به تفکیک کاتد، آند، جداکننده و الکتrolیت انجام شده است. علاوه بر این، برای درک بهتر شیمی و مکانیسم‌های شکست در باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر، تکنیک‌های مشخصه مهمی که در این سیستم‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، مرور می‌شود. همچنین، آخرین دستاوردهای تحقیقات در این حوزه به‌صورت جامع بررسی و مزایای هر یک از روش‌های اصلاح عملکرد، معرفی شده است تا توسعه سریع و کاربرد عملی باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر تسهیل گردد. در نتیجه، براساس مقایسه نتایج به‌دست‌آمده، تکنیک‌های بهینه و چشم‌اندازهای آینده این فناوری ارائه می‌شود. امید است که مطالب ارائه‌شده بتواند نقش ابزار کلیدی در طراحی نسل بعدی باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر ایفا کند.

واژگان کلیدی: باتری‌های Li-S، مکانیسم ذخیره انرژی، پایداری سیکل، بهبود عملکرد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۳/۵

تاریخ چاپ: ۱۴۰۴/۰۶/۲۲

شاپای چاپی: 2588-493x

شاپای الکترونیکی: 2588-4921

* نویسنده مسئول

z.kiamehr@tafreshu.ac.ir



مقدمه

سوخت‌های فسیلی است. این واقعیت ما را مجبور می‌کند که وابستگی خود به سوخت‌های فسیلی و زیست‌توده برای تامین انرژی را مجدداً ارزیابی کنیم. سوخت‌های فسیلی (نفت، گاز و زغال‌سنگ) عمده‌تاً برای تولید برق و حمل‌ونقل استفاده

تغییرات اقلیمی چالشی بزرگ است که بشریت در قرن بیست و یکم با آن روبرو است و به خوبی اثبات شده است ناشی از سوزاندن

می‌شوند، ولی تقریباً ۶۰ درصد از انتشار گازهای گلخانه‌ای جهان را تشکیل می‌دهند [۱-۳]. راهکار جهانی برای مقابله با این چالش، بهره‌گیری از منابع انرژی تجدیدپذیر مانند انرژی خورشیدی و بادی است. با این حال، انرژی‌های تجدیدپذیر متناوب هستند و تنها در شرایط آب‌وهوایی مساعد برق تولید می‌کنند. بنابراین، انرژی‌های حاصل از این منابع باید فوراً مصرف شوند یا به‌گونه‌ای ذخیره شوند که در زمان نیاز قابل استفاده باشند. در نتیجه، فناوری‌های ذخیره‌سازی انرژی بهتر و مقرون‌به‌صرفه برای توسعه این سیستم‌ها ضروری است. باتری‌های قابل شارژ با عمر طولانی، فناوری مناسبی برای ذخیره‌سازی انرژی در مقیاس بزرگ محسوب می‌شوند. فناوری‌های الکتروشیمیایی، به‌خصوص باتری‌های لیتیوم-یون قابل شارژ، در دهه‌های گذشته در دستگاه‌های پرتابل مورد توجه قرار گرفتند. اما، از آنجاییکه باتری‌های لیتیوم-یون تجاری هنوز نمی‌توانند نیازهای ذخیره‌سازی انرژی را برآورده کنند، کشف پیکربندی‌های جدید باتری‌های لیتیوم-یون برای توسعه نسل بعدی باتری‌هایی با انرژی بالا، بسیار ضروری است. از دهه ۱۹۶۰، ظهور باتری‌های Li-S فرصت مطلوبی برای ارائه گزینه‌ای ایده‌آل‌تر در استراتژی‌های بهبود ذخیره‌سازی انرژی را فراهم کرده است [۴-۷].

باتری‌های Li-S پتانسیل ارائه چگالی ذخیره‌سازی انرژی بالایی را دارند، به طوری که این میزان می‌تواند تقریباً پنج برابر بیشتر از باتری‌های لیتیوم-یون باشد [۸]. در مقایسه با باتری‌های لیتیوم-یون، سازوکار ذخیره انرژی در باتری‌های Li-S کاملاً متفاوت است.

برای عملکرد مؤثر سلول Li-S، کاتد باید شامل مخلوطی از سولفور و یک ماتریس رسانا، که معمولاً کربن است، باشد؛ چرا که سولفور به تنهایی خاصیت عایقی دارد. تشکیل یک کامپوزیت، که در آن یک ماتریس رسانا سولفور را احاطه کرده است، این چالش را برطرف می‌کند. ایده اولیه کاتد Li-S در سال ۱۹۶۲ طی یک درخواست ثبت اختراع مطرح شد [۹].

برای بهره‌برداری از ظرفیت بالای سولفور، ضروری است که آن را با یک آند با ظرفیت بالا همراه کنیم. آند گرافیتی معمول که در باتری‌های لیتیوم-یون به کار می‌رود، برای این منظور مناسب نیست. آندهای بالقوه‌ی دیگری نیز وجود دارند، مانند آند سیلیکونی که ظرفیت ویژه‌ی بالایی دارد؛ با این حال، این سیستم با انبساط حجمی قابل توجه تا ۴۰۰٪ مواجه است که در نهایت به کاهش طول عمر چرخه منجر می‌شود. به نظر می‌رسد مناسب‌ترین آند برای سیستم Li-S، خود فلز لیتیوم باشد. مهم‌ترین چالشی که آند فلز لیتیوم ایجاد می‌کند، رشد دندریت است. در سطح فلز لیتیوم، لایه‌ای به نام SEI (رابط جامد-الکترولیت) وجود دارد. لیتیوم زیر این لایه رشد

کرده و دندریت‌ها را تشکیل می‌دهد. در نهایت، دندریت‌ها به حدی می‌رسند که SEI قادر به مهار آن‌ها نیست، دچار شکستگی شده و با الکترولیت واکنش نشان می‌دهند که این امر منجر به راندمان کولمبی پایین می‌شود. در بدترین حالت، این دندریت‌ها به اندازه‌ای رشد می‌کنند که باعث اتصال کوتاه داخلی شده و باتری را غیرقابل استفاده می‌کنند یا حتی موجب احتراق سلول می‌شوند [۱۰-۱۱].

گستره‌ی وسیعی از الکترولیت‌ها در سلول‌های Li-S مورد استفاده قرار گرفته‌اند که تنوع آن‌ها شامل شیمی، سازوکارها و عملکردشان می‌شود. از جمله مهم‌ترین الکترولیت‌های مایع می‌توان به دی‌متوکسی اتان و تترااتیلن گلیکول دی‌متیل اتر اشاره کرد. این الکترولیت‌ها با مشکلاتی نظیر انحلال گونه‌های واکنش‌دهنده سولفوری و اثر شاتل مواجه هستند. انواع دیگری از الکترولیت‌ها نیز وجود دارند، مانند کاتولیت‌ها (که در آن‌ها مواد فعال سلول در الکترولیت حل می‌شوند)، مایعات یونی، مایعات یونی حل‌شده، و انواع مختلف الکترولیت‌های جامد. هر یک از این الکترولیت‌ها مزایا و معایب خاص خود را دارند [۱۲-۱۴]. سازوکار ذخیره‌سازی انرژی در باتری‌های Li-S تفاوت چشمگیری با باتری‌های لیتیوم-یون و سدیم-یون دارد. در باتری‌های لیتیوم-یون، ذخیره‌سازی انرژی مبتنی بر قرارگیری یون‌های لیتیوم در ساختارهای الکتروکود لایه‌ای، مانند گرافیت یا کاتدهای اکسید فلز لیتیوم است. از آنجایی که تعداد یون‌های لیتیوم محدود است و جایگاه‌های ذخیره‌سازی یون در ساختارهای لایه‌ای نیز محدود هستند، ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی نظری باتری‌های لیتیوم-یون به $Wh\ kg^{-1} 1420$ محدود می‌شود [۱۵]. در مقابل، باتری Li-S بر اساس نشان دادن لایه نشانی فلز (Metal Plating) و انحلال در سمت آند لیتیومی و یک واکنش تبدیل در سمت کاتد سولفوری عمل می‌کند. ماهیت این واکنش‌ها، ظرفیت ویژه‌ی نظری بالایی معادل $mAh\ g^{-1} 13860$ برای آندهای لیتیومی و $mAh\ g^{-1} 11673$ برای کاتدهای سولفوری فراهم می‌کند [۱۵]. با در نظر گرفتن میانگین ولتاژ کاری ۲.۱۵ ولت برای باتری‌های Li-S، چگالی انرژی نظری آن‌ها به حدود $Wh\ kg^{-1} 2500$ و $Wh\ kg^{-1} 2800$ می‌رسد [۱۶].

قابلیت پوشش‌دهی و انعطاف‌پذیری، روند جدیدی را در طراحی دستگاه‌های الکترونیکی آغاز کرده‌اند که نیازمند منابع انرژی انعطاف‌پذیر هستند. برای رویارویی با این چالش‌ها، ساخت کاتدهای انعطاف‌پذیر مبتنی بر سولفور، امری حیاتی

است تا رسانایی الکترونیکی بهبود یابد، سازگاری با تغییرات حجمی افزایش یابد و اثر شاتل مهار شود.

به طور کلی، مواد کاندی در باتری‌های Li-S با چهار چالش اساسی روبرو هستند: (۱) انحلال مواد فعال: حل شدن گونه‌های سولفور در الکترولیت، (۲) اثر شاتل: ناشی از پلی‌سولفیدهای محلول با زنجیره بلند، (۳) انبساط حجمی قابل توجه: تغییر حجم زیاد سولفور در طول واکنش و (۴) هدایت الکتریکی پایین: ذاتاً رسانای ضعیف سولفور. در سوی دیگر، چالش‌های مربوط به آند در باتری‌های Li-S به سه دسته اصلی تقسیم می‌شوند: (۱) رشد دندریت‌های لیتیوم: تشکیل ساختارهای سوزنی شکل لیتیوم بر روی آند، (۲) ناپایداری لایه عدم پایداری رابط جامد-الکترولیت (SEI: Solid Electrolyte Interphase) و (۳) تغییر حجمی فلز لیتیوم: انبساط و انقباض قابل توجه فلز لیتیوم در طول چرخه [۱۷].

این پژوهش عمدتاً به بررسی تحولات اخیر در باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر می‌پردازد و بر سه جنبه کلیدی تمرکز دارد: مواد کاند، الکترولیت‌ها و جداکننده‌ها. پس از بیان چالش‌های موجود، تکنیک‌های ساخت کاند‌های انعطاف‌پذیر سولفور که قادر به رفع این چالش‌ها هستند، مرور خواهند شد. همچنین، عملکردهای الکتروشیمیایی مرتبط با راه‌حل‌های مختلف پیشنهادی مورد بحث قرار می‌گیرند. برای درک عمیق‌تر شیمی و مکانیزم‌های خرابی در باتری‌های Li-S، تکنیک‌های مشخصه‌یابی مهم در سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی مورد بررسی قرار می‌گیرند. علاوه بر این، آخرین پیشرفت‌های تحقیقاتی در این زمینه به طور جامع ارائه شده و مزایای عملکردی روش‌های مختلف اصلاح، معرفی خواهند شد تا توسعه سریع و کاربرد عملی باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر تسریع یابد.

۱- مکانیسم کار و چالش‌های باتری‌های Li-S

امروزه، وقتی از واژه باتری استفاده می‌کنیم، معمولاً منظورمان دستگاهی برای ذخیره‌ی انرژی الکتریکی است که در واقع مجموعه‌ای از سلول‌های گالوانیکی متصل بهم است. هر سلول گالوانیکی، یک سلول الکتروشیمیایی است که در باتری‌ها معمولاً از آند، کاند، جمع‌کننده‌های جریان، جداکننده‌ی عایق الکتریکی و الکترولیت تشکیل شده است. باتری‌ها را می‌توان به دو نوع کلی تقسیم کرد: (۱) سلول‌های اولیه: این نوع باتری‌ها به دلیل واکنش شیمیایی برگشت‌ناپذیر، تنها یک بار قابل استفاده و شارژ هستند. (۲) سلول‌های ثانویه: این باتری‌ها به دلیل واکنش‌های شیمیایی برگشت‌پذیر، قابلیت شارژ مجدد را دارند. شناخته‌شده‌ترین فناوری در میان سلول‌های ثانویه امروزه، باتری‌های Li-S هستند.

در یک سلول گالوانیکی، واکنش‌های خودبه‌خودی اکسیدان و احیاکننده (از دست دادن و بدست آوردن الکترون به ترتیب) رخ می‌دهند. این واکنش‌ها در الکترودها اتفاق می‌افتند و جریان الکترون‌ها را فراهم می‌کنند. فرآیندهای اکسیدان و احیاکننده به‌همراه غلظت گونه‌های شیمیایی موجود در سلول، پتانسیل یک الکترود را تعیین کرده و در نهایت، ولتاژ کل سلول را ایجاد می‌کنند. در باتری‌ها، کمتر با سیستمی مواجه می‌شویم که در آن اکسیدان و احیاکننده به‌طور کامل در محلول حل شده باشند. در عوض، معمولاً سیستمی داریم که در آن غلظت اکسیدان و احیاکننده در مقایسه با الکترولیت، حداقل است. همین امر باعث می‌شود که فعالیت (غلظت مؤثر) آن‌ها مشابه و اغلب خنثی‌کننده‌ی یکدیگر باشد.

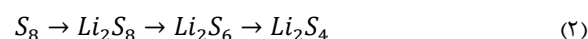
هنگام شارژ باتری، اکسیداسیون در آند و احیا در کاتد اتفاق می‌افتد. برای اینکه یک گونه‌ی خاص در سلول اکسید یا احیا شود، لازم است از بخش عمده‌ی الکترولیت به سطح الکترود حرکت کند. این فرآیند تحت عنوان انتقال جرم شناخته می‌شود. مکانیسم‌هایی که این حرکت را ممکن می‌سازند عبارتند از: انتشار در راستای گرادیان غلظت، یا مهاجرت گونه‌ی باردار در یک میدان الکتریکی. در فرآیندهای احیا و اکسیداسیون در سطح الکترود، لایه دوگانه الکتریکی نقش حیاتی در دینامیک الکترود ایفا می‌کند. در طول زمان، مدل‌های مختلفی برای توصیف این لایه دوگانه پیشنهاد شده‌اند. مدل اولیه هلمهولتز بیان می‌کرد که لایه‌ای از یون‌ها در سطح الکترود تجمع می‌یابد تا بار الکتریکی آن را خنثی کند. با این حال، این مدل، حرکت آزاد یون‌ها در الکترولیت را در نظر نمی‌گرفت. در مدل دیگری، یون‌ها آزادانه حرکت می‌کنند؛ در این حالت، غلظت بالایی از یون‌ها در نزدیکی سطح الکترود وجود دارد که با افزایش فاصله از الکترود، به تدریج کاهش می‌یابد؛ این پدیده به عنوان لایه منتشر شناخته می‌شود. یک مدل تکامل‌یافته‌تر، نشان داد که در سطح الکترود، علاوه بر لایه منتشر، لایه‌ای از یون‌ها نیز وجود خواهد داشت. این مدل‌ها حاکی از آن هستند که هنگامی که الکترود را با پتانسیل معینی، چه مثبت و چه منفی، پلاریزه می‌کنیم، یون‌های موجود در الکترولیت با بار الکترود مقابله می‌کنند. این مقابله دو کارکرد دارد: نخست، گونه‌های باردار، که اغلب نمک‌های موجود در الکترولیت هستند، را به سمت سطح الکترود جذب می‌کند و دوم، این نمک‌ها را در سطح الکترود محدود می‌سازد. در شیمی، این امر می‌تواند مانع از توانایی الکترود در تبدیل گونه‌هایی شود که به سطح آن می‌رسند.

علاوه بر این، لایه دوگانه الکتریکی بر سینتیک الکترو و در نتیجه بر سرعت شارژ یا دشارژ سلول تأثیر می‌گذارد. سرعت شارژ یا دشارژ سلول معمولاً به عنوان میزان ظرفیت دشارژ شناخته می‌شود که نشان‌دهنده جریان اعمال شده به سلول و متعاقباً زمان لازم برای شارژ یا دشارژ کامل آن، با توجه به ظرفیت نظری مشخصه سلول، است.

عملکرد باتری‌های Li-S بر اساس واکنش الکتروشیمیایی به صورت زیر است.



در طی فرآیند دشارژ، فلز لیتیوم (ماده آند) به یون‌های لیتیوم و الکترون‌هایی اکسید می‌شود که به ترتیب از طریق الکترولیت و مدار بیرونی حرکت می‌کنند تا سولفور (کاتد) را کاهش دهند. فرآیند دشارژ معمولاً دو فلات ولتاژ دشارژ متفاوت را نشان می‌دهد. در اولین فلات دبی بالا نزدیک ۲.۴ ولت، حلقه‌های S8 باز می‌شوند و به پلی‌سولفیدهای لیتیوم با زنجیره متوسط یا بلند تبدیل می‌شوند [۲۰-۱۸].



سپس، در فلات ولتاژ دشارژ دوم (حدود ۲.۱ ولت)، پلی‌سولفیدهای میانی بیشتر به سولفید لیتیوم تبدیل می‌شوند.



فلات دشارژ ولتاژ بالا ۲.۵٪ از ظرفیت نظری (418mAhg^{-1}) و فلات دشارژ پایین‌تر به حدود ۷۵٪ از ظرفیت نظری (حدود 1255mAh g^{-1}) کمک می‌کند. از آنجا که پلی‌سولفیدهای زنجیره بلند را می‌توان به راحتی در الکترولیت حل کرد در حالی که سولفیدهای سولفور و لیتیوم نامحلول هستند، کل واکنش تحت یک توالی جامد $\rightarrow$ مایع $\rightarrow$ جامد قرار می‌گیرد. این توالی پیچیده واکنش‌های جانبی باتری‌های Li-S را افزایش می‌دهد و مانع از کاربردهای عملی باتری‌های Li-S می‌شود [۲۱]. به طور کلی، چهار چالش پیش روی توسعه باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر وجود دارد که به شرح زیر است.

(۱) انحلال مواد فعال: از آنجایی که پلی‌سولفیدهای زنجیره بلند در طول فرآیند دشارژ در الکترولیت محلول هستند، ممکن است مقدار زیادی پلی‌سولفیدهای زنجیره بلند از کاتد جدا شود. این انحلال معمولاً باعث از دست دادن مقدار زیادی سولفور فعال می‌شود زیرا این پلی‌سولفیدهای زنجیره بلند حتی در طول فرآیند شارژ قادر به بازگشت به میزبان کاتد

نیستند. این پدیده باعث افت سریع ظرفیت می‌شود و طول عمر باتری‌های Li-S را محدود می‌کند.

(۲) اثر شاتل: برخی از پلی‌سولفیدهای زنجیره بلند که در الکترولیت حل می‌شوند، از طریق جداکننده به سمت آند مهاجرت می‌کنند و با آند لیتیوم واکنش می‌دهند. به دلیل کاهش‌پذیری سریع عنصر لیتیوم، پلی‌سولفیدها را می‌توان به سرعت به Li_2S و Li_2S_2 کاهش داد. به دلیل ویژگی‌های نامحلول Li_2S_2 و Li_2S ، آنها می‌توانند سطح آند را غیرفعال کنند. این اثر برگشت‌ناپذیر است و باعث آسیب شدید به ساختار آند می‌شود.

(۳) گسترش حجم زیاد در طول فرآیند دشارژ، افزایش حجم می‌تواند به ۸۰٪ برسد. انبساط سریع حجم سولفور می‌تواند ماده میزبان آن را بشکند و منجر به فروپاشی کل کاتد شود. انبساط حجمی کاتد سولفور در طول فرآیند دشارژ نیز یکپارچگی مکانیکی و پایداری الکترودها را در طول چرخه طولانی مدت کاهش می‌دهد.

(۴) هدایت الکتریکی پایین سولفور به دلیل ساختار اتمی و پیوندهای کووالانسی آن، کاتدهای سولفور معمولاً مقاومت داخلی بالایی دارند که منجر به عملکرد ضعیف الکتروشیمیایی می‌شود [۲۱].

۲- تکنیک‌های رفع چالش برای دست‌یابی به باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر

۱-۲ میزبان‌های کاتدی انعطاف‌پذیر برای باتری‌های Li-S

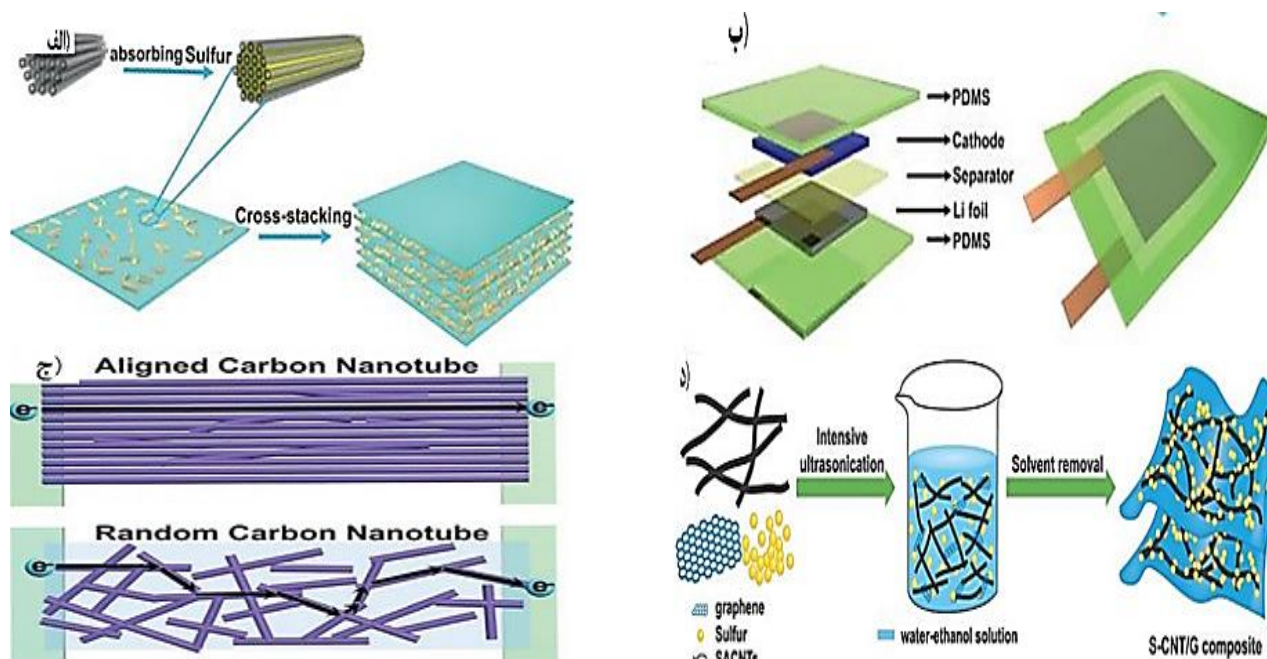
برای مهار اثر شاتل و غلبه بر چالش‌های ذاتی سولفور (مانند عایق بودن آن)، از مواد کربنی مختلف در کاتد باتری‌های Li-S استفاده شده است. این رویکرد به بهبود ظرفیت و عملکرد چرخه‌ای باتری کمک می‌کند. میزان سولفور در کاتد، مستقیماً ظرفیت کلی باتری Li-S را تعیین می‌کند. بنابراین، افزایش محتوای سولفور در الکتروود کامپوزیت برای بهبود چگالی انرژی سیستم باتری، از اهمیت بالایی برخوردار است. با این حال، دستیابی به بارگذاری بالای سولفور همچنان یک چالش اساسی در باتری‌های Li-S محسوب می‌شود. علاوه بر این، در طول فرآیند دشارژ، انبساط حجمی سولفور می‌تواند

به ۸۰٪ برسد [۲۲]. این انبساط حجمی قابل توجه می‌تواند به ساختار کاتد آسیب رسانده و منجر به کاهش ظرفیت غیرقابل بازگشت، به‌ویژه در کاتدهای انعطاف‌پذیر، شود. برای مقابله با این مشکلات، روش‌های متعددی برای اصلاح کاتد مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته‌اند.

نانولوله‌های کربنی و فیلم‌های گرافنی، بستری منعطف برای باتری‌های Li-S فراهم می‌کنند. با این حال، تاکنون، دستیابی به انعطاف‌پذیری بالا با عملکرد الکتروشیمیایی در تضاد بوده است؛ به طوری که مصالحه بین عواملی چون افت سریع ظرفیت و بارگذاری کم سولفور، در کنار حفظ انعطاف‌پذیری بالا، امری ضروری بوده است. علاوه بر این، چگالی انرژی این الکترودها به دلیل استفاده از بسترهای انعطاف‌پذیر با وزن بالا و محتوای کم ماده فعال، کاهش می‌یابد. افزایش چگالی انرژی باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر، با بهره‌گیری از الکترودهای مستقل به طور مؤثری امکان‌پذیر است. روش فیلتراسیون خلاء، برای تهیه گرافن یا نانولوله‌های کربنی به عنوان ماتریسی جهت ساخت الکترودهای انعطاف‌پذیر، رایج شده است. از سوی دیگر، روش الکتروریسی نیز به طور گسترده برای ساخت فیلم‌های نانوالیاف کربنی متخلخل مستقل مورد بررسی قرار گرفته است. با این وجود، این فیلم‌ها از استحکام شکست پایینی برخوردارند و نتوانسته‌اند نیازهای کاربردهای عملی را برآورده سازند. در کاتدهای مبتنی بر سولفور، از نانوالیاف کربن متخلخل برای پشتیبانی از سولفور استفاده شده است؛ اما سولفور اشباع‌شده، تمایل دارد به شکلی صلب در ریزحفره‌های نانوالیاف کربنی قرار گیرد، که این امر انعطاف‌پذیری را کاهش داده و برای پایداری ساختاری لایه‌های منعطف مضر است. به طور کلی، نانولوله‌های کربنی (CNTs: Carbon Nanotubes) و گرافن می‌توانند به عنوان مواد ماتریس برای باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر استفاده شوند. سان و همکاران یک کاتد منعطف هیبریدی carbon/CNT جذب‌شده با سولفور ترازشده برای باتری‌های Li-S با کارایی بالا گزارش کردند (شکل ۱ الف و ب) [۲۳]. کربن‌های متخلخل دارای درجه نسبتاً پایینی از گرافیت شدن و تنوع بالایی از ساختارهای متخلخل هستند. توزیع اندازه منافذ کربن متخلخل تأثیر مهمی بر واکنش‌های کاهش سولفور دارند. در مزو و ماکرو متخلخل‌ها جذب مناسبی از الکترولیت در کاتد سولفور انجام می‌گیرد و سینتیک انتقال یون بالاتر است اما توانایی آن‌ها برای کاهش انتشار و مهاجرت پلی سولفید نسبت به

میکرو متخلخل‌ها پایین‌تر است. در این باتری، از مواد کربن مزومتخلخل به عنوان میزبان سولفور برای جلوگیری از انتشار پلی سولفیدها استفاده شد. ظرفیت مواد کاتدی سنتز شده می‌تواند به 1256mAh g^{-1} با ظرفیت نگهداری ۷۵٪ (۱۰۰ سیکل در 0.1C) برسد. علاوه بر این، ظرفیت بالای 900mAh g^{-1} در 20mg.cm^{-2} را به دست آوردند. علاوه بر این، کاتد هیبریدی ترازشده و چندلایه، انعطاف‌پذیری بالایی به باتری می‌بخشد و عملکرد الکتروشیمیایی آن در حالت خمش و پس از تا شدن به مدت ۵۰۰ سیکل به خوبی حفظ می‌شود. علاوه بر این، CNT‌های تراز شده هدایت الکترونیکی بهتری نسبت به CNT‌های مستقل ارائه می‌دهند (شکل ج) [۲۴]. ساختارهای جدید می‌توانند رسانایی را بهبود بخشند و تغییر حجم سولفور را تحمل کنند. کربن و گرافن متخلخل سه بعدی هستند و سطح بالایی برای بارگیری سولفور دارند. با توجه به جرم فویل آلومینیومی که معمولاً به عنوان زیرلایه کاتد استفاده می‌شود، حداکثر بارگذاری سولفور کمتر از ۳۰ درصد وزنی است، اگر جرم زیرلایه آلومینیوم در نظر گرفته شود. با این حال، در مواردی که از کربن متخلخل مستقل یا گرافن متخلخل سه بعدی استفاده می‌شود، بارگیری کل سولفور می‌تواند به ۹۰ درصد وزنی برسد [۲۵-۲۶].

وانگ و همکاران مواد نانوسولفور/گرافن آزاد متخلخل (S-rGO) را گزارش کردند که می‌تواند مستقیماً به عنوان الکترودهای Li-S استفاده شود [۲۷]. کاغذ انعطاف‌پذیر S-rGO مورد استفاده در باتری‌ها از طریق یک مسیر خشک کردن انجمادی آسان و به دنبال عملیات حرارتی در دمای پایین ساخته شد. کاغذ انعطاف‌پذیر S-rGO نه تنها یک چارچوب رسانا برای انتقال الکترون فراهم می‌کند، بلکه تغییر حجم را در طول سیکل نیز کاهش می‌دهد. کاغذ-S-rGO، قابلیت نرخ استثنایی و چرخه‌پذیری را نشان می‌دهد. ظرفیت دشارژ ویژه 800mAh g^{-1} پس از ۲۰۰ سیکل در چگالی جریان 300mA g^{-1} است و نرخ محو شدن ظرفیت تنها ۰.۳۵٪ در هر سیکل است. هنگامی که چگالی جریان به 1500mA g^{-1} افزایش یافت، همچنان عملکرد خوبی از خود نشان داد. این کار عملکرد بالای کاغذ S-rGO را به ساختار ماکرو متخلخل پایدار و برهمکنش قوی بین نانوذرات سولفور و گرافن نسبت می‌دهد [۲۸].



شکل ۱. (الف) فرآیند ساخت کاتد سولفور هیبریدی چندلایه و (ب) تصویر شماتیک از ساختار باتری Li-S انعطاف پذیر. (ج) مقایسه برای توضیح تفاوت‌های رسانایی الکترونیکی بین CNT‌های تراز شده و CNT‌های تصادفی [۲۳]. حق چاپ ۲۰۱۵، John Wiley & Sons. (د) روش آماده سازی برای سنتز S-CNT/G [۲۴]. حق چاپ ۲۰۱۵، Royal Society of Chemistry.

مقایسه با کامپوزیت S-CNT، نانوکامپوزیت S-CNT/G عملکرد مکانیکی و ویژگی های الکتروشیمیایی بهبود یافته ای را نشان داد. نانوکامپوزیت S-CNT/G با ساختاری برتر به ظرفیت دشارژ بالای 1048mAh g^{-1} با نرخ محو شدن ظرفیت کمتر از ۰.۰۴۱ درصد در هر چرخه در ۱۰۰۰ چرخه شارژ-دشارژ دست یافته است (شکل ۱د). به همین دلیل، تلاش‌های قابل توجهی برای سنتز گرافن دوپ شده صورت گرفته است. گرافن‌هایی که با اتم‌های نیتروژن، بور یا سولفور دوپ شده‌اند، عملکرد الکتروشیمیایی بسیار خوبی را از خود نشان داده‌اند و عمدتاً در باتری‌های لیتیوم یونی به کار گرفته می‌شوند. دلیل بهبود عملکرد در این مواد به اتم‌های دوپ شده برمی‌گردد. این اتم‌ها دارای سطوح الکترونی متفاوتی نسبت به کربن هستند و می‌توانند خنثی بودن الکترونی گرافن را بر هم بزنند. این امر منجر به ایجاد مکان‌های فعال باردار با رسانایی الکتریکی افزایش یافته می‌شود که به نوبه خود، ظرفیت دشارژ گرافن در باتری‌های Li-S را بهبود می‌بخشد [۲۰]. علاوه بر این، ادغام صفحات دوبعدی گرافن در یک ساختار ماکروسکوپی، رویکردی منحصربه‌فرد برای ایجاد مکان‌های فعال در مقیاس ماکرو محسوب می‌شود. **وانگ و همکاران** دریافتند که عملیات هیدروترمال و حلال گرمایی اکسید گرافن (GO) یک روش بسیار کارآمد برای ساخت ساختارهای سه بعدی GO است [۳۰]. یک گرافن متخلخل سه بعدی دوپ شده با نیتروژن (3D-NG) تهیه و به عنوان یک چارچوب بهم پیوسته برای

گرافن، با ویژگی‌های برجسته‌ای چون مساحت سطح بالا، وزن کم، هدایت الکتریکی عالی و انعطاف‌پذیری مکانیکی فوق‌العاده، به عنوان یک ماده امیدوارکننده برای ساخت باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر مطرح شده است. به همین دلیل، انتظار می‌رود گرافن به دلیل عملکرد سه‌گانه‌اش نقش حیاتی در توسعه کاتدهای انعطاف‌پذیر سولفور ایفا کند: (۱) افزایش هدایت الکترونیکی: بهبود انتقال الکترون‌ها در کاتد، (۲) به دام انداختن واسطه‌های محلول: جلوگیری از نشت پلی‌سولفیدها (اثر شاتل) و (۳) بهبود خواص مکانیکی: افزایش انعطاف‌پذیری و مقاومت الکتروند. با وجود پیشرفت‌های صورت گرفته، پژوهشگران همچنان در تلاش برای ارتقاء بیشتر خواص مکانیکی الکترودهای انعطاف‌پذیر ساخته شده با استفاده از گرافن هستند. برای مثال، **سان و همکاران** استفاده از مواد هیبریدی CNT/G تراز شده را به عنوان یک چارچوب رسانای سه بعدی برای تطبیق سولفور گزارش کردند [۲۹]. شبکه CNT/G به عنوان یک اسکلت برای تشکیل یک کاتد خودنگهدار عمل می‌کند. گرافن با ساختار ورقه‌ای دوبعدی در ابعاد دیگری گسترش می‌یابد تا محدودیت‌های بهبود یافته برای سولفور/پلی‌سولفیدها را فراهم کند. علاوه بر این، چارچوب ترکیبی CNT/G پراکندگی بهتر سولفور را ممکن می‌سازد و به هر ذره سولفور اجازه می‌دهد تا آزادانه به اجزای رسانا بچسبد، که رسانایی الکتروشیمیایی را تا حد زیادی افزایش می‌دهد و در نتیجه به پتانسیل کامل مواد فعال نزدیک می‌شود. در

سولفور در باتری های Li-S استفاده شد. کامپوزیت 3D-NGS با محتوای سولفور بالا ۸۷/۶٪ از طریق یک روش محلول ساده سنتز و سولفور به خوبی پراکنده شد. کامپوزیت 3D-NGS قابلیت سرعت و چرخه پذیری عالی را نشان داد. ظرفیت دشوار و ویژه 792mAh g^{-1} پس از ۱۴۵ سیکل در چگالی جریان 600mA g^{-1} است و نرخ محو شدن ظرفیت ۰.۰۵٪ در هر سیکل است. حتی در نرخ بالای 1500mA g^{-1} ، کامپوزیت همچنان عملکرد چرخه خوبی را با ظرفیت 671mAh g^{-1} پس از ۲۰۰ چرخه نشان می دهد. عملکرد الکتروشیمیایی برجسته به ساختار سه بعدی متخلخل انعطاف پذیر و نیتروژن دوپ شده در گرافن نسبت داده می شود. انعطاف پذیر 3D-NG می تواند یک چارچوب رسانا برای انتقال الکترون فراهم کند و انبساط حجم را در طول سیکل کاهش دهد. نیتروژن دوپ شده می تواند انتشار یون های لیتیوم را در ورقه های گرافن تسهیل کند و سولفور را به دلیل پیوند شیمیایی قوی بین S و اتم های N نزدیک مهار کند [۳۰].

برای دستیابی به یک الکتروکاتد انعطاف پذیر با عملکرد مطلوب، استحکام کششی بالا امری حیاتی است. با این حال، الکترودهای سنتی با مشکلاتی نظیر انعطاف پذیری محدود، چسبندگی ضعیف بین مواد فعال و فویل های فلزی، و در نتیجه پودر شدن و افت عملکرد در اثر خم شدن مکرر مواجه هستند که آن ها را برای کاربردهای انعطاف پذیر نامناسب می سازد. در مقابل، پارچه های کربنی، سلولز کربنی شده و منسوجات به دلیل استحکام و انعطاف پذیری مکانیکی برتر، به عنوان گزینه های مناسب برای ساخت الکترودهای انعطاف پذیر مطرح شده اند. به طور خاص، نانولوله های کربنی (CNTs) و فیلم های گرافنی پلتفرم های انعطاف پذیری را برای باتری های Li-S فراهم می کنند. با این حال، دستیابی همزمان به انعطاف پذیری بالا و عملکرد الکتروشیمیایی مطلوب همچنان یک چالش است. اغلب، برای حصول انعطاف پذیری بالا، مجبور به پذیرش مصالحه هایی هستیم؛ مانند کاهش سریع ظرفیت و محدودیت در میزان بارگذاری سولفور. علاوه بر این، استفاده از بسترهای انعطاف پذیر سنگین که درصد کمی از ماده فعال را در خود جای می دهند، منجر به کاهش چگالی انرژی باتری می شود. راهکار مؤثر برای غلبه بر این مشکل، استفاده از الکترودهای مستقل است. روش هایی مانند فیلتراسیون خلاء برای تهیه ماتریس های گرافنی یا CNTs و همچنین الکتروریسی برای ساخت فیلم های نانوالیاف کربن متخلخل مستقل، برای این منظور رایج شده اند. با این وجود، فیلم های حاصل از الکتروریسی اغلب استحکام شکست پایینی (معمولاً کمتر از ۲ مگاپاسکال با کرنش ۰.۵-۱.۵٪) دارند که نیازهای کاربردی را برآورده نمی کند. با وجود این

محدودیت ها، نانوالیاف کربن متخلخل به عنوان زیرساختی برای حمایت از سولفور در کاتدهای باتری های Li-S مورد استفاده قرار گرفته اند [۲۰]. با این وجود، تمایل سولفور به چسبیدن محکم به ریزمنافذ نانوالیاف کربنی، انعطاف پذیری الکتروکاتد را محدود کرده و پایداری ساختاری لایه های انعطاف پذیر را به خطر می اندازد. برای حل این مشکل، **سونگ و همکارانش** روش نوینی را برای تولید کاتدهای سولفوری انعطاف پذیر و مستقل با استحکام مکانیکی بهبود یافته ارائه داده اند [۳۱]. در این روش، از ماتریسی متشکل از نانوالیاف کربن مزومتخلخل با نیتروژن گرافیت دار شده استفاده می شود. این ماتریس از طریق فرآیند الکتروریسی و سپس کربن سازی در دمای 1000°C تولید می شود. ساختار منحصربه فرد میکرو/مزمومتخلخل، همراه با میزان بالای کربن گرافیتی، امکان بارگذاری میزان بیشتری سولفور را فراهم می کند. در نتیجه، این فیلم در مقایسه با فیلم های نانوالیاف کربن ریزمتخلخل سنتی، پس از بارگذاری سولفور بالا، استحکام مکانیکی و انعطاف پذیری خود را به میزان قابل توجهی حفظ می کند. به عنوان یک کاتد مستقل و انعطاف پذیر برای باتری های Li-S، فیلم کامپوزیت قوی قابلیت سرعت عالی (540mAh g^{-1} در 5°C) و پایداری سیکل (۷۶.۵ درصد حفظ پس از ۵۰۰ چرخه در 5°C) را نشان داد [۳۱]. **چن و همکاران** یک کاتد قوی و انعطاف پذیر برای باتری های Li-S با عملکرد الکتروشیمیایی بالا و استحکام کششی (۷۲/۰ مگاپاسکال) بر اساس کامپوزیت های متقابل نانولوله های کربنی-گرافن/سولفور (CNTs-rGO/S) ساختند [۲۶]. نانولوله های کربنی و گرافن هم به عنوان ماتریس کاتد و هم به عنوان جداکننده عمل می کنند تا از مهاجرت واسطه های پلی سولفید محلول در الکترولیت جلوگیری کنند. در نتیجه، کاتد قوی و انعطاف پذیر CNTs-rGO/S با 53°C درصد وزنی سولفور، ظرفیت برگشت پذیر 772mAh g^{-1} را به ترتیب با نرخ فعلی 0.2°C و 613mAh g^{-1} در 1°C نشان داد. این دارای ظرفیت الکتروکاتد بالای 409mAh g^{-1} است. در همین حال، این کاتد انعطاف پذیر دارای انعطاف فیزیکی خوبی برای تحمل تغییرات شکل است. چنین قابلیت سرعت بهبود یافته و پایداری چرخه را می توان به ذرات سولفور پیچیده شده با گرافن منحصر به فرد و رسانایی الکتریکی و استحکام مکانیکی افزایش یافته از ترکیب CNT ها نسبت داد [۲۴]. **گیو و همکاران** از یک استراتژی سنتز اصلاح شده، ساده و کارآمد برای تولید نانوصفحات گرافنی یک بعدی با کیفیت بالا از صفحات GO استفاده کردند [۳۲]. این نانوصفحات گرافنی سنتز شده، شبه نانوساختاری مشابه نانولوله های کربنی (CNT) داشته و از رسانایی الکترونیکی بسیار بالایی برخوردارند. از این رو، نانوصفحات گرافنی سنتز شده می توانند به عنوان حاملی ایده آل برای ترکیب با سولفور و ساخت کاتد مورد استفاده قرار گیرند.

با این روش، می‌توان به بارگذاری بسیار بالای سولفور، تا ۸۱ درصد وزنی، در کاتد کامپوزیت نهایی دست یافت. همچنین، اسفنج گرافنی سه‌بعدی (3D) با ساختار رسانای پیوسته و منافذ فراوان، برای جای‌دهی و تثبیت سولفور مناسب است. با این حال، استراتژی‌های سنتز اسفنج‌های گرافن سه‌بعدی (3D GS) که معمولاً با نانوذرات سولفور یا مواد سمی ترکیب می‌شوند، دارای محدودیت‌هایی هستند [۲۹]. بنابراین، یک نوع جدید از اسفنج‌های گرافن سه‌بعدی با استفاده از روش خودمونتاژی ساخته شد که نه تنها ساده است بلکه قابلیت مقیاس‌پذیری مناسبی دارد [۳۰]. این ساختار، امکان انتقال سریع یون‌های لیتیم، جذب بهتر الکترولیت، و واکنش‌های ردوکس الکتروشیمیایی مؤثر سولفور را فراهم می‌آورد. در نتیجه، این 3D GS ظرفیت پایدار 580mAhg^{-1} را پس از ۵۰۰ چرخه با نرخ بالای 11.5Ag^{-1} ، که مربوط به نرخ محو شدن ظرفیت کم ۰.۰۴۳٪ در هر چرخه است ارائه کرد [۳۳]. با توجه به مطالعات قبلی، به طور مؤثر نشان داده شده است که استراتژی‌های ساخت سه بعدی برای ساخت باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر مؤثر هستند [۳۴].

پارامتر کلیدی برای یک الکتروود انعطاف‌پذیر خوب استحکام کششی بالا است. با این حال، انعطاف‌پذیری و چسبندگی ضعیف بین مواد فعال و بسترهای فویل فلزی، منجر به پودر شدن مواد فعال و تخریب عملکرد در طول خمش مکرر می‌شود. بنابراین، پارچه‌های کربنی، سلولز کربنی‌شده و منسوجات معمولاً برای ساخت الکترودهای انعطاف‌پذیر و نشان دادن استحکام مکانیکی و انعطاف‌پذیری بالا استفاده می‌شوند. آن و همکاران یک فوم کربنی انعطاف‌پذیر و فوق سبک با ساختار شبکه‌ای توخالی سه‌بعدی به هم پیوسته را گزارش کردند [۳۵]. این فوم از طریق یک فرآیند عملیات حرارتی ویژه بر روی فوم ملامین فرمالدئید ساخته شده و به عنوان یک ماده میزبان مناسب برای دستیابی به بارگذاری بالای سولفور و عملکرد الکتروشیمیایی قابل قبول در باتری‌های Li-S استفاده می‌شود. کاتد مبتنی بر فوم کربنی انعطاف‌پذیر، بدون نیاز به افزودنی‌های رسانا، به سادگی به ۷۵ درصد وزنی سولفور می‌رسد. فوم کربنی انعطاف‌پذیر دارای مقادیر قابل توجهی اتم‌های نیتروژن (N) و اکسیژن (O) است که به جذب مؤثر پلی‌سولفیدها کمک می‌کند. ساختار اسکلتی انعطاف‌پذیر و متخلخل فوم، امکان تحمل تغییرات حجمی زیاد در طول واکنش‌های الکتروشیمیایی را فراهم می‌کند. همچنین، از گرافن اکسید (GO) یا گرافن احیا شده (rGO) نیز به منظور تقویت اسکلت فوم کربنی انعطاف‌پذیر و بهبود عملکرد الکتروود استفاده شده است. این پژوهش نشان داد که حفظ ظرفیت فوم کربنی پس از ۱۰۰ سیکل، پس از محو شدن ظرفیت اولیه در چند سیکل اول، بیش از ۹۵٪ است. این پایداری بالا نشان می‌دهد که فوم کربن

می‌تواند یک ماتریس کاتدی عالی برای باتری‌های Li-S با بارگذاری بالای سولفور باشد. **سونگ و همکاران** یک کاتد سولفور جدید را طراحی کردند که از یک لایه ماده فعال سولفور تشکیل شده و بین دو غشای کربنی متخلخل منعطف ساندویچ شده است [۳۶]. این طراحی کاتدی ساندویچی مزایای متعددی نسبت به کاتدهای سولفوری قبلی دارد: فوم کربن متصل به داخل، سطح بزرگ و مکان‌های فعال زیادی را برای اتصال پلی‌سولفیدها فراهم می‌کند. مقاومت انتقال بار به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. این کاهش مقاومت نه تنها به دلیل کاهش مقاومت تماس بین کاتدهای سولفور و جمع‌کننده‌های جریان است، بلکه به دلیل تماس نزدیک بین سولفور و دو لایه کربن بسیار رسانا نیز می‌باشد. این کاتد ساندویچی با پشتیبانی کربن انعطاف‌پذیر است، به طور بالقوه می‌تواند کاربردهای باتری‌های Li-S را به سایر حوزه‌ها مانند دستگاه‌های پوشیدنی و دستگاه‌های زیست‌پزشکی قابل کاشت گسترش دهد [۳۳]. استفاده از یک کامپوزیت کربن مزو متخلخل منظم، هم مسیر نفوذ الکترونیکی و هم تخلخل با قابلیت کنترل بالا را فراهم می‌کند. این ویژگی‌ها باعث می‌شوند که بخش قابل توجهی از گونه‌های پلی‌سولفید تولید شده در کاتد، محدود شده و از انتشار آن‌ها جلوگیری شود. **میلروی و ماندیرم** مواد کاتدی کربن مزو متخلخل حاوی نیتروژن را سنتز کردند [۳۷]. این مواد می‌توانند جذب شیمیایی بین گروه‌های عاملی سولفور و اکسیژن را تقویت کنند و به طور مؤثری گونه‌های سولفور را بی‌حرکت کرده و از اتلاف سولفور جلوگیری کنند. آنها همچنین دریافتند که فوم کربن کلسینه شده در ۸۰۰۰ بهترین پایداری را نشان می‌دهد، که ارتباط نزدیکی با ساختار فوم دارد [۳۸]. **وانگ و همکاران** استفاده از پوشش قطره‌ای ساده را برای تهیه کاغذ کاتد $\text{Li}_2\text{S}/\text{rGO}$ توسعه دادند. این کاغذ کاتد برای باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر طراحی شده و به عنوان یک کاتد مستقل و بدون چسب عمل می‌کند، به طوری که نیازی به دوغاب چسبناک یا بستر فلزی ندارد. آنها قابلیت سرعت بالا و همچنین عمر طولانی سیکل را در این کاتدها نشان دادند [۳۹].

هی و همکاران به سنتز کاتدهای سه بعدی (3D CG-Li₂S) CNT/Graphen-Li₂S با ۸۱/۴ درصد وزنی Li₂S با واکنش حلال گرمایی و متعاقب آن روش اشباع مایع-نفوذ-تبخیر پرداختند [۴۰]. شبکه‌ی مزو متخلخل سه‌بعدی به هم پیوسته، بسیار انعطاف‌پذیر و رسانا، که بر پایه‌ی نانوصفحه‌های گرافن دوبعدی و نانولوله‌های کربنی تک‌بعدی ساخته شده، کانال‌های بسیار کارآمدی را برای انتقال الکترون و انتشار یونی فراهم می‌کند و منجر به حلالیت کم پلی‌سولفیدها در الکترولیت در طول فرایند شارژ/دشارژ می‌شود. بدون بایندهای پلیمری یا افزودنی‌های رسانا، کاتد 3D

سولفور عایق بر روی سطح کاتد استفاده شود. خواص الکتروشیمیایی خوب را می توان به طراحی منطقی پیکربندی باتری و نانو ساختار سه بعدی به هم پیوسته ی انعطاف پذیر چارچوب کربنی نسبت داد [۴۳-۴۵].

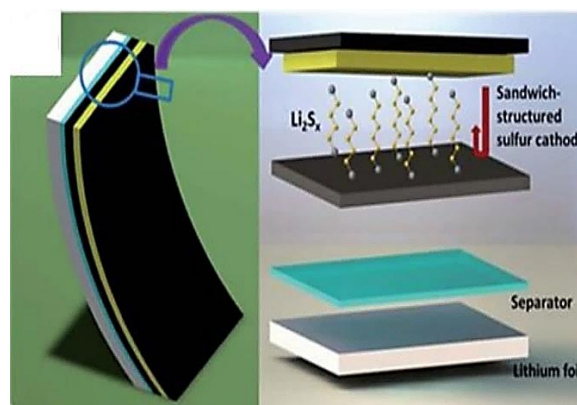
پیشرفت و توسعه باتری های Li-S به طور قابل توجهی به پیشرفت تحقیقات در زمینه ترکیبات بین لایه های آند لیتیوم وابسته است. اصل کارکرد این باتری ها بدین صورت است که در طول فرآیند شارژ، یون های لیتیوم از ماده کاتد خارج شده و پس از عبور از الکترولیت، در ساختار ماده آند قرار می گیرند. همزمان با این فرآیند، الکترون ها نیز از طریق مدار خارجی از کاتد به آند منتقل می شوند. از آنجایی که ماده آند غنی از ریزحفره است، یون های لیتیوم ورودی در این ریزحفره ها جای می گیرند؛ هرچه تعداد یون های که می توانند در ماده آند جای گذاری شوند بیشتر باشد، ظرفیت شارژ باتری های Li-S انعطاف پذیر نیز افزایش می یابد. به همین ترتیب، در طول فرآیند دشارژ، یون های لیتیوم از ماده آند جدا شده و از طریق الکترولیت به سمت ماده کاتد حرکت کرده و در آنجا جای می گیرند. میزان یون های لیتیوم جای گذاری شده در ماده کاتد، رابطه مستقیمی با ظرفیت دشارژ باتری دارد. در شرایط ایده آل، فرآیندهای شارژ و دشارژ در باتری های لیتیومی هیچ آسیبی به مواد آند و کاتد وارد نمی کنند و این فرآیندها کاملاً برگشت پذیر تلقی می شوند. عملکرد الکتروشیمیایی باتری های لیتیومی عمدتاً به ساختار و کارایی الکترودها و الکترولیت ها، به ویژه انتخاب مواد مناسب برای آند و کاتد، بستگی دارد. **رامش و همکاران** برهمکنش بین اندازه ذرات با خواص مکانیکی و الکتروشیمیایی را بررسی کردند (شکل ۲) [۴۶]. آنها یک رویکرد از پایین به بالا را گزارش کردند که یک نوع مستقل منحصر به فرد از ماتریس کاتد انعطاف پذیر ایجاد کرد. این سطح متخلخل از اکسید گرافن، در ابعاد نانو و نانوذرات Mn_3O_4 تشکیل شده است که با پلی آنیلین (PANI) با ماتریس آلژینات سدیم (SA) برای اتصال متقابل سه بعدی مخلوط شده است. ظرفیت $1098mAhg^{-1}$ پس از ۲۰۰ چرخه با نرخ جریان $2Ag^{-1}$ با $97/6\%$ از ظرفیت اولیه حفظ می شود. جالب توجه است، در چگالی جریان بالاتر $5Ag^{-1}$ ، الکترودها کامپوزیت هنوز ظرفیت اولیه $1015mAhg^{-1}$ را نشان می دهد و 71% از ظرفیت اولیه را پس از ۵۰۰ سیکل حفظ می کند. آنالیز طیف رامان قابلیت جذب پلی سولفید Mn_3O_4 را تایید می کند. اثر هم افزایی هر جزء منجر به عملکردهای الکتروشیمیایی عالی از جمله قابلیت سرعت بالا، ظرفیت ویژه بالا و پایداری سیکل بی سابقه می شود [۴۷]. اعتقاد بر این است که مفهوم طراحی الکترودها ساده و ارزان می تواند راه های جدیدی را برای کاربردهای صنعتی عملی باتری های Li-S با چگالی انرژی بالا

CG-Li₂S عملکردهای الکتروشیمیایی عالی از جمله ظرفیت های دشارژ برگشت پذیر 1124 و $915mAhg^{-1}$ در چگالی جریان 4.5 و $3.4mAhg^{-1}$ ، 0.02 درصد ظرفیت بالا $514mAhg^{-1}$ در $4C$ در هر سیکل درازمدت از خود نشان داد. **هی و همکاران** مواد سه بعدی CNT/graphene-Li₂S (3D CG-Li₂S) را گزارش کردند. آنها شبکه سه بعدی را از طریق ریخته گری قطره ای و گرمایش ساختند [۴۱]. این الکترودها ظرفیت دشارژ بالای $895mAhg^{-1}$ را ارائه کرد و 87.7 درصد از ظرفیت برگشت پذیر اولیه را پس از 300 سیکل ($0.2C$) و ظرفیت سرعت بالای $599mAhg^{-1}$ در $4C$ حفظ کرد [۴۰-۴۱].

طراحی داربست های کاتدی انعطاف پذیر که بتوانند تماس سطحی مناسبی را بین تمام اجزای سازنده ی باتری های Li-S با کارایی بالا حفظ کنند، باید شرایط زیر را برآورده کنند: (۱) افزایش رسانایی الکترونیکی در سرتاسر داربست کاتدی، (۲) نرخ پایین انحلال پلی سولفیدها، (۳) استفاده ی زیاد از مواد فعال و (۴) استحکام مکانیکی بالا برای مقاومت در برابر تغییرات حجمی زیاد در طی فرآیندهای مکرر شارژ/دشارژ. بنابراین، مواد جدید بیشتری برای برآوردن نیازهای کاتدها با عمر چرخه ی مناسب برای باتری های Li-S با کارایی بالا مورد بررسی قرار گرفته اند.

هوانگ و همکاران، استفاده از یک آنروژل سلولز باکتریایی کربن دار شده سه بعدی انعطاف پذیر را به عنوان پشتیبان سولفور گزارش کرده اند [۴۲]. آنروژل سلولز باکتریایی کربن دار شده سه بعدی دارای ساختارهای بسیار نانوالیافی با پایداری مکانیکی خوب و هدایت الکتریکی بالاست. شبکه ی اتصال منحصراً به فرد این آنروژل، رسانایی الکتریکی رضایت بخشی فراهم می کند و همچنین یک چارچوب مستحکم ایجاد می کند که می تواند تنش تولید شده توسط تغییرات حجمی سولفور فعال را تحمل کند. این ساختار متخلخل به هم پیوسته به یون های لیتیوم اجازه می دهد تا به سرعت مهاجرت کنند. به علاوه، لایه های این آنروژل فوق سبک بین کاتد سولفور و غشای جداکننده، مقاومت کلی الکترودها را کاهش می دهند. نکته ی قابل توجه این است که لایه ی این آنروژل می تواند به طور موثری از تجمع بیش از حد سولفور در سطح کاتد جلوگیری کند. کامپوزیت آنروژل سلولز باکتریایی کربن دار شده سه بعدی انعطاف پذیر، حتی در یک محتوای بارگذاری سولفور بالا، کامپوزیت همچنان فضای آزاد کافی برای تطبیق با افزایش حجم سولفور در فرآیند لیتیاسیون دارد. علاوه بر این، لایه های وارد شده بین کاتد سولفور و جداکننده، استفاده از مواد فعال، پایداری چرخه و بهبود قابل توجه بازده کولمبی را افزایش می دهند. لایه ی آنروژل همچنین می تواند به عنوان جمع کننده ی اضافی سولفور برای جلوگیری از غلظت بیش از حد

باز کند. در حال حاضر، سیستم‌های باتری Li-S انعطاف‌پذیر عمدتاً از مواد مبتنی بر کربن برای جا دادن سولفور استفاده می‌کنند. اکثر مطالعات تحقیقاتی بر اصلاح اجزای جداگانه باتری‌ها، به ویژه مواد الکتروودهای تمرکز دارند. با این حال، سیال بودن الکتروولیت‌های مایع، توسعه باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر را محدود می‌کند، زیرا فرآیندهای خمش و کشش سلول را مستعد نشی می‌کند و در نتیجه ایمنی خراب می‌شود، بنابراین کاربرد آن در الکترونیک انعطاف‌پذیر محدود می‌شود [۴۸]. بنابراین، ما همچنین توسعه الکتروولیت را برای باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر خلاصه می‌کنیم.



شکل ۲. باتری Li-S با کاتد ساختاری ساندویچی که می‌تواند خم شود [۴۶]. حق چاپ ۲۰۱۴، Royal Society of Chemistry.

۲-۲ غشاهای الکتروولیت برای باتری‌های Li-S

انعطاف‌پذیر

باتری‌های Li-S معمولاً از الکتروولیت‌های مایع تشکیل شده‌اند که ویژگی‌های یکپارچه عالی مانند هدایت یونی بالای لیتیوم (حدوداً 10^{-2}Scm^{-1}) را نشان می‌دهند و یک رابط تماسی رضایت‌بخش با الکتروودهای جامد تشکیل می‌دهند. با این حال، به دلیل سیال بودن، این الکتروولیت‌ها ممکن است پس از خم شدن یا کشیده شدن سلول‌ها در باتری‌های انعطاف‌پذیر، نشت کنند. سیال بودن آن‌ها همچنین ممکن است شکل و اندازه‌ی باتری را محدود کند، که این موضوع نمی‌تواند نیازهای دستگاه‌های الکترونیکی انعطاف‌پذیر و ریز-مینیاتوری شده را برآورده کند [۴۴]. در مقایسه با الکتروولیت‌های مایع، استفاده از الکتروولیت‌های جامد به عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین روش‌ها برای برآورده کردن الزامات ایمنی بالا شناخته شده است، زیرا آن‌ها می‌توانند نگرانی‌ها در مورد اتصال کوتاه داخلی و نشت در هنگام مواجهه با تنش‌های زیاد در دستگاه‌های پوشیدنی را از بین ببرند [۴۵]. علاوه بر این،

الکتروولیت‌های جامد همچنین می‌توانند الکتروودهای مثبت و منفی باتری را از هم جدا کنند (که به عنوان جداکننده عمل می‌کنند)، و به طور موثری از اتصال کوتاه داخلی جلوگیری کنند و چگالی انرژی باتری را افزایش دهند. با این وجود، هنوز موانعی برای کاربردهای الکتروولیت جامد وجود دارد [۴۶]. برخی از الکتروولیت‌های جامد نمی‌توانند تماس خوبی با الکتروودهای جامد برقرار کنند و در نتیجه، عمر چرخه‌ی ضعیفی دارند. یکی دیگر از معایب عمده‌ی الکتروولیت‌های جامد این است که رسانایی یونی پایین لیتیوم (در حدود 10^{-6}Scm^{-1}) در دمای اتاق از خود نشان می‌دهند [۴۵]. در مقابل، الکتروولیت‌های پلیمری ژلی که حاوی الکتروولیت‌های مایع سنتی در پلیمرها هستند، رسانایی یونی بالایی از خود نشان می‌دهند و بنابراین برای باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر مناسب‌تر هستند [۴۸]. الکتروولیت‌های پلیمری کامپوزیتی و الکتروولیت‌های پلیمری ژلی هر دو خواص امیدوارکننده‌ای را در باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر نشان می‌دهند [۴۶]. الکتروولیت‌های پلیمری ژلی معمولاً با تثبیت الکتروولیت‌های مایع در یک ماتریس پلیمری تهیه می‌شوند. الکتروولیت‌های مایع رسانایی یونی بالایی را ارائه می‌دهند، در حالی که ساختار پلیمری استحکام مکانیکی و انعطاف‌پذیری خوبی را فراهم می‌کند [۴۷-۴۸]. در عین حال، الکتروولیت‌های پلیمری ژلی می‌توانند پس از فرآیند پلیمریزاسیون مونومر، با مواد الکتروود نزدیک یکپارچه شوند. بنابراین، باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر می‌توانند در برابر تغییر شکل شدیدتر مقاومت کنند و طول عمر آن‌ها افزایش یابد.

۳-۲ الکتروولیت‌های پلیمری جامد برای باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر

در مسیر دستیابی به باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر، چالش‌های متعددی وجود دارد که نیازمند توجه ویژه هستند. بسیاری از این چالش‌ها ناشی از واکنش‌ها و مکانیسم‌های پیچیده درون سلول Li-S است. به عنوان مثال، در حین عملکرد سلول، گونه‌های لیتیوم پلی‌سولفید محلول در الکتروولیت‌های رایج تشکیل می‌شوند. این گونه‌ها بسیار متحرک هستند و با آند فلز لیتیوم واکنش می‌دهند. این برهم‌کنش ناخواسته منجر به کاهش پلی‌سولفیدها بر روی سطح آند شده که پدیده‌ی اثر شاتل پلی‌سولفید را پدید می‌آورد. این پدیده، خود عامل اصلی کاهش ظرفیت باتری به دلیل رسوب برگشت‌ناپذیر مواد فعال بر روی سطح فلز لیتیوم است. برای مقابله با این واکنش‌های نامطلوب، روش‌های گوناگونی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. یکی از رویکردهای مؤثر، استفاده از افزودنی‌های جدید در الکتروولیت است که به تشکیل یک لایه واسط الکتروولیت جامد پایدار

کمک می کند. پلی اتیلن اکسید یکی از پرکاربردترین الکترولیت های پلیمری جامد برای باتری های Li-S است، زیرا واحدهای پیوندی -C-O-C- در آن هدایت یونی را تسهیل می کنند [۴۹]. تلاش های زیادی برای بهبود عملکرد الکترولیت های پلیمری جامد صورت گرفته است. با این حال، هدایت یونی پایین در دماهای پایین همچنان یک مانع اساسی برای کاربرد این مواد است [۵۰].

لیو و همکاران، الکترولیت های مبتنی بر ساکارز را مورد بررسی قرار دادند، چرا که ساکارز پیوندهایی مشابه با پلی اتیلن اکسید ایجاد می کند [۵۱]. آن ها ساکارز را در پیریدین حل کرده و پلی اتیلن اکسید (به منظور بهبود خواص مکانیکی و تسهیل عملکرد مستقل) و LiTFSI را به این محلول اضافه کردند. الکترولیت نهایی مبتنی بر ساکارز پس از ریخته گری حلال به دست آمد. نتایج نشان داد که این الکترولیت خواص الکتروشیمیایی عالی دارد و خواص شیمیایی و مکانیکی بهتری در مقایسه با پلی اتیلن اکسید از خود نشان می دهد. هرچه مقدار ساکارز افزوده شده بیشتر باشد، رسانایی یونی بالاتری به دست می آید، که این امر نشان می دهد ساکارز رسانایی یونی بالاتری نسبت به پلی اتیلن اکسید دارد. افزودن ساکارز به پلی اتیلن اکسید می تواند به طور قابل توجهی هدایت یونی را بهبود بخشد. تکرار این یافته تأکید می کند که ساکارز رسانایی یونی بالاتری نسبت به پلی اتیلن اکسید دارد. هدایت یونی لیتیوم پلی اتیلن اکسید مبتنی بر ساکارز به $4.28 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ رسید و شماره چرخه ۲۰۴ پایداری عالی آن را نشان داد. ظرفیت سلول ساکارز پس از شارژ و دشارژ ۲۰۰ چرخه تقریباً ثابت باقی ماند [۵۵-۵۲]. **اسکراساتی و آیهارا** الکترولیت های پلیمری جامد را با غوطه ور کردن یک غشای PEO SiO_2 در الکترولیت مایع تهیه کردند [۵۶]. **ژانگ و کانسپت** گزارش کردند که SiO_2 را می توان در محل به پلی اتیلن اکسید اضافه کرد و به نتایج متمایزی برای باتری های Li-S دست یافت [۵۷]. بارزترین تفاوت بین الکترولیت های پلیمری جامد مبتنی بر ساکارز و مبتنی بر SiO_2 این بود که دومی بسیار انعطاف پذیر بود و می توانست به راحتی بدون انقباض ابعادی یا ترک بغلند که برای ساخت باتری های Li-S انعطاف پذیر ایده آل است. همچنین عملکردهای الکتروشیمیایی رضایت بخش تری با رسانایی یونی $1.84 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ در 20°C نشان داد. الکترولیت مایع ۱۷ چرخه طول کشید تا به اوج عملکرد برسد در حالی که الکترولیت مبتنی بر SiO_2 تنها ۲ چرخه طول کشید [۵۸]. **چاندوری و همکاران** گزارش دادند که الکترولیت های پلیمری جامد یک بعدی اصلاح شده با CNT ها رسانایی یونی $2.07 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ در 25°C را نشان می دهد [۵۹]. آنها از یک نانورس آلومینوسیلیکات طبیعی برای ساخت الکترولیت استفاده کردند که

کم هزینه و سازگار با محیط زیست است [۵۵]. آنها ترکیب CNT، LiTFSI و ساکارز را در محلولی که ریخته گری می شد و به صورت یک لایه نازک خشک می شد، مخلوط کردند. آنها دریافتند که رسانایی یون های لیتیوم به شدت افزایش یافته است زیرا تفکیک یون های لیتیوم توسط کانال های ۳ بعدی مرتب شده در الکترولیت ارتقا می یابد. رسانایی یونی استثنایی $1.11 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ و عدد انتقال یون لیتیوم ۰.۴ در دمای اتاق بود. الکترولیت مبتنی بر نانورس هالوزیت نیز پایداری حرارتی و مکانیکی قابل توجهی از خود نشان داد. این الکترولیت تا ۴۰۰٪ کرنش بدون شکستگی دوام آورد، که یک ویژگی حیاتی برای باتری های Li-S انعطاف پذیر محسوب می شود. به طور کلی، با وجود پایداری بالای الکترولیت های پلیمری جامد، رسانایی یونی آن ها به اندازه ی الکترولیت های مایع نیست. علاوه بر این، به دلیل ماهیت جامد این مواد، انعطاف پذیری آن ها ممکن است محدود شود [۵۳].

۲-۴ الکترولیت های پلیمری ژلی برای باتری های Li-S انعطاف پذیر

الکترولیت های پلیمری ژلی معمولاً با ترکیب الکترولیت های مایع در یک ژل پلیمری تولید می شوند. هرچه پلیمر اتم های اکسیژن بیشتری داشته باشد، هماهنگی آن با یون های لیتیوم افزایش یافته و رسانایی یونی به شکل چشمگیری بهبود می یابد. با این حال، حضور حلال های آلی می تواند استحکام مکانیکی این الکترولیت ها را کاهش دهد. بررسی های متعددی نشان داده اند که پلیمرهای شبکه ای می توانند رسانایی یونی را بدون ایجاد فاز کریستالی بهبود بخشند [۶۰-۶۲]. به علاوه، مخلوط های دی متوکسی اتان و دی اکسولان به عنوان پلیمر مورد استفاده قرار گرفته اند. این مخلوط حلالیت بالایی برای پلی سولفید لیتیوم نشان می دهد و ممکن است منجر به اتلاف شدید سولفور در طول چرخه زنی الکتروشیمیایی شوند. به منظور به حداقل رساندن اتلاف مواد فعال، **چاندوری و همکاران** یک الکترولیت پلیمری ژلی پلی اپی کلروهیدرین با پیوند متقابل تولید کردند. روش کار به این صورت بود که لایه های پلیمری پیوند متقابل در یک الکترولیت غوطه ور شدند [۶۳]. با افزودن اتیلن تیوره، دمای تجزیه الکترولیت های پلیمری ژلی افزایش یافت و کاهش وزن در دمای اتاق به حداقل رسید. در نتیجه، امکان دستیابی به پنجره دمای استفاده گسترده تری فراهم شد. اتیلن تیوره تعادل خوبی از استحکام کششی و کشیدگی در حالت صمغی نشان داد. رسانایی یونی $2.4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ در ۲۹۸K بود و ظرفیت ویژه باتری های دارای این نوع الکترولیت پس از ۵۰ چرخه، ۵۰٪ کاهش یافت. **لیو و همکاران** یک الکترولیت پلیمری ژلی مبتنی بر تترا آکریلات پنتا

می‌توانند مشکلات ایمنی مرتبط با الکترولیت‌های مایع را از بین ببرند، رسانایی یونی آن‌ها پایین است و انعطاف‌پذیری ممکن است به دلیل ماهیت جامد آن‌ها محدود باشد. الکترولیت‌های پلیمری ژلی با استحکام مکانیکی بهتر و رسانایی یونی بالاتر می‌توانند در برابر تغییر شکل شدیدتر مقاومت کنند. الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیتی می‌توانند هم رسانایی یونی بالا و هم استحکام مکانیکی عالی داشته باشند.

۲-۶ الکترولیت‌های جامد غیرآلی برای باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر

الکترولیت‌های جامد را می‌توان از مواد معدنی یا پلیمرهای جامد ساخت [۵]. در میان الکترولیت‌های جامد معدنی مختلف، الکترولیت‌های جامد شکل‌پذیر - که از الکترولیت‌های اکسید سخت متمایز هستند - خواص انتقال یون عالی را حتی تحت فشار سرد نشان می‌دهند، و از این رو، نویدبخش صنعتی‌سازی گسترده‌تری هستند. به منظور دستیابی به چگالی انرژی بالا، محققان باتری‌های تمام جامد را با استفاده از مواد آند با ظرفیت بالا مانند فلز لیتیوم و سیلیکون بررسی کرده‌اند. با این وجود، پایداری الکترولیت‌های جامد در مجاورت فلز لیتیوم همچنان یک چالش کلیدی است. الکترولیت‌های جامد سولفیدی، مانند $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ ، $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ و سرامیک‌های $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ به دلیل پایداری سطحی در برابر فلز لیتیوم و توانایی مؤثرشان در سرکوب تشکیل دندریت‌های لیتیوم، به کانون توجه تحقیقات در زمینه باتری‌های حالت جامد مبتنی بر آند فلز لیتیوم تبدیل شده‌اند. انتظار می‌رود استفاده از سیلیکون به عنوان ماده آند در باتری‌های لیتیوم حالت جامد، به دلیل ظرفیت نظری بالای آن (بیش از 4200mAhg^{-1})، چگالی انرژی باتری‌ها را بیش از پیش افزایش دهد. با این حال، انبساط و انقباض حجمی قابل توجه سیلیکون در طول فرآیندهای شارژ و دشارژ، منجر به تخریب ساختاری الکتروود و الکترولیت می‌شود که به شدت بر عملکرد چرخه‌ای تأثیر می‌گذارد. از این رو، توسعه یک الکترولیت شیشه‌ای یا کریستالی سولفیدی که بتواند این مشکل را کاهش دهد، امری ضروری است [۶۵].

برای غلبه بر چالش اثر شاتل پلی سولفور که در الکترولیت مایع حل می‌شود، لازم است الکترولیت‌های آلی سنتی با الکترولیت‌های جامد معدنی جایگزین شوند [۲۰]. الکترولیت‌های جامد معدنی نه تنها می‌توانند به طور مؤثر اثر شاتل را مهار کنند، بلکه عملکرد چرخه‌ای و خواص ایمنی باتری‌ها را نیز به طور چشمگیری بهبود می‌بخشند [۲۵]. بنابراین، توسعه باتری Li-S انعطاف‌پذیر حالت جامد برای

ارتریترول برای سرکوب اثرات شاتل طراحی کردند و الکترولیت عملکرد قابل توجهی از خود نشان داد [۵۱]. گروه لیو از یک استراتژی سنتز درجا استفاده کرد و عملکرد الکترولیت را افزایش داد. این الکترولیت رسانایی یونی بسیار بالایی ($1.13 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) در دمای اتاق نشان داد، که حتی بالاتر از رسانایی الکترولیت‌های مایع ($1.19 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) در 298K بود. این ساختار می‌تواند به شدت انحلال پلی سولفید را مهار کرده و تشکیل دندریت را متوقف کند، که به این ترتیب اثرات شاتل در باتری‌های Li-S با موفقیت سرکوب شد. این الکتروودها مورفولوژی صافی را پس از ۵۰ سیکل حفظ کردند، که منجر به حفظ ظرفیت 803.2mAhg^{-1} (معادل ۹۱/۷۸٪ حفظ ظرفیت) شد. این مسیر سنتزی ساده، کم‌هزینه و با کنترل آسان است که می‌تواند برای توسعه بیشتر باتری‌های Li-S ایمن و انعطاف‌پذیر مفید باشد. با این حال، هدایت یونی نسبتاً کم و مقاومت مکانیکی ضعیف همچنان نیازمند بهبود است.

۲-۵ الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیتی برای باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر

از آنجایی که الکترولیت‌های پلیمری ژلی اخیراً تحقیقات گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند، چندین گروه تحقیقاتی توجه خود را به الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیتی معطوف کرده‌اند. الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیتی هم استحکام مکانیکی الکترولیت‌های جامد و هم رسانایی یونی بالای الکترولیت‌های مایع را دارا هستند. گروه‌های مختلفی از ذرات سرامیکی با ابعاد نانو یا میکرو، مانند SiO_2 ، Al_2O_3 و TiO_2 برای تولید الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیتی استفاده کرده‌اند [۶۰-۶۴]. خواص فیزیکوشیمیایی این مواد عمدتاً به فرآیند اصلاح آن‌ها بستگی دارد. کارک و جسیونسکی از پودرهای $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ با اندازه زیرمیکرون به عنوان پرکننده الکترولیت برای ایجاد یک الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیتی اصلاح‌شده و پایداری استفاده کردند. هدایت یونی مطلوب با ترکیب TiO_2 با ساختار کریستالی و SiO_2 آمورف حاصل شد. SiO_2 سطح ویژه را افزایش داد، در حالی که TiO_2 به طور همزمان پایداری حرارتی و استحکام مکانیکی را بهبود بخشید [۶۴]. رسانایی یونی الکترولیت پلیمری کامپوزیتی اصلاح شده برابر $9.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ در 298K بود و همچنین پایداری چرخه‌ای و بازده کولمبی خوبی از خود نشان داد. سلولی که از این الکترولیت استفاده می‌کند، در طول فرآیندهای چرخه‌زنی تنها ۰/۰۲٪ از ظرفیت خود را در هر چرخه از دست می‌دهد [۶۴]. اگرچه الکترولیت‌های پلیمری جامد

خشک پایدار است، اما رسانایی آن کمتر است. اگر یک الکترولیت جامد بتواند مزایای آنها را ترکیب کند، برای کاربرد عملی باتری جامد از اهمیت بالایی برخوردار است. فنگ پن محاسبه می کند که یک الکترولیت جامد جدید که از طریق آلایش اکسیژن به الکترولیت جامد سولفیدی به دست می آید، با استفاده از نظریه تابعی چگالی و دینامیک مولکولی، بالاترین رسانایی را دارد. از سوی دیگر، فصل مشترک های جامد-جامد بین کاتد و الکترولیت جامد معدنی ناشی از تغییر حجم در طول فرآیند شارژ و دشارژ، منجر به افت سریع ظرفیت ویژه باتری Li-S انعطاف پذیر حالت جامد می شود [۶۵].

۷-۲ جداکننده برای باتری های Li-S انعطاف پذیر

علاوه بر ساخت کاتدهای انعطاف پذیر، راهکارهایی نظیر اصلاح چسباننده ها (بایندرها)، طراحی جداکننده های چندمنظوره، معرفی فازهای میانی بین کاتد و جداکننده، و طراحی الکترولیت جامد، همگی برای سرکوب پدیده شاتل در باتری های Li-S از اهمیت بالایی برخوردارند و به بهبود عملکرد الکتروشیمیایی آنها کمک شایانی می کنند. جداکننده، به عنوان یک مؤلفه حیاتی، نقش اصلی را در تضمین عملکرد و ایمنی باتری های Li-S ایفا می کند. جداکننده های رایج مبتنی بر پلی الفین، قادر به برآوردن نیازهای فزاینده باتری های Li-S نیستند. از این رو، نیاز مبرمی به توسعه جداکننده های پیشرفته با پایداری حرارتی عالی، رسانایی یونی بالا و قابلیت مؤثر در مهار پلی سولفیدها، برای هر دو نوع سیستم باتری، احساس می شود. در ادامه، جداکننده های پیشرفته ساخته شده از پلیمرها، سرامیک ها، نانوکربن ها و کامپوزیت های آنها به تفصیل مورد بحث قرار می گیرند تا پتانسیل آنها برای جایگزینی جداکننده های متداول پلی الفین مشخص شود. همچنین، مکانیسم عملکرد مواد مختلف به کار رفته در ساخت جداکننده ها تشریح می گردد. برای دستیابی به خواص بهینه در جداکننده های آینده، پیشنهاد می شود که از ترکیب مواد گوناگون بهره برداری شود. علاوه بر این، انتظار می رود مواد زیست توده کاربردهای وسیع تری در توسعه جداکننده های پایدار، کم هزینه و با کارایی بالا برای باتری های Li-S آینده پیدا کنند.

در مقایسه با باتری های معمولی، باتری های Li-S انعطاف پذیر، نیازمند انعطاف پذیری، کشش و پایداری شیمیایی بیشتری در جداکننده ها هستند؛ زیرا شکستگی جداکننده ها می تواند آسیب جدی به کل سیستم باتری وارد کند [۶۸]. در یک باتری Li-S، جداکننده معمولاً عملکردهای متعدد و ویژگی های بیشتری را ایفا می کند: (۱) سطح رو به کاتد می تواند انتشار پلی سولفیدها را محدود

نسل بعدی دستگاه های ذخیره انرژی، یک انتخاب ضروری است. با این حال، توسعه باتری Li-S انعطاف پذیر حالت جامد توسط دو عامل محدود می شود. از یک طرف، الکترولیت های جامد محدود می توانند نیازهای رسانایی یونی بالا، پایداری الکتروشیمیایی خوب، خواص مکانیکی مناسب و همچنین پایداری شیمیایی عالی توسعه باتری انعطاف پذیر Li-S حالت جامد را برآورده کنند [۲۸]. یافتن الکترولیت جامد مناسب برای استفاده در توسعه باتری انعطاف پذیر Li-S حالت جامد بسیار حیاتی است. به طور کلی، الکترولیت های جامد را می توان به سه دسته الکترولیت های پلیمری، اکسیدی و سولفیدی تقسیم کرد [۶۶]. الکترولیت های سولفیدی به دلیل رسانایی یونی لیتیوم بالا و پنجره الکتروشیمیایی وسیع در دمای محیط شناخته شده اند [۶۷]. در همین حال، مدول الاستیک الکترولیت سولفیدی نسبتاً پایین و قابلیت فرآیندپذیری آن بسیار خوب است، که نشان می دهد پرس سرد ساده می تواند مقاومت حجمی را در دمای اتاق به طور قابل توجهی کاهش دهد [۳۳].

علاوه بر چالش انحلال سولفور در کاتد، مطالعات نشان می دهند که آلودگی مستمر آند فلز لیتیوم توسط گونه های پلی سولفید، به همان اندازه یا حتی شدیدتر، به عملکرد بلندمدت سلول آسیب می رساند. با این حال، این مشکل کمتر مورد توجه قرار گرفته است. در هر باتری قابل شارژی که از فلز لیتیوم به عنوان آند استفاده می کند، دو مکانیسم اصلی خرابی معمولاً مشاهده می شود: اول، تشکیل دندریت های کنترل نشده؛ و دوم، رشد مداوم ساختار متخلخل یا خرزه مانند فلز لیتیوم که منجر به کاهش کارایی سلول می شود. تشکیل دندریت ها، به ویژه در نرخ های شارژ بالا، مسائل ایمنی جدی را ایجاد می کند. از سوی دیگر، رشد ساختار متخلخل به طور مداوم آند را فرسایش می دهد. این خوردگی شیمیایی و الکتروشیمیایی، سطح جدیدی از لیتیوم را به طور مکرر نمایان می سازد که این سطح جدید، با الکترولیت واکنش داده و لایه های ناپایدار رابط الکترولیت حالت جامد را تشکیل می دهد. این فرآیند، مقاومت داخلی سلول را افزایش داده و باعث محو شدن سریع تر ظرفیت می شود. در مورد باتری های Li-S، که در آنها فلز لیتیوم با کاتد سولفور جفت می شود، رسوب و کاهش پلی سولفیدهای زنجیره کوتاه نامحلول بر روی آند لیتیوم، تا حدی مشکل رشد دندریت را کاهش می دهد. در میان تمام الکترولیت های جامد سولفیدی، بالاترین رسانایی یونی لیتیوم را در دمای اتاق نشان می دهد و آن را به بهترین گزینه برای باتری های Li-S انعطاف پذیر حالت جامد تبدیل می کند [۶۶]. با این حال، پایداری شیمیایی آن بسیار ضعیف است که در طول کاربرد صنعتی مشکلات بیشتری ایجاد می کند. الکترولیت های جامد اکسیدی معمولاً پایداری شیمیایی نسبتاً بهتری دارند که در هوای

کرده و به این ترتیب طول عمر باتری را بهبود داده و از افت ظرفیت جلوگیری کند [۶۹]. ۲) سطح جداکننده می‌تواند رسانایی و چرخه پذیری مواد فعال را ارتقا دهد که این امر موجب بهبود کارایی کولمبی و طول عمر مفید باتری [۷۱-۷۰] (۳) سطحی که رو به آند قرار دارد، می‌تواند از رشد کریستال‌های سوزنی‌شکل (دندریت‌ها) جلوگیری کند، پدیده‌ای که به عنوان یک مشکل جدی برای ایمنی باتری شناخته می‌شود [۷۵-۷۲].

ژو و همکاران، یک سیستم الکتروکاتود یکپارچه جداکننده سولفور-گرافن-پلی‌پروپیلن منعطف را با ترکیب الکتروکاتود و جداکننده با یکدیگر اختراع کردند [۷۶]. برخلاف سایر کلکتورهای فلزی یا گرافن‌های مستقل، در این سیستم (مطابق شکل ۳ الف)، یک غشای گرافنی مستقیماً روی یک غشای لی‌پروپیلن تجاری پوشانده شده است. جداکننده نه تنها کاتد و آند را از هم جدا می‌کند، بلکه از گرافن و سولفور نیز پشتیبانی می‌کند. انعطاف‌پذیری عالی و استحکام مکانیکی این غشاء graphene-PP را پویا و مستحکم ساخته است. گرافن موجود در این غشاء به عنوان یک جمع‌کننده داخلی عمل می‌کند و تا ۷۰٪ بارگذاری سولفور را پشتیبانی می‌کند. تصویر SEM نشان می‌دهد که پوشش گرافن حدود ۳۰ میکرومتر ضخامت دارد. آنها ادعا می‌کنند که این ماده می‌تواند جایگزین فویل آلومینیوم شود که معمولاً حدود ۵ تا ۹ درصد وزن باتری را تشکیل می‌دهد. علاوه بر این، وجود گرافن می‌تواند پلی‌سولفیدهای محلول را حفظ کند. چسبندگی اصلاح‌شده بین غشای سولفور و گرافن می‌تواند به‌طور چشمگیری قطبش و مقاومت تماس سطحی را کاهش دهد. پس از چندین بار خم شدن، ظرفیت انعطاف‌پذیر و هدایت پایدار همچنان حفظ می‌شود [۷۷]. بالاترین ظرفیت دشارژ اولیه باتری با استفاده از این جداکننده به 1278mAhg^{-1} در 0.3Ag^{-1} رسید، در حالی که باتری Li-S با یک باتری جداکننده سنتی کاهش ظرفیت سریعی را نشان داد [۷۴].

بسیاری از محققان تلاش کرده‌اند تا غشاهای Celgard را به گونه‌ای تغییر دهند که نیازهای انعطاف‌پذیری و مهار قوی‌تر انتشار پلی‌سولفیدها را برآورده کنند. به عنوان مثال، **لو و همکاران** یک لایه MoS_2 را روی سطح جداکننده CelgardTM رسوب دادند (شکل ۳ ب) [۷۸]. MoS_2 نوعی ماده دوبعدی با ساختار ساندویچی A-B-A است که هم پایداری شیمیایی برتر و هم سطح ویژه بالاتری دارد. به دلیل چگالی بالای یون‌های لیتیوم روی سطح MoS_2 ، این جداکننده کامپوزیتی، انتشار سریع و انتقال آسان لیتیوم را نشان می‌دهد. هنگامی که در یک باتری Li-S استفاده می‌شود، ثابت شده است که این جداکننده در محدود کردن حرکت

پلی‌سولفیدها و افزایش عمر مفید باتری بسیار مؤثر است. با بارگذاری سولفور ۶۵٪، ظرفیت باتری پس از ۶۰۰ چرخه، 808mAhg^{-1} بود. راندمان کولمبی در طول این ۶۰۰ چرخه بالای ۹۹/۵٪ باقی ماند. باتری با جداکننده MoS_2 CelgardTM ظرفیت دشارژ اولیه 804mAhg^{-1} را ارائه می‌دهد که بیشتر از باتری با جداکننده ساده و اصلاح‌نشده است. آنها دریافتند که ضریب انتشار برای جداکننده ترکیبی با MoS_2 در ولتاژهای پایین‌تر از باتری ترکیبی با GO و نمونه کنترل است. در ولتاژهای پایین‌تر، پلی‌سولفیدهای با مرتبه بالا به سولفیدهای لیتیوم جامد تبدیل می‌شوند. این پلی‌سولفیدها می‌توانند به راحتی در فصل مشترک جداکننده-کاتد به عنوان یک لایه عایق رسوب کنند و سپس از انتشار یون لیتیوم جلوگیری کنند. آنها به این نتیجه رسیدند که نانوصفحات MoS_2 فضاهای خالی برای قرار دادن گونه‌های ردوکس مختلف ایجاد می‌کنند و از تشکیل چنین لایه عایقی جلوگیری می‌کنند، که منجر به انتشار آسان‌تر یون لیتیوم می‌شود [۸۰-۷۹].

جیانگ و همکاران تلاش کردند اثر شاتل را با پوشاندن غشا با GO مهار کنند. آنها دریافتند که در مقایسه با غشای کنترل Celgard، مقدار کمتری از گونه‌های سولفور و پلی‌سولفید روی غشای جداکننده پوشش داده شده با GO باقی مانده است [۸۱]. اصلاح با اکسید گرافن همچنین یک ساختار متخلخل سه بعدی ایجاد کرد، در حالی که انعطاف‌پذیری ایده‌آل غشای کنترل CelgardTM را حفظ کرد. آنها اعلام کردند که اصلاح با گرافن راه خوبی برای ساخت غشای جداکننده با عملکرد الکتروشیمیایی ایده‌آل است [۷۵].

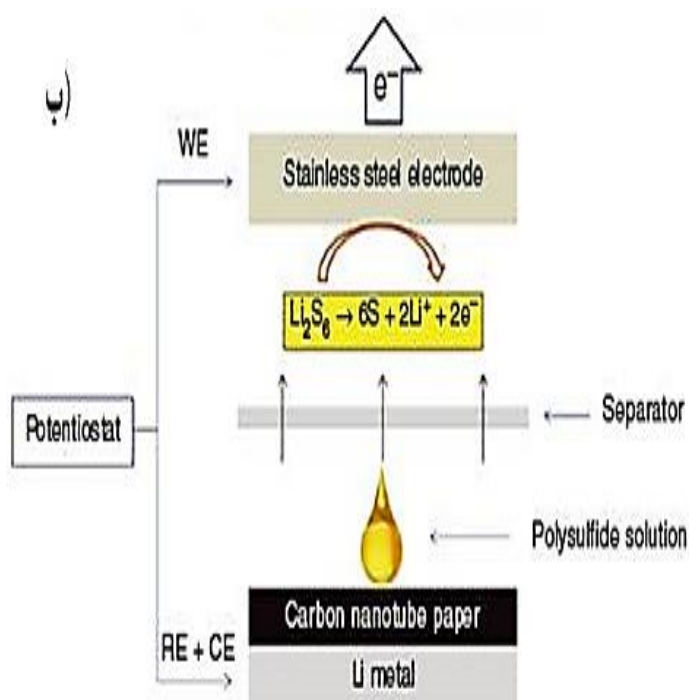
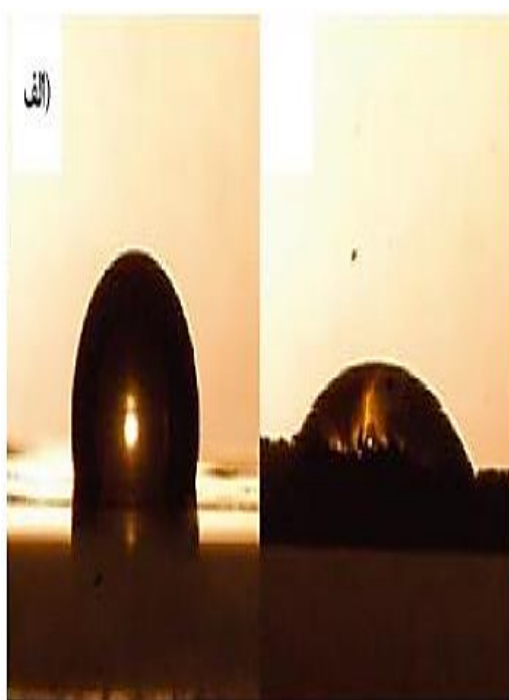
عباس و همکاران یک جداکننده دوکاره با پوشش اسپری پلی اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن:پلی استایرن سولفونات روی سطح جداکننده ساختند [۸۲]. آنها دریافتند که پس از اصلاح، سطح جداکننده می‌تواند از آب‌گریز به آب‌دوست تبدیل شود، که منجر به ترشوندگی بیشتر، جذب بهتر الکترولیت و بهبود عملکرد الکتروشیمیایی می‌شود. این ساختار می‌تواند پایداری چرخه باتری‌های Li-S را با اتلاف ظرفیت کمتر از ۰/۰۳۶۴٪ در هر چرخه پس از ۱۰۰۰ چرخه با نرخ جریان 0.25C ، به میزان زیادی افزایش دهد. مهم‌تر از آن، این غشا انعطاف‌پذیری منحصربه‌فردی دارد و می‌تواند رسانایی پایداری را حتی در هنگام خم شدن ساختار بزرگ حفظ کند. جداکننده اصلاح‌شده دارای گروه‌های عاملی سولفونات فراوان است. ظرفیت ویژه پایدار را می‌توان به بارهای منفی گروه‌های عاملی سولفونات نسبت داد، که به طور مؤثر اثر شاتل را از طریق دافعه

بهبودیافته‌ای را نشان داد [۸۸]. ظرفیت دشارژ اولیه بالایی حدود 1656mAhg^{-1} و نرخ محو شدن کم 0.11% در هر چرخه در 500 سیکل (IC) به دست آمد. این به خواص جذب شیمیایی و فیزیکی پوشش کربنی توخالی متخلخل و دوپ شده با نیتروژن نسبت داده می‌شود. این جداکننده انعطاف‌پذیری و پایداری شیمیایی عالی را نشان داد [۸۹].

پان و همکاران یک روش جاروب ولتاژ خطی را برای اندازه‌گیری کمی جریان‌های آندی (اکسیداسیون) پلی‌سولفیدهایی که از جداکننده‌ها عبور می‌کنند گزارش کردند [۹۰]. همانطور که شکل ۴ نشان می‌دهد، زمانی که محلول پلی‌سولفید مایع به کاغذ جداکننده اضافه شد، پلی‌سولفیدها از طریق جداکننده به الکترود مهاجرت کردند و برای تشکیل سولفور اکسید شدند. بار الکتریکی در کولن تولید شده توسط اکسیداسیون پلی‌سولفیدها به طور خطی با غلظت پلی‌سولفیدها در یک محدوده معین ($\leq 0.5 \text{M}$) مرتبط است. این روش راهنمایی برای توسعه جداکننده‌های جدید برای باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر ارائه می‌کند [۹۱-۹۵].

کولمبی متقابل سرکوب می‌کند. این گروه عاملی را می‌توان به عنوان یک ناخالصی در نظر گرفت که می‌تواند انتقال یون لیتیوم را تسهیل کند و یک محیط حلال دوست قطبی را فراهم کند [۸۳-۸۵]. **کونگ و همکاران** راه دیگری برای اصلاح جداکننده‌های Celgard™ با یک لایه پلی‌وینیلیدین فلوراید ارائه دادند که به موجب آن پلی‌سولفیدهای تولید شده در طی فرآیندهای دشارژ را می‌توان در سمت کاتد لنگر انداخت (شکل ۴ الف) [۸۶]. باتری‌های Li-S مبتنی بر این جداکننده اصلاح‌شده پس از 100 سیکل با سرعت 0.5C به ظرفیت دشارژ بالای 919mAhg^{-1} دست یافتند. حتی با سرعت فعلی 5C ، باتری‌ها قادر به حفظ ظرفیت دشارژ تقریباً 400mAhg^{-1} بودند. عملکرد استثنایی الکتروشیمیایی را می‌توان به قابلیت جذب افزایش یافته ریزمنافذ نسبت داد. در همین حال، وجود پیوندهای دوگانه C-C و رسانایی شبکه‌های کربنی رسانایی کم سولفور را جبران می‌کند. این استراتژی اقتصادی و ساده برای غلبه بر انحلال پلی‌سولفید، یک روش کربنی تجاری امکان‌پذیر برای توسعه باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر فراهم می‌کند [۸۷].

ژانگ و همکاران یک جداکننده با پوشش کربنی توخالی متخلخل آغشته به نیتروژن ارائه کردند که عملکرد الکتروشیمیایی



شکل ۴. (الف) مقایسه جداکننده آبدوست (قبل و بعد از اصلاح) [۸۶]، و (ب) نمودار شماتیک باتری آزمایشی [۹۱]. حق چاپ ۲۰۱۵، Elsevier B.

میرمی به جداکننده‌های پیشرفته با پایداری حرارتی بالا، رسانایی یونی فوق‌العاده و قابلیت قابل‌توجه برای جلوگیری از عبور پلی‌سولفیدها در هر دو سیستم باتری وجود دارد. این بازنویسی بر جداکننده‌های پیشرفته ساخته شده از پلیمرها، سرامیک‌ها، نانوکربن‌ها و کامپوزیت‌های آنها تمرکز دارد و پتانسیل آنها را به عنوان جایگزینی برای جداکننده‌های پلی‌اولفینی مرسوم نشان می‌دهد. در ادامه مکانیسم عمل مواد جداکننده مختلف مورد بحث قرار می‌گیرد و همچنین جداکننده‌های آینده که مواد مختلف را برای دستیابی به خواص بهینه ترکیب می‌کنند، پیشنهاد می‌شوند. قابل ذکر است که مواد زیست‌توده باید در آینده کاربردهای بیشتری در جداکننده‌های پایدار، کم‌هزینه و با کارایی بالا برای باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر داشته باشند.

هوانگ و همکاران نوعی از ساختار توخالی چند پوسته $\text{TiO}_2\text{-x}$ با محدودیت‌های فضایی متعدد برای باتری‌های Li-S با عمر طولانی گزارش کردند [۹۶]. لی و همکاران به طور سیستماتیک به پیشرفت اخیر در رویکرد قالب‌بندی متوالی برای ایجاد ساختارهای چند پوسته توخالی پرداختند [۹۷]. نانولوله‌های کربنی به عنوان یک ماده معمولی یک بعدی، نسبت سطح به حجم بالا و رسانایی الکترونیکی فوق‌العاده را نشان می‌دهند [۹۷]. ژو و همکاران نوعی فیلم کربن متخلخل دوپ شده با نیتروژن به عنوان الکتروود بدون چسب برای ابرخازن با ظرفیت بالا و باتری Li-S سنتز کردند [۹۸]. وانگ و همکاران داربست‌های نانولوله کربنی/گرافن به هم پیوسته را به عنوان یک الکتروود کاغذی ایستاده آماده کردند و دریافتند که این مورفولوژی خاص می‌تواند پایداری منحصربه‌فرد را برای بهبود میزان استفاده از سولفور تا ۸۱٪ در 0.19mAcm^{-2} حفظ کند [۹۹]. با این حال، به دلیل فضای داخلی محدود و معماری ضعیف، اکثر نانولوله‌های کربنی اصلی نمی‌توانند درصد بالایی از بارگذاری سولفور را در ساختار خود تضمین کنند و به دلیل تنش داخلی به راحتی فرو می‌ریزند [۱۰۰-۱۰۲]. **سالحابی و همکاران** یک دسته از ساختار الکتروود را برای باتری‌های Li-S با نسبت سولفور بالا گزارش کردند. این معماری ویژه، به دلیل ساختار داخلی مرتبط، به بارگذاری بالای سولفور ۸۵ درصدی دست یافت و نوید انتقال خوب یون‌های لیتیوم را می‌دهد [۱۰۳]. **ماو و همکاران** مواد داربست سه بعدی را با یک روش ساده به دست آوردند [۱۰۴]. آنها متوجه شدند که وجود گروه‌های عاملی نه تنها می‌تواند رشد نانولوله‌های کربن را کاتالیز کند، بلکه مانع از انحلال پلی‌سولفیدها می‌شود و به عنوان مواد الکتروود در باتری‌های Li-S استفاده می‌شود. ساختارهای داربست توخالی سه بعدی مشابه نیز به طور

در اینجا، ما در مورد توسعه باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر، از جمله مواد کاتدی، الکترولیت‌ها و جداکننده‌ها بحث کردیم. مواد کربنی به طور گسترده‌ای به عنوان میزبان کاتدی برای باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر استفاده می‌شوند. به طور خاص، گرافن و نانولوله‌های کربنی به عنوان کاتدهای انعطاف‌پذیر برای باتری‌های Li-S مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با این حال، مواد کربنی به دلیل ویژگی‌های غیرقطبی‌شان نمی‌توانند پیشرفتی مشابه باتری‌های لیتیوم یونی داشته باشند. الکترولیت‌ها و جداکننده‌های قابل استفاده برای باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر مورد نیاز است. اصلاح جداکننده‌ها می‌تواند عملکرد باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر را به طور قابل توجهی افزایش دهد. با ساخت موفقیت‌آمیز کاتدهای سولفور انعطاف‌پذیر، غشاهای الکترولیت و جداکننده‌های اصلاح‌شده، باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر با کارایی بالا می‌توانند به طور کامل برای تامین انرژی دستگاه‌های الکترونیکی انعطاف‌پذیر و پوشیدنی توسعه یابند [۸۴].

۳- پیشرفت‌های اخیر در باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر

باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر به دلیل ظرفیت تئوری بالا و هزینه پایین سولفور، به طور گسترده به عنوان یک سیستم باتری قابل شارژ با انرژی بالا نسل جدید در نظر گرفته می‌شوند [۹۶]. با این حال، کاربردهای عملی باتری‌های Li-S هنوز با چالش‌های متعددی مواجه است [۹۷]. برای حفظ پایداری شیمیایی و فیزیکی الکتروودهای کاتد، مواد میزبان سولفور باید به اندازه کافی انعطاف‌پذیر باشند تا تنش‌های انبساط و فشاری زیادی را تحمل کنند [۸۴]. این مسائل باعث کاهش غیرقابل برگشت ظرفیت و عملکرد ضعیف سیکل می‌شود. یکی از موثرترین رویکردها، طراحی مواد میزبان کاتدی با فعل و انفعالات اتصال شیمیایی قوی نسبت به پلی‌سولفیدها برای از بین بردن اثر شاتل است [۸۱]. به منظور کاهش انبساط حجمی زیاد در طول فرآیند لیتیاسیون و بهبود هدایت الکتریکی کاتدهای سولفور، مورفولوژی‌های توخالی به طور گسترده‌ای به کار گرفته شده‌اند و در آنها جابجا می‌شوند [۹۷]. به تازگی، پیشرفت‌های قابل توجهی در فناوری نانو، به طور سیستماتیک در جهت ارتقاء عملکرد الکتروشیمیایی باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر به کار گرفته شده است. این رویکرد نوآورانه، افزایش ظرفیت دشارژ، بهبود پایداری چرخه‌ای و افزایش ایمنی این باتری‌های پرانرژی را ممکن ساخته است. از طرفی جداکننده به عنوان یک جزء ضروری در باتری، عملکرد و ایمنی را تضمین می‌کند. با این حال، جداکننده‌های پلی‌اولفینی مرسوم فاقد الزامات مورد نیاز برای باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر هستند [۹۵]. از این رو، نیاز

گیو و همکاران [۳۲]	3D-GNS	580mAhg ⁻¹	---
آن و همکاران [۳۵]	MFC-rGO-S	1135mAhg ⁻¹	%95
هی و همکاران [۴۰]	3D CG-Li ₂ S	895mAhg ⁻¹	%87.7
رامش و همکاران [۴۶]	3D Mn ₃ O ₄	1098mAhg ⁻¹	%97.6
الکترولیت ها			
پژوهشگر	تکنیک استفاده	میزان یونی	درصد حفظ ظرفیت
ژانگ و کانسپت [۵۷]	SiO ₂ 50% PEO	1.84*10 ⁻³ Scm ⁻¹	---
چاندھوری و همکاران [۵۹]	PEO-CNT	2.07*10 ⁻³ Scm ⁻¹	---
چاندھوری و همکاران [۶۳]	GPE-ETU	2.4*10 ⁻⁴ Scm ⁻¹	---
لیو و همکاران [۵۱]	GPE-PETEA	1.13 × 10 ⁻² S cm ⁻¹	%91.78
کارک و جسیونسکی [۶۴]	-TiO ₂ -SiO ₂ CPE	9.8*10 ⁻⁴ Scm ⁻¹	---
جداکننده ها			
پژوهشگر	تکنیک استفاده	میزان دشارژ	درصد حفظ ظرفیت
ژو و همکاران [۷۶]	graphene-PP	1278mAhg ⁻¹	%70
لو و همکاران [۷۸]	MoS ₂ Celgard™	808mAhg ⁻¹	%99.5
کونگ و همکاران [۸۶]	PVDF-C	919mAhg ⁻¹	---
ژانگ و همکاران [۸۸]	NHC	1656mAhg ⁻¹	---

۴- نتیجه گیری

در حال حاضر، همزمان با مصرف زیاد انرژی های فسیلی، تحقیقات در مورد منابع تجدیدپذیر نیز سرعت گرفته است. با این حال، توسعه فناوری ذخیره انرژی، بدون توجه به تراکم انرژی، مسائل ایمنی یا پایداری عملکرد، نمی تواند با توسعه سریع فناوری تبدیل انرژی همگام باشد. ظهور باتری های لیتیوم-سولفور (Li-S)، بارقه ای از امید را برای تحقیقات در زمینه فناوری ذخیره سازی انرژی به ارمغان آورده است. باتری های Li-S به دلیل ظرفیت تئوری بالا و هزینه پایین سولفور، به طور گسترده به عنوان یک سیستم باتری قابل شارژ با انرژی بالا و نسل جدید در نظر گرفته می شوند. با این وجود، کاربردهای عملی باتری های Li-S هنوز با چالش های متعددی مواجه است که شامل هدایت الکتریکی ضعیف سولفور، انبساط حجمی زیاد و اثر شاتل می شود. برای حفظ پایداری شیمیایی و فیزیکی الکترودهای کاتد، مواد میزبان سولفور باید به اندازه کافی

گسترده به عنوان مواد ماتریکس کاتدی مناسب برای باتری های Li-S انعطاف پذیر شناخته شده اند [۱۰۷-۱۰۵].

با استفاده از ذرات معدنی آلومینا و پلیمرهای دوگانه آبی - سدیم کربوکسی متیل سلولوز و پلی وینیل الکل، یک تکنیک ساده، سازگار با محیط زیست و موثر برای پایداری سازی دوغاب پوشش ایجاد شده است [۱۰۸]. این رویکرد منجر به یک اثر هم افزایی می شود که یک جداکننده کامپوزیتی با پوشش سرامیکی بهینه را تولید می کند. این جداکننده های آلومینایی با پوشش سرامیکی بهینه، خواص فیزیکی بهبود یافته ای از جمله استحکام چسبندگی بالای لایه پوشش سرامیکی، پایداری حرارتی، ترشوندگی الکترولیت بهتر و افزایش رسانایی یونی را در مقایسه با جداکننده های بدون پوشش نشان می دهند [۱۰۹-۱۱۰]. علاوه بر این، جداکننده های کامپوزیتی با پوشش سرامیکی عملکرد الکتروشیمیایی بهتری نیز ارائه می دهند. به طور خاص، این جداکننده ها توانستند ۹۶/۵٪ از ظرفیت دشارژ اولیه خود (معادل ۱۴۴/۸mAh g⁻¹) را حتی پس از ۲۰۰ چرخه حفظ کنند. در مقابل، جداکننده های بدون پوشش، ظرفیت خود را به سرعت پس از ۱۵۰ چرخه از دست دادند و در چرخه ۲۰۰ام تنها ۲۲/۶۲٪ (معادل 33.5mAh g⁻¹) از ظرفیت اولیه خود را حفظ کردند [۱۱۱]. در یک تحقیق مشابه، خواص فیزیکوشیمیایی جداکننده های پلی اولفینی تجاری مختلف مورد بررسی قرار گرفت و عملکرد الکتروشیمیایی باتری های Li-S انعطاف پذیر با استفاده از این جداکننده ها ارزیابی شد [۱۱۲-۱۱۵]. نتایج نشان داد که جداکننده Celgard 2400 از پایداری حرارتی خوبی در دمای ۱۶۰°، جذب الکترولیت بهتر و خواص مکانیکی عالی برخوردار است. جدول ۱ یک تحلیل مقایسه ای بر اساس آخرین تحقیقات را نشان می دهد:

جدول ۱. مقایسه تکنیک های مختلف بکار رفته جهت رفع چالش های مربوط به باتری های Li-S انعطاف پذیر

میزبان های کاتدی انعطاف پذیر			
پژوهشگر	تکنیک استفاده	میزان دشارژ	درصد حفظ ظرفیت
سان و همکاران [۲۳]	Carbon/CNT	1256mAh g ⁻¹	%75
وانگ و همکاران [۲۷]	S-rGO	800mAh g ⁻¹	---
سان و همکاران [۲۹]	CNT/G	1048mAh g ⁻¹	---
وانگ و همکاران [۳۰]	3D-NGS	792mAh g ⁻¹	%87.6
سونگ و همکاران [۳۱]	NPCF	540mAhg ⁻¹	%76.5
چن و همکاران [۲۶]	CNTs-rGO/S	772mAhg ⁻¹	%53

Celgard™ ساندویچی دوبعدی). این جداکننده با بارگذاری ۶۵٪ سولفور، ظرفیت باتری را پس از ۶۰۰ چرخه به 808mAhg^{-1} رساند که در محدود کردن حرکت پلی سولفیدها و افزایش عمر مفید باتری بسیار مؤثر است [۷۸].

تا به امروز، نانوتکنولوژی‌ها به طور گسترده و عمیق در زمینه باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر به کار گرفته شده‌اند. به لطف خواص منحصر به فرد نانومواد، می‌توان برخی از عیوب ذاتی باتری‌های Li-S را تا حد زیادی برطرف کرد. همراه با توسعه نانومواد و افزایش اهمیت حفاظت از محیط زیست، ما معتقدیم که ترکیب نانومواد و زیست‌شناسی برای الهام‌گیری از طبیعت، مسیر مهمی برای توسعه باتری‌های Li-S در آینده خواهد بود. در مورد کاتدها، تحقیقات آتی می‌تواند بر ساخت نانوساختارهای بیومیمتیک کربنی با دوپینگ اتم‌های ناهمگن مختلف متمرکز شود. انتظار می‌رود که استفاده از ساختارهای بیومیمتیک یا توپولوژیکی الهام‌گرفته از الگوهای بیولوژیکی، به طور مؤثری هدایت کاتد باتری Li-S را بهبود بخشیده و از انبساط حجمی در طول فرآیند لیتیاسیون جلوگیری کند. این امر موجب بهبود ظرفیت دشوار، کارایی مصرف سولفور و در نهایت پایداری چرخه‌ای باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر خواهد شد.

منابع

- [1] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K. B. Hueso, J. Carretero-González, T. Rojo, "Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems", *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, pp. 5884-5901, 2012.
- [2] F. Wu, J. Qian, R. Chen, J. Lu, L. Li, H. Wu, J. Chen, T. Zhao, Y. Ye, K. Amine, "An effective approach to protect lithium anode and improve cycle performance for Li-S batteries", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, pp. 15542-15549, 2014.
- [3] A. Vizintin, M. U. M. Patel, B. Genorio, R. Dominko, "Effective separation of lithium anode and sulfur cathode in lithium-sulfur batteries", *ChemElectroChem*, vol. 1, pp. 1040-1045, 2014.
- [4] K. Liu, Y. Lin, J. D. Miller, J. Liu, X. Wang, "Study of sucrose based room temperature solid polymer electrolyte for lithium sulfur battery", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, pp. A447-A452, 2017.
- [5] H. Jiajun, L. Xiaodong Li, "Recent materials development for Li-ion and Li-S battery separators", *Journal of Energy Storage*, vol. 112, pp. 115541, 2025.

انعطاف‌پذیر باشند تا تنش‌های انبساطی و فشاری زیادی را تحمل کنند. این مسائل باعث کاهش غیرقابل‌برگشت ظرفیت و عملکرد ضعیف چرخه‌ای می‌شوند. در این پژوهش، اصول کاری و چالش‌های باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر، تکنیک‌های استفاده شده برای رفع این چالش‌ها و پیشرفت‌های جدید در باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر، از جمله کاتدهای انعطاف‌پذیر سولفور، جداکننده‌ها و الکترولیت‌ها مورد بحث قرار گرفته‌اند.

یکی از مؤثرترین رویکردها، طراحی مواد میزبان کاتدی با فعل و انفعالات اتصال شیمیایی قوی برای از بین بردن اثر شاتل است (تکنیک فوم کربنی سه‌بعدی). به منظور کاهش انبساط حجمی زیاد در طول فرآیند لیتیاسیون و بهبود هدایت الکتریکی کاتدهای سولفور، از تکنیک‌های انعطاف‌پذیر کردن کاتد استفاده می‌شود. از میان میزبان‌های کاتدی انعطاف‌پذیر مورد مطالعه، فوم کربنی انعطاف‌پذیر فوق سبک با میزان ظرفیت بسیار بالای 1135mAhg^{-1} و حفظ ظرفیت تا ۹۵٪ پس از ۱۰۰ سیکل، به عنوان تکنیک بهینه معرفی می‌شود [۳۵].

برخی مقالات بر تعامل بین سولفور و الکترولیت‌های استفاده شده تمرکز دارند. این فعل و انفعالات بر نحوه تنظیم الکترولیت و فعال کردن سلول‌هایی با طول عمر چرخه‌ای طولانی متمرکز می‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد که چگونه ترکیب الکترولیت می‌تواند سلول‌ها را قادر سازد تا به ظرفیت بالاتری دست یابند. انتخاب الکترولیت صحیح می‌تواند بر محافظت از سطح فلز لیتیوم و افزایش طول عمر باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر تأثیر بگذارد. از میان الکترولیت‌های مورد مطالعه، یک الکترولیت پلیمری ژلی مبتنی بر تترا آکریلات پنتا اریتریتول، پس از سرکوب اثرات شاتل، عملکرد قابل توجهی از خود نشان داد (تکنیک تهیه الکترولیت با حل کردن مواد و سپس تبخیر حلال). این الکترولیت رسانایی یونی بسیار بالایی ($1.13 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) در دمای اتاق نشان داد، که حتی بالاتر از رسانایی الکترولیت‌های مایع ($1.19 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) بود و منجر به حفظ ظرفیت ۹۱.۷۸٪ شد [۵۱].

علیرغم پیشرفت‌های مهمی که در چند دهه گذشته به دست آمده است، عملکرد الکتروشیمیایی باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر همچنان نیازمند بهبود تمام اجزای باتری است. انتخاب جداکننده مناسب می‌تواند چشم‌انداز امیدوارکننده‌ای از باتری‌های Li-S انعطاف‌پذیر را به دلیل قابلیت طراحی ساختاری و تنوع عملکردی آن‌ها ارائه دهد. از میان جداکننده‌های مورد مطالعه، رسوب یک لایه MoS_2 روی سطح جداکننده Celgard™، انتشار سریع و انتقال آسان لیتیوم با حفظ ظرفیت بالای ۹۹.۵٪ را نشان داد (تکنیک جداکننده

- [17] W. Haihua, H. Yun, L. Xuan, S. Liyu, N. Huizhu, D. Yifan, W. Jie, "Hierarchical self-assembly of tannic acid/diethylenetriamine on polypropylene for high-performance separator", *Journal of applied polymer science*, vol. 141, pp. 15, 2024.
- [18] Z. Zhang, Q. Li, K. Zhang, W. Chen, Y. Lai, J. Li, "Titanium-dioxide-grafted carbon paper with immobilized sulfur as a flexible free-standing cathode for superior lithium-sulfur batteries", *J. Power Sources.*, vol. 290, pp. 159–167, 2015.
- [19] G. Zhou, D. Wang, F. Li, P. Hou, L. Yin, C. Liu, G. Lu, I. Gentle, H. Cheng, "A flexible nanostructured sulphur-carbon nanotube cathode with high rate performance for Li-S batteries", *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, pp. 8901–8906, 2012.
- [20] L. Zeng, F. Pan, W. Li, Y. Jiang, X. Zhong, Y. Yu, "Free-standing porous carbon nanofibers-sulfur composite for flexible Li-S battery cathode", *Nanoscale*, vol. 6, pp. 9579–9587, 2014.
- [21] L. Zeng, W. Zeng, Y. Jiang, X. Wei, W. Li, C. Yang, Y. Zhu, Y. Yu, "Membranes of MnO beading in carbon nanofibers as flexible anodes for high-performance lithium-ion batteries", *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, pp. 1401377–1401386, 2015.
- [22] S. Thieme, J. Brueckner, I. Bauer, M. Oschatz, L. Borchardt, H. Althues, S. Kaskel, "High capacity micro-mesoporous carbon-sulfur nanocomposite cathodes with enhanced cycling stability prepared by a solvent-free procedure", *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, pp. 9225–9234, 2013.
- [23] Q. Sun, X. Fang, W. Weng, J. Deng, P. Chen, J. Ren, G. Guan, M. Wang, H. Peng, "An aligned and laminated nanostructured carbon hybrid cathode for high-performance lithium-sulfur batteries", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, pp. 10539–10544, 2015.
- [24] K. Lee, R. Black, T. Yim, X. Ji, L. Nazar, "Surface-initiated growth of thin oxide coatings for Li-sulfur battery cathodes", *Adv. Energy. Mater.* vol. 2, pp. 1490–1496, 2012.
- [25] D. Li, F. Han, S. Wang, F. Cheng, Q. Sun, W. Li, "High sulfur loading cathodes fabricated using peapodlike, large pore volume mesoporous carbon for lithium-sulfur battery", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, pp. 2208–2213, 2013.
- [26] Y. Chen, S. Lu, X. Wu, J. Liu, "Flexible carbon nanotube-graphene/sulfur composite film: free-standing cathode for high-performance lithium/sulfur batteries", *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, pp. 10288–10294, 2015.
- [27] C. Wang, K. Su, W. Wan, H. Guo, H. Zhou, J. Chen, X. Zhang, Y. Huang, "High sulfur loading
- [6] J. Luo, R.-C. Lee, J.-T. Jin, Y.-T. Weng, C.-C. Fang, N.-L. Wu, "A dual-functional polymer coating on a lithium anode for suppressing dendrite growth and polysulfide shuttling in Li-S batteries", *Chem. Commun.*, vol. 53, pp. 963-966, 2017.
- [7] Z. She, Y. Sun, Q. Zhang, Y. Cui, "Designing high-energy lithium-sulfur batteries", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, PP. 5605-5634, 2016.
- [8] R. Cao, W. Xu, D. Lv, J. Xiao, J.-G. Zhang, "Anodes for rechargeable lithium-sulfur batteries", *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, pp. 1402273, 2015.
- [9] A. Vizintin, M. Patel, B. Genorio, R. Dominko, "Effective separation of lithium anode and sulfur cathode in lithium-sulfur batteries", *ChemElectroChem*, vol. 1, pp. 1040–1045, 2014.
- [10] K. Liu, Y. Lin, J.D. Miller, J. Liu, X. Wang, "Study of sucrose based room temperature solid polymer electrolyte for lithium sulfur battery", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, PP. A447-A452, 2017.
- [11] J. Luo, R. Lee, J. Jin, Y. Weng, C. Fang, N. Wu, "A dual-functional polymer coating on a lithium anode for suppressing dendrite growth and polysulfide shuttling in Li-S batteries", *Chem. Commun.*, vol. 53, pp. 963–966, 2017.
- [12] Z. Deming, et.al., "Vertically Integrated Supply Chain of Batteries, Electric Vehicles, and Charging Infrastructure: A Review of Three Milestone Projects from Theory of Constraints Perspective ", *Journal of Energy Chemistry*, vol. 57, pp. 41-60, 2021.
- [13] R. Cao, W. Xu, D. Lv, J. Xiao, and J. Zhang, "Improved electrochemical performance of biomass-derived nanoporous carbon/sulfur composites cathode for lithium-sulfur batteries by nitrogen doping", *Adv. Energy Mater.* vol. 5, pp. 1402273–1402295, 2015.
- [14] K.A. See, H. Wu, K. Lau, M. Shin, L. Cheng, M. Balasubramanian, K. Gallagher, L. Curtiss, A. Gewirth, "Effect of hydrofluoroether cosolvent addition on Li solvation in acetonitrile-based solvate electrolytes and its influence on S reduction in a Li-S battery", *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, vol. 8, pp. 34360–34371, 2016.
- [15] K. Ssendagire, K. Jungmin, K. Jeongtae, P. Isheunesu, "Water-based dual polymer ceramic-coated composite separator for high-energy-density lithium secondary batteries", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 130, pp. 638-647, 2024.
- [16] Y. Shanshan, et.al., "Comparative study of the electrochemical performances of different polyolefin separators in lithium/sulfur batteries", *Materials Research Bulletin*, vol. 171, pp. 112604, 2024.

- lithium–sulfur batteries”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 8623–8627, 2014.
- [37] C. Milroy, and A. Manthiram, “An Elastic, Conductive, Electroactive Nanocomposite Binder for Flexible Sulfur Cathodes in Lithium-Sulfur Batteries.”, *Adv. Mater.*, vol. 28, pp. 9744–9751, 2016.
- [38] A. Ghosh, R. Manjunatha, R. Kumar, S. Mitra, “A facile bottom-up approach to construct hybrid flexible cathode scaffold for high-performance lithium–sulfur batteries”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, pp. 33775–33785, 2016.
- [39] C. Wang, X. Wang, Y. Yang, A. Kushima, J. Chen, Y. Huang, J. Li, “Slurryless Li₂S/Reduced Graphene Oxide Cathode Paper for High-Performance Lithium Sulfur Battery”, *Nano Lett.*, vol. 15, pp. 1796–1802, 2015.
- [40] J. He, Y. Chen, W. Lv, K. Wen, C. Xu, W. Zhang, W. Qin, W. He, “From Metal–Organic Framework to Li₂S@C–Co–N Nanoporous Architecture: A High-Capacity Cathode for Lithium–Sulfur Batteries”, *ACS Energy Lett.*, vol. 1, pp. 820–826, 2016.
- [41] J. He, Y. Chen, W. Lv, K. Wen, Z. Wang, W. Zhang, Y. Li, W. Qin, W. He, “Employing ZIF-67 architectures into 2D CoTe-based hybrid composites for exceptionally stable supercapacitor electrode with improved capacitive performance”, *ASC Nano*, vol. 10, pp. 8837–8842, 2016.
- [42] Y. Huang, M. Zheng, Z. Lin, B. Zhao, S. Zhang, J. Yang, C. Zhu, H. Zhang, D. Sun, Y. Shi, “Flexible cathodes and multifunctional interlayers based on carbonized bacterial cellulose for high-performance lithium–sulfur batteries”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, pp. 10910–10918, 2015.
- [43] M. Armand, and J. Tarascon, “Building better batteries”. *Nature*, no. 451, pp. 652–657, 2008.
- [44] S. Chen, Y. Xin, Y. Zhou, Y. Ma, H. Zhou, L. Qi, “Self-supported Li₄Ti₅O₁₂ nanosheet arrays for lithium ion batteries with excellent rate capability and ultralong cycle life”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, pp. 1924–1930, 2014.
- [45] R. Khurana, J. Schaefer, L. Archer, G. Coates, “Suppression of lithium dendrite growth using cross-linked polyethylene/poly (ethylene oxide) electrolytes: a new approach for practical lithium-metal polymer batteries”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, pp. 7395–7402, 2014.
- [46] S. Ramesh, and M. Chai, “Conductivity, dielectric behavior and FTIR studies of high molecular weight poly (vinylchloride)–lithium triflate polymer composite wrapped by 3D nitrogen-doped graphene as a cathode material for lithium–sulfur batteries”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 5018–5023, 2014.
- [28] H. Wang, W. Zhang, H. Liu, Z. Guo, “A strategy for configuration of an integrated flexible sulfur cathode for high-performance lithium–sulfur batteries”, *Angew. Chem. Int. Ed.* vol. 55, pp. 3992–3996, 2016.
- [29] L. Sun, W. Kong, Y. Jiang, H. Wu, K. Jiang, J. Wang, S. Fan, “Super-aligned carbon nanotube/graphene hybrid materials as a framework for sulfur cathodes in high performance lithium sulfur batteries”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, pp. 5305–5312, 2015.
- [30] C. Wang, X. Wang, Y. Wang, J. Chen, H. Zhou, Y. Huang, “Macroporous free-standing nano-sulfur/reduced graphene oxide paper as stable cathode for lithium-sulfur battery”, *Nano Energy*, vol. 11, pp. 678–686, 2015.
- [31] X. Song, S. Wang, Y. Bao, G. Liu, W. Sun, L. Ding, H. Liu, H. Wang, “A high strength, free-standing cathode constructed by regulating graphitization and the pore structure in nitrogen-doped carbon nanofibers for flexible lithium–sulfur batteries”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, pp. 6832–6839, 2017.
- [32] Y. Guo, G. Zhao, N. Wu, Y. Zhang, M. Xiang, B. Wang, H. Liu, H. Wu, “Efficient synthesis of graphene nanoscrolls for fabricating sulfur-loaded cathode and flexible hybrid interlayer toward high-performance Li–S batteries”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, pp. 34185–34193, 2016.
- [33] C. Lin, C.J. Niu, X. Xu, K. Li, Z.Y. Cai, Y.L. Zhang, X.P. Wang, L.B. Qu, Y.X. Xu, “A facile synthesis of three dimensional graphene sponge composited with sulfur nanoparticles for flexible Li–S cathodes” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 22146–22153, 2016.
- [34] Z.A. Ghazi, X. He, A.M. Khattak, NA Khan B. Liang, A. Iqbal, J. Wang, H. Sin, L. Li, Z. Tang, “Design and synthesis of novel sandwich-type C@TiO₂@C hollow microspheres as efficient sulfur hosts for advanced lithium–sulfur batteries”, *Adv. Mater.*, vol. 29, pp. 1606817–1606822, 2017.
- [35] Y.B. An, Q.Z. Zhu, L.F. Hu, S.K. Yu, Q. Zhao, B. Xu, “A hollow carbon foam with ultra-high sulfur loading for an integrated cathode of lithium–sulfur batteries”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 15605–15611, 2016.
- [36] J. Song, Z. Yu, T. Xu, S. Chen, H. Sohn, M. Regula, D. Wang, “Flexible freestanding sandwich-structured sulfur cathode with superior performance for

- [58] Y. Lin, X. Wang, J. Liu, J. Miller, "Natural halloysite nano-clay electrolyte for advanced all-solid-state lithium-sulfur batteries", *Nano Energy*, vol. 31, pp. 478–485, 2017.
- [59] S. Choudhury, R. Mangal, A. Agrawal, L. Archer, "Holey graphene oxide as filler to improve electrochemical performance of solid polymer electrolytes", *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 10101–10109, 2015.
- [60] M.B. Berman, and S. Greenbaum, "NMR studies of solvent-free ceramic composite polymer electrolytes—A brief review", *Membranes*, vol. 5, pp. 915–923, 2015.
- [61] X. Ji, S. Evers, R. Black, L. Nazar, "A graphene-like metallic cathode host for long-life and high-loading lithium-sulfur batteries", *Nat. Commun.*, vol. 2, pp. 1–7, 2011.
- [62] Y. Zhao, Y. Zhang, D. Gosselink, T. Doan, M. Sadhu, H. J. Cheang, P. Chen, "Polymer electrolytes for lithium/sulfur batteries", *Membranes*, vol. 2, pp. 553–564, 2012.
- [63] S. Choudhury, T. Saha, K. Naskar, M. Stamm, G. Heinrich, A. Das, "A highly stretchable gel-polymer electrolyte for lithium-sulfur batteries", *Polymer*, vol. 112, pp. 447–456, 2017.
- [64] B. Kurc, and T. Jesionowski, "Modified TiO₂-SiO₂ ceramic filler for a composite gel polymer electrolytes working with LiMn₂O₄", *J. Solid State Electrochem.*, vol. 19, pp. 1427–1435, 2015.
- [65] T. Yu, Y. Liu, H. Li, Y. Sun, S. Guo, H. Zhou, "Ductile inorganic solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries", *Chemical Reviews*, vol. 6, pp. 3595–3662, 2025.
- [66] T. Fang, et. al., "A Review of the Application of Metal-Based Heterostructures in Lithium-Sulfur Batteries", vol. 15, pp. 106–111, 2025.
- [67] Y. Bai, et.al., "Organic-inorganic multi-scale enhanced interfacial engineering of sulfide solid electrolyte in Li-S battery", *Chemical Engineering Journal*, 2020, vol. 396, pp. 125334, 2020.
- [68] S. Park, Y. Lee, D. Kim, "High-performance lithium-ion polymer cells assembled with composite polymer electrolytes based on core-shell structured SiO₂ particles containing poly", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, pp. A3071–A3076, 2015.
- [69] S. Ju, Y. Lee, Y. Sun, D. Kim, "Unique core-shell structured SiO₂ (Li⁺) nanoparticles for high-performance composite polymer electrolytes", *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 395–401, 2013.
- electrolytes", *Mater. Sci. Eng.*, vol. 139, pp. 240–245, 2007.
- [47] S. Ramesh, T. Winie, A. Arof, "Investigation of mechanical properties of polyvinyl chloride–polyethylene oxide (PVC–PEO) based polymer electrolytes for lithium polymer cells", *Eur. Polym. J.*, vol. 43, pp. 1963–1968, 2007.
- [48] J. Tarascon, and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. Nature*, vol. 414, pp. 359–367, 2001.
- [49] Y. Zhang, Y. Zhao, Z. Bakenov, "A novel lithium/sulfur battery based on sulfur/graphene nanosheet composite cathode and gel polymer electrolyte", *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, pp. 137–143, 2014.
- [50] Y. Zhao, Y. Zhang, Z. Bakenov, P. Chen, "Electrochemical performance of lithium gel polymer battery with nanostructured sulfur/carbon composite cathode", *Solid State Ionics*, vol. 234, pp. 40–45, 2013.
- [51] M. Liu, D. Zhou, Y. He, Y. Fu, X. Qin, C. Miao, H. Du, B. Li, Q. Yang, Z. Lin, "Novel gel polymer electrolyte for high-performance lithium-sulfur batteries", *Nano Energy*, vol. 22, pp. 278–289, 2016.
- [52] C. Barchasz, F. Molton, C. Duboc, J. C. Lepretre, S. Patoux, F. Alloin, "Lithium/sulfur cell discharge mechanism: an original approach for intermediate species identification", *Anal. Chem.*, vol. 84, pp. 3973–3980, 2012.
- [53] J. Gao, M. Lowe, Y. Kiya, H. Abruna, "Effects of liquid electrolytes on the charge-discharge performance of rechargeable lithium/sulfur batteries: electrochemical and in-situ X-ray absorption spectroscopic", *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 25132–25137, 2011.
- [54] J. Xu, J. Li, Y. Zhu, K. Zhu, Y. Liu, J. Liu, "A triPEG-boron based electrolyte membrane for wide temperature lithium ion batteries", *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 20343–20348, 2016.
- [55] F. Croce, G. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, "Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries", *Nature*, vol. 394, pp. 456–458, 1998.
- [56] Y. Aihara, G. Appetecchi, B. Scrosati, "A new concept for the formation of homogeneous, poly (ethylene oxide) based, gel-type polymer electrolyte", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, pp. A849–A854, 2002.
- [57] S. Zhang, "A concept for making poly (ethylene oxide) based composite gel polymer electrolyte lithium/sulfur battery", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, pp. A1421–A1424, 2013.

effect of Li-S battery with a graphene oxide coating separator: Performance improvement and mechanism study”, *J. Power Sources*, vol. 342, pp. 929–938, 2017.

[82] S. Abbas, M. Ibrahim, L. Hu, C. Lin, J. Fang, K. Boopathi, P. Wang, L. Li, C. Chu, “Bifunctional separator as a polysulfide mediator for highly stable Li-S batteries”, *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, pp. 9661–9669, 2016.

[83] Y. Cui, and Y. Fu, “Polysulfide transport through separators measured by a linear voltage sweep method”, *J. Power Sources*, vol. 286, pp. 557–560, 2015.

[84]. Y. Xiaoping, Q. Guoqing, L. Xunliang, D. Christopher, “Enhanced hydrophobic interaction between fish (*Cyprinus carpio* L.) scale gelatin and curcumin: Mechanism study”, *Journal of Energy Storage*, vol. 121, pp. 112480, 2024.

[85]. Z. Li, J. Yang, M. Chhowalla, “Stabilising graphite anode with quasi-solid-state electrolyte for long-life lithium-sulfur batteries”, *MRS Energy & Sustainability*, 2025.

[86] L. Kong, X. Chen, B.Q. Li, H.J. Peng, J.Q. Huang, J. Xie, Q. Zhang, “A bifunctional perovskite promoter for polysulfide regulation toward stable lithium-sulfur batteries”, *Adv. Mater.* vol. 30, pp. 1705219, 2018.

[87] Y. Chen, S.H. Choi, D.W. Su, X.C. Gao, G.X. Wang, “Self-standing sulfur cathodes enabled by 3D hierarchically porous titanium monoxide-graphene composite film for high-performance lithium-sulfur batteries”, *Nano Energy*, vol. 47, pp. 331, 2018.

[88] M. Li, Y.N. Zhang, X.L. Wang, W. Ahn, G.P. Jiang, K. Feng, G. Lui, Z.W. Chen, “Gas pickering emulsion templated hollow carbon for high rate performance lithium sulfur batteries”, *Adv. Funct. Mater.* vol. 26, pp. 8408, 2016.

[89] X.W. Wang, T. Gao, F.D. Han, Z.H. Ma, Z. Zhang, J. Li, C.S. Wang, “Stabilizing high sulfur loading Li-S batteries by chemisorption of polysulfide on three-dimensional current collector”, *Nano Energy*, vol. 30, pp. 700, 2016.

[90] H. Pan, Z.B. Cheng, Z.B. Xiao, X.J. Li, R.H. Wang, “The fusion of imidazolium-based ionic polymer and carbon nanotubes: one type of new heteroatom-doped carbon precursors for high-performance lithium-sulfur”, *Adv. Funct. Mater.* vol. 27, pp. 1703936, 2017.

[91] Z.C. Xiao, D.B. Kong, Q. Song, S.K. Zhou, Y.B. Zhang, A. Badshah, J.X. Liang, L.J. Zhi, “A facile Schiff base chemical approach: towards molecular-scale engineering of NC interface for high performance

[70] L. Jin, H. Wu, M. Morbidelli, “Synthesis of Water-Based Dispersions of Polymer/TiO₂ Hybrid Nanospheres”, *Nanomaterials*, vol. 5, pp. 1454–1468, 2015.

[71] M. Chaimberg, and Y. Cohen, “Note on the silylation of inorganic oxide supports”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 134, pp. 576–579, 1990.

[72] M. Iijima, M. Kobayakawa, H. Kamiya, “Tuning the stability of TiO₂ nanoparticles in various solvents by mixed silane alkoxides”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 337, pp. 61–65, 2009.

[73] M. Patel, R. Demir-Cakan, M. Morcrette, J. Tarascon, M. Gaberscek, R. Dominko, “Li-S battery analyzed by UV/Vis in operando mode”, *ChemSusChem*, vol. 6, pp. 1177–1181, 2013.

[74] N. Deng, W. Kang, Y. Liu, J. Ju, D. Wu, L. Li, B. Hassan, B. Cheng, “A review on separators for lithium-sulfur battery: progress and prospects”, *J. Power Sources*, vol. 331, pp. 132–155, 2016.

[75] L. Yang, G. Li, X. Jiang, T. Zhang, H. Lin, J. Lee, “Crystallography, packing mode, and aggregation state of chlorinated isomers for efficient organic solar cells”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, pp. 2506–12512, 2017.

[76] X. Zhou, Q. Liao, T. Bai, J. Yang, “Nitrogen-doped microporous carbon from polyaspartic acid bonding separator for high performance lithium-sulfur batteries”, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 791, pp. 167–174, 2017.

[77] P. Zuo, J. Hua, M. He, H. Zhang, Z. Qian, Y. Ma, C. Du, X. Cheng, Y. Gao, G. Yin, “Facilitating the redox reaction of polysulfides by an electrocatalytic layer-modified separator for lithium-sulfur batteries”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, pp. 10936–10945, 2017.

[78] Y. Lu, S. Gu, J. Guo, K. Rui, C. Chen, S. Zhang, J. Jin, J. Yang, Z. Wen, “Sulfonic groups originated dual-functional interlayer for high performance lithium-sulfur battery”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, pp. 14878–14888, 2017.

[79] C. Oh, N. Yoon, J. Choi, Y. Choi, S. Ahn, J. Lee, “Enhanced Li-S battery performance based on solution-impregnation-assisted sulfur mesoporous carbon cathodes and a carbon-coated separator”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, pp. 5750–5760, 2017.

[80] G. Zhou, L. Li, D. Wang, X. Shan, S. Pei, F. Li, H. Cheng, “TiN as a simple and efficient polysulfide immobilizer for lithium-sulfur batteries”, *Adv. Mater.* vol. 27, pp. 641–647, 2015.

[81] Y. Jiang, F. Chen, Y. Gao, Y. Wang, S. Wang, Q. Gao, Z. Jiao, B. Zhao, Z. Chen, “Inhibiting the shuttle

- [102] J. Wang, J. Wan, D. Wang, "Hollow multishelled structures for promising applications: understanding the structure–performance correlation", *Acc. Chem. Res.*, vol. 52, pp. 2169, 2016.
- [103] E. Salhabi, J. Zhao, J. Wang, M. Yang, B. Wang, D. Wang, "Hollow Multi-Shelled Structural $\text{TiO}_2\text{-x}$ with Multiple Spatial Confinement for Long-Life Lithium–Sulfur Batteries", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 58, pp. 9078, 2019.
- [104] D. Mao, J. Wan, J. Wang, D. Wang, "Sequential templating approach: a groundbreaking strategy to create hollow multishelled structures", *Adv. Mater.*, vol. 31, pp. 1802874, 2018.
- [105] J. Wang, Y. Cui, D. Wang, "Design of hollow nanostructures for energy storage, conversion and production", *Adv. Mater.*, vol. 31, pp. 1801993, 2018.
- [106] Y. Liu, G. Li, Z. Chen, X. Peng, "A binder-free electrode architecture design for lithium–sulfur batteries: a review", *Nanoscale*, vol. 5, pp. 9775, 2017.
- [107] L. Zhu, H.J. Peng, J. Liang, J.Q. Huang, C.-M. Chen, X. Guo, W. Zhu, P. Li, Q. Zhang, "Interconnected carbon nanotube/graphene nanosphere scaffolds as free-standing paper electrode for high-rate and ultra-stable lithium–sulfur batteries", *Nano Energy*, vol. 11, pp. 746, 2015.
- [108] S.Z. Huang, L.L. Zhang, J.Y. Wang, J.L. Zhu, P.K. Shen, "High sulfur loading and shuttle inhibition of advanced sulfur cathode enabled by graphene network skin and N, P, F-doped mesoporous carbon interfaces for ultra-stable lithium sulfur battery", *Nano Res.*, vol. 11, pp. 1731, 2018.
- [109] Y. Yang, X. Song, X.J. Li, Z.Y. Chen, C. Zhou, Q.F. Zhou, Y. Chen, "Recent progress in biomimetic additive manufacturing technology: from materials to functional structures", *Adv. Mater.*, vol. 30, pp. 1706539, 2018.
- [110] W.L. Wu, J. Pu, J. Wang, Z.H. Shen, H.Y. Tang, Z.T. Deng, X.Y. Tao, F. Pan, H.G. Zhang, "Efficient $\text{Ni}_2\text{Co}_4\text{P}_3$ Nanowires Catalysts Enhance Ultrahigh-Loading Lithium–Sulfur Conversion in a Microreactor-Like Battery", *Adv. Energy Mater.*, vol. 21, pp. 1702373, 2018.
- [111] G. Ai, Y.L. Dai, W.F. Mao, H. Zhao, Y.B. Fu, X.Y. Song, Y.F. En, V. Battaglia, V. Srinivasan, G. Liu, "Biomimetic ant-nest electrode structures for high sulfur ratio lithium–sulfur batteries", *Nano Letters*, vol. 16, pp. 5365, 2016.
- [112] X.Y. Tao, J.T. Zhang, Y. Xia, H. Huang, J. Du, H. Xiao, W.K. Zhang, Y.P. Gan, "A review of anion-regulated multi-anion transition metal compounds for lithium-sulfur batteries", *Nano Energy*, vol. 46, pp. 365, 2018.
- [92] L.C. Yin, J. Liang, G.M. Zhou, F. Li, R. Saito, H.M. Cheng, "Understanding the interactions between lithium polysulfides and N-doped graphene using density functional theory calculations", *Nano Energy*, vol. 25, pp. 203, 2016.
- [93] M.W. Xiang, H. Wu, H. Liu, J. Huang, Y.F. Zheng, L. Yang, P. Jing, Y. Zhang, S.X. Dou, H.K. Liu, "A flexible 3D multifunctional MgO -decorated carbon foam@ CNTs hybrid as self-supported cathode for high-performance lithium-sulfur batteries", *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, pp. 1702573, 2017.
- [94] E. Cha, M.D. Patel, J. Park, J. Hwang, V. Prasad, K. Cho, W. Choi, "2D MoS_2 as an efficient protective layer for lithium metal anodes in high-performance Li–S batteries", *Nat. Nanotechnol.*, vol. 13, pp. 337, 2018.
- [95] X.Q. Zhang, B. He, W.C. Li, A.H. Lu, "Characterization of Sulfur/Graphitized Mesocarbon Microbeads Composite Cathodes for Li-S Batteries", *Nano Res.* vol. 11, pp. 1238, 2018.
- [96] G.X. Li, Q.Q. Huang, X. He, Y. Gao, D.W. Wang, S.H. Kim, D.H. Wang, "Gradient nano-recipes to guide lithium deposition in a tunable reservoir for anode-free batteries", *ACS Nano*, vol. 12, pp. 1500, 2018.
- [97] G. Li, X.L. Wang, M.H. Seo, M. Li, L. Ma, Y.F. Yuan, T.P. Wu, A.P. Yu, S. Wang, J. Lu, Z.W. Chen, "Chemisorption of polysulfides through redox reactions with organic molecules for lithium–sulfur batteries", *Nat. Commun.*, vol. 9, pp. 705, 2018.
- [98] H.W. Du, X.C. Gui, R.L. Yang, Z.Q. Lin, B.H. Liang, W.J. Chen, Y.J. Zheng, H. Zhu, "In situ sulfur loading in graphene-like nano-cell by template-free method for Li–S batteries", *J. Chen, Nanoscale*, vol. 10, pp. 3877, 2018.
- [99] J.Y. Wang, J.W. Wan, N.L. Yang, Q. Li, D. Wang, "Hollow multishell structures exercise temporal–spatial ordering and dynamic smart behaviour", *Nat. Rev. Chem.*, vol. 4, pp. 159, 2020.
- [100] C. Wang, J.Y. Wang, W.P. Hu, D. Wang, "Controllable Synthesis of Hollow Multishell Structured Co_3O_4 with Improved Rate Performance and Cyclic Stability for Supercapacitors", *Chem. Res. Chinese U.* vol. 36, pp. 68, 2020.
- [101] X. Huang, J.Y. Tang, B. Luo, R. Knibbe, T. Lin, H. Hu, M. Rana, Y. Hu, X. Zhu, Q. Gu, D. Wang, L. Wang, "Sandwich-Like Ultrathin TiS_2 Nanosheets Confined within N, S Codoped Porous Carbon as an Effective Polysulfide Promoter in Lithium-Sulfur Batteries", *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, pp. 1901872, 2019.

[114] J.L. Wang, Z. Meng, W.T. Yang, "Advances and prospects of gC₃N₄ in lithium-sulfur batteries", *ACS Appl. Mater. Inter.*, vol. 11, pp. 819, 2019.

[115] H.L. Wu, Y. Li, R. Ren, D.W. Rao, Q.J. Zheng, L. Zhou, D.M. Lin, "CNT-assembled dodecahedra core@nickel hydroxide nanosheet shell enabled sulfur cathode for high-performance lithium-sulfur batteries", *Nano Energy*, vol. 55, pp. 82, 2019.

oxygen evolution electrocatalysis", *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 2283, 2014.

[113] D. Su, M. Cortie, G. Wang, "Fabrication of N-doped graphene-carbon nanotube hybrids from Prussian blue for lithium-sulfur batteries", *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, pp. 1602014, 2017.

Comprehensive understanding of flexible Li-S battery technology for high-performance energy storage

¹Zeynab Kiamehr, ²Mojtaba Shafiee, ^{2, 3}Babak Shokri

^{1*} Department of Physics, Tafresh University, Tafresh, Iran

² Laser and Plasma Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

³ Department of Physics, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Article details

Received: 2025/03/13

Accepted: 2025/08/21

Published: 2025/09/13

ISSN: 2588-493x

eISSN: 2588-4821

Correspondence email:

z.kiamehr@tafreshu.ac.ir



Abstract

At the dawn of the 21st century, in the face of a persistent energy crisis and escalating environmental pollution, renewable energies and advanced energy storage technologies have garnered significant global attention. Among the various energy storage systems, lithium-sulfur (Li-S) batteries have emerged as one of the most promising candidates for the next generation of rechargeable batteries, owing to their exceptionally high theoretical energy density and low material cost. However, both cathode and anode materials in Li-S batteries present substantial challenges for practical applications. In cathode materials, the “shuttle effect” and the loss of active material due to significant volume expansion during charge and discharge cycles are the primary culprits for capacity degradation. Concurrently, in anode materials, the uncontrolled growth of lithium dendrites frequently leads to internal short circuits and, consequently, severe thermal runaway incidents. This study provides a comprehensive review of flexible Li-S batteries, highlighting various mitigation techniques proposed to overcome these adverse electrochemical performance issues in energy storage systems. Each challenge is discussed with a diverse range of suggested solutions. Specifically, our analysis is conducted by examining the cathode, anode, separator, and electrolyte components individually. Furthermore, to enhance understanding of the fundamental chemistry and failure mechanisms inherent in flexible Li-S batteries, we review important characterization techniques employed in these systems. We also comprehensively survey the latest research advancements in this field, introducing the advantages of each performance modification method to accelerate the development and practical application of flexible Li-S batteries. Finally, by comparing the results obtained, we identify optimal techniques and discuss the future prospects of this technology. It is our hope that the insights presented herein will serve as a crucial resource for the design of the next generation of flexible Li-S batteries.

Keywords: Li-S batteries, energy storage mechanism, cycle stability, performance improvement.