

Polymer Electrolytes for Lithium Batteries: A Review on Types, Characteristics and Challenges

Elham Aram*

Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Golestan University,
P.O. Box 49188-88369, Gorgan, Iran

Received: 30 July 2023, accepted: 18 November 2023

ABSTRACT

Today, the economic growth of countries depends on the supply of energy resources. In most countries, these resources include coal, oil, natural gas, and nuclear energy. However, the use of these resources faces various challenges, including the depletion of fossil fuel resources, environmental pollution and an escalating price. In order to reduce global reliance on finite natural resources and environmentally destructive fuels, many efforts have been made to replace them with renewable resources, such as solar energy, water, wind, and etc. Batteries are one of the most potential technologies for this purpose. Lithium batteries have become increasingly important energy storage systems in our daily lives, which play a significant role in electronics and electric vehicles. However, their practical applications are plagued by the safety issues from liquid electrolytes, especially when the batteries are exposed to mechanical, thermal, or electrical abuse conditions. Polymer electrolytes are being proposed as an alternative liquid electrolyte for building safer lithium batteries. In this review article, polymer electrolytes are divided into two large categories of solid polymer electrolytes and gel polymer electrolytes. The characteristics and properties of solid polymer electrolytes and gel polymer electrolytes are presented at the first. Then, the recent progress of common polymers, namely, poly(ethylene oxide), poly(methyl methacrylate), polyacrylonitrile, poly(vinylidene difluoride) and poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymer, biopolymers (cellulose, polyurethane, polycaprolactone), polycarbonate and polysiloxanes as polymer host of polymer electrolytes will be discussed. Finally, we will discuss remaining challenges and future perspectives of the polymer electrolytes for high-performance lithium batteries. We hope that this paper can provide useful information for the development of new polymer electrolytes with excellent properties for use in lithium batteries.

Keywords:

polymer,
lithium battery,
gel polymer electrolyte,
solid polymer electrolyte,
ionic conductivity

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: e.aram@gu.ac.ir

Please cite this article using:

Aram E., Polymer Electrolytes for Lithium Batteries: A Review on Types, Characteristics and Challenges, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 365-391, 2023.

الکترولیت‌های پلیمری در باتری‌های لیتیومی: مروری بر انواع، مشخصه‌ها و چالش‌ها

الهام آرام*

گرگان، دانشگاه گلستان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر،

صندوق پستی ۸۸۳۶۹-۴۹۱۸۸

دریافت: ۱۴۰۲/۵/۸، پذیرش: ۱۴۰۲/۸/۲۷

چکیده

امروزه رشد اقتصادی کشورها به تأمین منابع انرژی وابسته است. در بیشتر کشورها این منابع شامل زغال‌سنگ، نفت، گاز طبیعی و نیز انرژی هسته‌ای است. با وجود این، استفاده از این منابع با چالش‌های مختلفی از قبیل پایان‌پذیری، آلودگی و هزینه زیاد روبه‌روست. به‌منظور کاهش اتکای جهانی به منابع طبیعی پایان‌پذیر و سوخت‌های مخرب محیط‌زیست، تلاش‌های فراوانی در جایگزینی آن‌ها با منابع تجدیدپذیر از قبیل انرژی خورشیدی، آب و باد انجام شده است. لازمه استفاده از سامانه‌های تجدیدپذیر در تأمین انرژی، ذخیره‌سازی و امکان استفاده تمام اوقات از آن‌هاست. بدین منظور، باتری‌ها به‌عنوان یکی از فناوری‌های کاربردی جزو دستگاه‌های ذخیره انرژی مهم در زندگی روزانه ما هستند که نقش مهمی در ابزارهای الکتریکی و الکترونیکی دارند. با وجود این، کاربردهای عملی آن‌ها با مسائل ایمنی ناشی از الکترولیت مایع مواجه است، به‌ویژه زمانی که باتری‌ها در معرض شرایط سخت مکانیکی، گرمایی یا الکتریکی قرار می‌گیرند. الکترولیت‌های پلیمری به‌عنوان جایگزین الکترولیت مایع برای ساخت باتری‌های لیتیوم ایمن پیشنهاد می‌شوند. در این مقاله، الکترولیت‌های پلیمری به دوگروه بزرگ الکترولیت پلیمری جامد و ژلی دسته‌بندی می‌شوند. ابتدا، خواص و مشخصه‌های الکترولیت‌های پلیمری جامد و ژلی بحث می‌شود. سپس، پیشرفت‌های اخیر پلیمرهای رایج از قبیل پلی(اتیلن اکسید)، پلی(متیل متاکریلات)، پلی‌آکریلونیتریل، پلی(وینیلیدن دی‌فلوئورید) و کوپلیمر پلی(وینیلیدن فلئورید-هگزا فلئوروپروپیلن)، زیست‌پلیمرها (سلولوز، پلی‌یورتان و پلی‌کاپرولاکتون)، پلی‌کربنات و پلی‌سیلوکسان‌ها به‌عنوان پلیمر میزبان الکترولیت‌های پلیمری در باتری لیتیوم بحث می‌شوند. در نهایت، چالش‌ها و چشم‌اندازهای آتی الکترولیت‌های پلیمری برای باتری‌های لیتیومی بیان می‌شود. امید می‌رود، این مقاله بتواند اطلاعات مفیدی را برای توسعه الکترولیت‌های پلیمری جدید با خواص عالی به‌منظور کاربرد در باتری لیتیومی فراهم کند.

واژه‌های کلیدی

پلیمر،
باتری لیتیومی،
الکترولیت ژل پلیمری،
الکترولیت جامد پلیمری،
رسانندگی یونی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

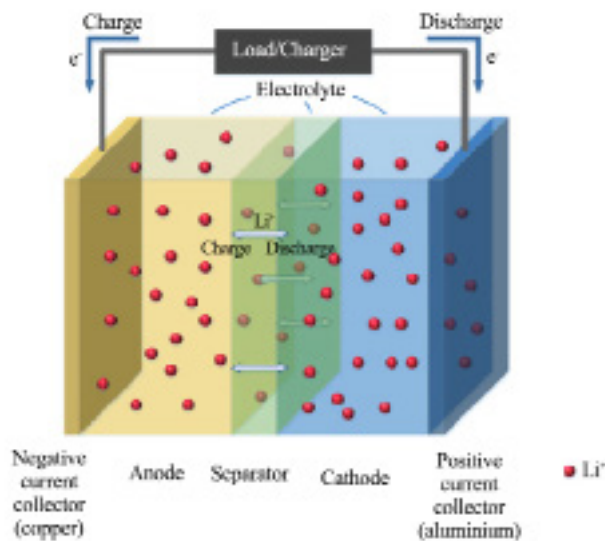
e.aram@gu.ac.ir

فهرست مطالب

| | |
|--|-----|
| ۱- مقدمه..... | ۳۶۷ |
| ۲- باتری‌های لیتیوم-یون..... | ۳۶۸ |
| ۱-۲ الکتروود آند..... | ۳۶۹ |
| ۲-۲ الکتروود کاتد..... | ۳۶۹ |
| ۳-۲ الکتروولیت..... | ۳۷۰ |
| ۱-۳-۲ الکتروولیت مایع..... | ۳۷۰ |
| ۲-۳-۲ الکتروولیت جامد..... | ۳۷۱ |
| ۴-۲ جداکننده..... | ۳۷۱ |
| ۵-۲ جمع‌کننده..... | ۳۷۱ |
| ۳- الکتروولیت‌های پلیمری..... | ۳۷۱ |
| ۱-۳ الکتروولیت پلیمری جامد..... | ۳۷۲ |
| ۲-۳ الکتروولیت ژل پلیمری..... | ۳۷۲ |
| ۳-۳ الکتروولیت پلیمری کامپوزیتی..... | ۳۷۳ |
| ۴- مشخصه‌های الکتروولیت پلیمری..... | ۳۷۳ |
| ۱-۴ پایداری ابعادی و مکانیکی..... | ۳۷۴ |
| ۲-۴ پایداری شیمیایی و گرمایی..... | ۳۷۴ |
| ۳-۴ رسانندگی یونی..... | ۳۷۴ |
| ۴-۴ عدد انتقال یون..... | ۳۷۴ |
| ۵-۴ پایداری الکتروشیمیایی..... | ۳۷۴ |
| ۵- پلیمرهای استفاده‌شده به‌عنوان الکتروولیت در باتری‌ها..... | ۳۷۴ |
| ۱-۵ پلی(اتیلن اکسید)..... | ۳۷۴ |
| ۲-۵ پلی(متیل متاکریلات)..... | ۳۷۶ |
| ۳-۵ پلی‌آکریلو نیتریل..... | ۳۷۷ |
| ۴-۵ پلی(وینیلیدن دی‌فلوئورید) و کوپلیمر آن..... | ۳۷۷ |
| ۵-۵ زیست پلیمرها..... | ۳۷۸ |
| ۶-۵ سایر پلیمرها..... | ۳۷۹ |
| ۶- چالش‌ها در الکتروولیت‌های پلیمری..... | ۳۸۴ |
| ۷- نتیجه‌گیری..... | ۳۸۴ |
| ۸- مراجع..... | ۳۸۵ |

۱- مقدمه

افزایش روزافزون تقاضای جهانی برای انرژی از یک سو و هشدارهای ناشی از کاهش سوخت‌های فسیلی و انرژی‌های تجدیدناپذیر از سوی دیگر، نیاز به منابع انرژی سبز و تجدیدپذیر مانند انرژی خورشیدی، انرژی باد و انرژی گرمایی زمین را افزایش داده است. همچنین آلودگی‌های ناشی از افزایش مقدار گاز CO₂ در جو موجب شده است، تلاش‌های فناورانه برای جایگزین کردن وسایل نقلیه هیبریدی و الکتریکی به‌جای خودروهای متداول انجام



شکل ۱- طرح‌واره‌ای از سازوکار عملکرد باتری لیتیم-یون.

Fig. 1. Schematic of the working mechanism of a Li-ion battery.

از مدار خارجی باتری عبور می‌کند که جریان الکتریکی قابل استفاده تولید می‌کنند. حرکت یون‌های لیتیم بین الکترودهای آند و کاتد باتری فرایند پُرشدن و تخلیه باتری‌های لیتیم-یون را کنترل می‌کند. در فرایند پُرشدن باتری، لیتیم فلزی موجود در ساختار الکترودها به یون لیتیم تبدیل می‌شود و یون‌های لیتیم از قطب مثبت به قطب منفی حرکت می‌کنند. چنین فرایندهایی که در کل پُرشدن باتری را باعث می‌شوند، نیازمند صرف انرژی الکتریکی هستند. در فرایند تخلیه، عکس واکنش‌های نام‌برده انجام شده و انرژی الکتریکی ذخیره‌شده آزاد می‌شود [۱۰]. سرعت فرایند پُرشدن و تخلیه باتری‌های لیتیم-یون به عوامل مختلفی از جمله نوع الکترولیت استفاده‌شده، اندازه و نحوه چیدمان الکترودها و دمای باتری بستگی دارد. الکترولیت به‌عنوان جزء اصلی باتری نقش مهمی در بهبود کارایی فرایند پُرشدن و تخلیه باتری ایفا می‌کند. الکترولیت با رسانندگی زیاد، انتقال لیتیم را آسان می‌کند و اجازه می‌دهد، کاتیون لیتیم به‌سرعت به سطح آند برسد. افزون بر این، حل‌زدایی مؤثر الکترولیت مانع از تجمع کاتیون‌ها در سطح مشترک می‌شود و واکنش‌های جانبی را کاهش می‌دهد [۱۱]. همچنین، سطح تماس بزرگ‌تر الکترودها-الکترولیت به افزایش سرعت فرایند پُر و تخلیه باتری‌ها منجر می‌شود و مسیر نفوذ را برای انتقال یون لیتیم کوتاه می‌کند. بنابراین، بهینه‌سازی الکترولیت می‌تواند سبب بهبود عملکرد پُرشدن و تخلیه باتری شود. افزون بر فرایند پُرشدن و تخلیه، ظرفیت از مشخصه‌های مهم دیگر باتری است که کاربرد عملی آن را محدود می‌کند. به‌طور کلی، ظرفیت باتری به‌عنوان مقدار کل

الکترولیت به‌همراه مطالعات اخیر بررسی شوند. در نهایت، چالش‌ها و چشم‌اندازها برای توسعه آینده الکترولیت پلیمری باتری‌های لیتیم کارآمد پیشنهاد شوند. با توجه به تعداد اندک مقالات مروری در این زمینه، مقاله حاضر می‌تواند اطلاعات مفیدی از بررسی‌های اخیر درباره اجزای باتری‌های لیتیومی به‌ویژه الکترولیت‌های پلیمری در اختیار قرار دهد. بنابراین، نوآوری پژوهش حاضر ارائه مجموعه‌ای از مفاهیم و بررسی‌های اخیر درباره اجزای باتری لیتیم-یون به‌ویژه انواع مختلف الکترولیت‌هاست. این پژوهش می‌تواند درک کامل و ارزیابی خوبی از پیشرفته‌ترین سامانه‌های الکترولیت پلیمری نیز در اختیار قرار دهد تا بتوان کاربرد عملی این فناوری را گسترش داد.

۲- باتری‌های لیتیم-یون

به‌طور کلی باتری وسیله‌ای متشکل از یک یا چند پیل ولتایی است که انرژی شیمیایی ذخیره‌شده را در اثر واکنش‌های شیمیایی اکسایش و کاهش به‌طور مستقیم به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. هر پیل ولتایی از دو الکترودها تشکیل شده است که بین آن‌ها با الکترولیت پُر می‌شود. الکترولیت محلولی رسانا دارای یون‌هاست. معمولاً ترکیبات الکتروفعال درون الکترولیت حل می‌شوند که می‌توانند با الکترودها واکنش شیمیایی دهند و انرژی شیمیایی را با انتقال بار در سطح مشترک الکترودها-الکترولیت به انرژی الکتریکی تبدیل کنند. عنصر لیتیم با کمترین چگالی، بیشترین پتانسیل الکتروشیمیایی، پایداری مکانیکی خوب و واکنش‌پذیری اندک، می‌تواند به‌عنوان آند با مناسب‌ترین ولتاژ برای باتری مطرح باشد [۷]. طی دهه ۱۹۷۰ پژوهش‌های بسیاری در زمینه توسعه و پیشرفت باتری‌های لیتیومی انجام شد که از اولین باتری‌هایی که در این زمینه تجاری شدند، می‌توان به Li/MoS_2 و Li/TiS_2 اشاره کرد که در ولتاژهایی نزدیک به ۲V عمل می‌کنند. شرکت Sony اولین باتری لیتیم-یون متشکل از C/LiCoO_2 را در ۱۹۹۱ میلادی به بازار عرضه کرد که دارای ولتاژ عملکردی ۳/۲V بوده است. در سال‌های اخیر، باتری‌های لیتیم-یون به‌دلیل افزایش چگالی انرژی وزنی یا حجمی در مقایسه با سایر باتری‌ها مانند نیکل-کادمیم، نیکل-هیدرید یا سرب و اسید توجه ویژه‌ای را جلب کرده‌اند [۸]. شکل ۱ نحوه عملکرد باتری لیتیم-یون را نشان می‌دهد [۹]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر باتری برای ذخیره انرژی شامل یک جفت الکترودها (الکترودها مثبت و منفی)، یک الکترولیت رسانا (مایع یا جامد)، جداکننده و جمع‌کننده جریان است. در یک باتری، یون‌ها از راه الکترولیت حرکت می‌کنند و الکترون‌ها

باتری کاهش می‌یابد. افزون بر این، مطالعات نشان داده است، لیتیوم تیتانات می‌تواند جایگزین کارآمدی برای گرافیت باشد، زیرا تغییر ساختاری ندارد و به‌طور ذاتی یک آند ایمن است. اما به دلیل ساختار بلوری یکتا و سد انرژی نسبتاً بزرگ آن ($2-3 \text{ eV}$)، سبب ایجاد محدودیت‌هایی از قبیل کم بودن ظرفیت و رسانندگی یونی و الکتریکی کمتر نسبت به گرافیت می‌شود. به‌طور کلی، کارایی باتری‌های لیتیومی به ظرفیت باتری، مقدار کارایی و پایداری مواد الکتروود بستگی دارد. به‌منظور بهبود کارایی باتری لیتیومی، بهبود در مواد آند اهمیت بیشتری در مقایسه با مواد کاتد دارد. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، از مواد مختلفی به‌عنوان آند در باتری‌های لیتیومی استفاده می‌شود. با وجود این، انتشار محدود لیتیوم در الکتروودها و مقاومت زیاد انتقال بار در سرعت‌های پرشدن-تخلیه زیاد، سبب کارایی محدود می‌شوند [۱۴]. به‌طور کلی بهبود کارایی به‌کمک بهینه‌سازی واکنش الکتروشیمیایی است که به کاهش مقاومت زیاد انتقال بار منجر می‌شود. از این‌رو، کارایی عملکرد آند می‌تواند با روش‌های مختلفی مانند اکسایش، طراحی نانوساختار با سطح زیاد و نفوذ بهتر لیتیوم، ایجاد نانوپوشش برای جلوگیری از واکنش‌های ناخواسته، ترکیب ساختارها با مواد رسانا برای بهبود رسانندگی الکتریکی آند بهبود یابد [۱۵، ۱۶]. مطالعات نشان داد، اختلاط پودرهای فلزی با مواد آند سبب بهبود حلال‌زدایی کاتیون لیتیوم و افزایش رسانندگی داخلی الکتروود می‌شود که این موضوع به بهبود کارایی کمک فراوانی خواهد کرد. افزون بر این، پوشش‌دهی مواد آند با لایه‌های فلزی مانند قلع و مس سبب کاهش شایان توجه در مقاومت انتقال بار و افزایش رسانندگی لیتیوم می‌شود [۱۷، ۱۸]. استفاده از آلیاژهای فلزات واسطه نیز به‌عنوان آند می‌تواند آثار مثبتی بر کارایی باتری‌های لیتیومی داشته باشد [۱۹].

۲-۲ الکتروود کاتد

کاتد، الکتروود مثبت است که به‌عنوان منبع یون‌های لیتیوم و تعیین‌کننده ولتاژ و ظرفیت باتری‌هاست. موادی که به‌عنوان کاتد در باتری لیتیومی استفاده می‌شوند، شامل اکسیدهای لایه‌ای مانند لیتیوم-کبالت اکسید، اولیوین‌ها (olivines) مانند لیتیوم-آهن فسفات و مخلوط اکسیدی تک‌فلزی همراه با لیتیوم مانند لیتیوم-منگنز اکسید است. اکسیدهای لایه‌ای، اولین کاتدهای استفاده‌شده در این گونه باتری‌ها به‌شمار می‌آیند. در این نوع کاتد، تنها نیمی از لیتیوم ذخیره‌شده در ماده خارج می‌شود. پژوهش‌های زیادی به‌منظور افزایش مقدار لیتیوم خارج‌شده از کاتد و نیز افزایش ولتاژ و چرخه عمر در حال انجام است [۲۰، ۲۱]. در میان مواد اشاره‌شده، اولیوین‌ها کاتدهای بهتری نسبت به دیگر ساختارها هستند، زیرا چرخه عمر آن‌ها بیشتر بوده و

الکترولیت تولیدشده در اثر واکنش‌های الکتروشیمیایی در باتری تعریف می‌شود که به عامل‌های مختلفی مانند تعداد و مساحت سطح صفحه‌ها، ولتاژ تخلیه، سرعت تخلیه، دما، وزن مخصوص الکترولیت، مقدار الکترولیت و نیز طراحی جداکننده بستگی دارد. مطالعات نشان داد، اگر فرایند تخلیه باتری کمتر از $1/8 \text{ V}$ باشد، ظرفیت باتری کاهش می‌یابد. افزون بر این با افزایش مقدار تخلیه، عملکرد شیمیایی ضعیف می‌شود و در نتیجه ظرفیت کاهش می‌یابد. همان‌طور که اشاره شد، یکی از عامل‌های مهم و مؤثر بر ظرفیت باتری، الکترولیت‌ها هستند. مقادیر بسیار کم الکترولیت سبب کاهش ظرفیت و طول عمر باتری شده و مقادیر بسیار زیاد آن سبب کاهش چگالی انرژی می‌شود. افزون بر این، افزایش وزن مخصوص الکترولیت سبب افزایش ظرفیت باتری‌های لیتیومی می‌شود [۱۲]. در ادامه اجزای مختلف باتری‌های لیتیوم-یون معرفی می‌شود.

۲-۱ الکتروود آند

آند الکتروودی است که اجازه عبور جریان الکتریکی از یک مدار خارجی را می‌دهد. هنگامی که باتری پُر می‌شود، آند یون‌های لیتیوم را ذخیره می‌کند و هنگام تخلیه باتری، لیتیوم‌های موجود در آن به سمت دیگر باتری حرکت می‌کنند. یکی از موادی که می‌توان از آن به‌عنوان آند در باتری لیتیوم استفاده کرد، فلز لیتیوم است. لیتیوم فلزی با کمترین چگالی، بیشترین پتانسیل الکتروشیمیایی و بزرگ‌ترین نسبت انرژی به وزن است. بنابراین، از لحاظ نظری ایده‌آل‌ترین فلز برای ساخت باتری است. با وجود این، مشکلاتی از قبیل تشکیل دارینه و آتش‌سوزی، استفاده از این آند را در صنعت با مشکل روبه‌رو کرده است. بر اساس مطالعات، ساختارهای کربنی مانند گرافیت به دلیل قابلیت چرخه‌پذیری عالی، قیمت ارزان، پایداری مکانیکی و شیمیایی، انتخاب مناسبی در بسیاری از آندهای باتری‌های لیتیوم-یون تجاری هستند. رسانندگی الکتریکی زیاد گرافیت در درون لایه‌ها و رسانندگی کم آن در بین لایه‌ها سبب شده است که لیتیوم بتواند به‌راحتی در بین لایه‌های آن قرار گیرد و واکنش تبادل الکترونی انجام دهد [۱۳]. با وجود این، گرافیت معایبی نیز دارد که می‌توان به ظرفیت کم و تولید محصول جانبی ناخواسته از واکنش‌های برگشت‌ناپذیر الکترولیت با آند گرافیتی اشاره کرد. این محدودیت‌ها سبب شده است تا پژوهشگران درباره سایر موادی که قابلیت برگشت‌پذیری یون لیتیوم را دارند، مطالعات فراوانی انجام دهند. سیلیکون یکی دیگر از آندهای باتری لیتیوم-یون است که ظرفیت بسیار زیادی را در اختیار قرار می‌دهد، اما به دلیل تغییر حجم شدید هنگام پُرشدن و تخلیه‌شدن، این آند دچار شکستگی می‌شود و پس از مدت زمان کوتاهی ظرفیت

در نگاه اجمالی، باتری لیتیوم-یون از دو الکتروود (مثبت و منفی) و الکترولیت تشکیل شده است که بسته به نوع باتری هر یک از اجزا ساختار ویژه‌ای دارند. به‌طور کلی، الکترولیت قلب یک باتری است که به‌عنوان مسیر انتقال یون عمل کرده و در عملکرد آن نقش اساسی را ایفا می‌کند. الکترولیت نیز مانند دیگر اجزای باتری‌های لیتیوم-یون سیر تکاملی خود را با سرعت نسبتاً زیادی طی کرده و پیشرفت‌های زیادی داشته است. در باتری‌های لیتیومی اولیه از الکترولیت‌های مایع استفاده می‌شد و طی سال‌های زیادی پژوهش‌های گسترده‌ای برای بهبود و رفع مشکلات آن‌ها انجام شده است تا اینکه نسل جدید الکترولیت‌ها ساخته شدند که شامل پلیمرهای جامد و ژلی بودند [۳۶-۳۱]. به‌طور کلی ظرفیت پیل، محدوده دمای کار، مسائل ایمنی و چرخه‌پذیری باتری‌های لیتیوم به‌طور شایان توجهی تحت تأثیر الکترولیت انتخابی است. الکترولیت‌ها را می‌توان با توجه به حالت فیزیکی، به الکترولیت‌های مایع و جامد دسته‌بندی کرد که در ادامه درباره انواع این الکترولیت‌ها توضیح داده می‌شود.

۲-۱ الکترولیت مایع

الکترولیت در باتری وظیفه تسهیل انتقال یون‌ها بین دو الکتروود و تکمیل مدار و نیز تأمین جدایش فیزیکی به‌منظور جلوگیری از اتصال کوتاه در مدار را دارد. اکثر باتری‌های لیتیوم-یون تجاری از الکترولیت‌های مایع استفاده می‌کنند که از حل شدن نمک لیتیوم مانند لیتیوم هگزاfluوروفسفات (LiPF_6)، لیتیوم هگزاfluوروآرسنات منویدرات (LiAsF_6)، لیتیوم پرکلرات (LiClO_4)، لیتیوم تتراfluوربورات (LiBF_4) و لیتیوم تری‌فلات (lithium triflate)، LiCF_3SO_3 ، در مخلوطی از کربنات‌های آلی مانند اتیلن کربنات، پروپیلن کربنات یا دی‌اتیل کربنات تشکیل شده است [۳۷]. این الکترولیت‌ها با رسانندگی یونی زیاد می‌توانند محیطی را برای انتقال یون‌های لیتیوم مهیا کنند، در حالی که مانع عبور الکترون‌ها شوند. در حقیقت، این الکترولیت‌ها با عبورندادن الکترون‌ها، آن‌ها را مجبور می‌کنند که از مدار خارجی به سمت دیگر باتری حرکت کنند تا انتقال انرژی انجام شود. یکی از نکات مهم در ساخت الکترولیت مایع این است که باید از الکترولیت‌های غیرآبی استفاده شود، زیرا لیتیوم به‌شدت با آب واکنش داده و سبب کاهش کارایی باتری می‌شود. مطالعات نشان داده است، از مهم‌ترین معایب الکترولیت‌های مایع، استحکام مکانیکی ضعیف و نشت آن‌هاست که این موضوع طراحی باتری‌ها را محدود می‌کند و اشتعال‌پذیری آن‌ها را افزایش می‌دهد [۳۸]. به‌همین دلیل استفاده از الکترولیت‌های جامد مانند الکترولیت‌های پلیمری توجه زیادی را جلب کرده است.

ایمنی استفاده از آن‌ها بیشتر است. دسته دیگری از مواد که می‌توانند نامزد استفاده به‌عنوان الکتروود مثبت باتری‌های لیتیوم-یون باشند، نانولوله‌ها و نانوسیم‌ها با اندازه‌های مختلف هستند. نانولوله وانادیم اکسید (V_2O_5) و نانوسیم‌هایی که در بین ساختار لایه‌ای خود پذیرنده لیتیوم هستند، از این دسته‌اند [۲۷-۲۲]. موادی که در ساختار کاتد به‌کار می‌روند، باید قابلیت پذیرش و آزادسازی برگشت‌پذیر لیتیوم را داشته باشند. بنابراین، نفوذ یون لیتیوم در کاتد نقش مهمی دارد. عملکرد الکتروود کاتد باتری لیتیومی، در فرایند تخلیه با متداول‌ترین مواد استفاده‌شده، یعنی اکسید فلزات واسطه بدین صورت است که با ورود لیتیوم به داخل ساختار کاتد، فلز واسطه موجود در ساختار به‌وسیله الکترون‌های آزادشده در آند، که با خروج لیتیوم به مدار بیرونی جریان یافته‌اند، کاهیده می‌شود. سرعت رهایش و ورود یون لیتیوم و نیز سرعت انتقال یون لیتیوم در الکترولیت، سرعت جریان کل باتری را تعیین می‌کند. بنابراین عملکرد الکتروود کاتد به نوع ساختار ماده فعال کاتد و نیز خواص ذاتی الکتروشیمیایی آن و شکل‌شناسی ذرات بستگی دارد [۲۸]. افزون بر این، دوپه‌کردن مواد کاتدی با فلزاتی مانند زیرکونیم، آلومینیم، تیتانیم و منیزیم می‌تواند سبب بهبود عملکرد کاتد و در نتیجه باتری شود. افزودنی‌ها از راه کاهش واکنش با الکترولیت یا به‌کمک تشکیل محصول مفیدی که طی واکنش با الکترولیت به‌دست آمده است، می‌توانند عملکرد باتری را بهبود بخشند. برخی از افزودنی‌ها با پایداری ساختارهای بلوری سبب بهبود کارایی می‌شوند [۲۹]. این نکته حائز اهمیت است که افزودن مواد دوپه‌کننده می‌تواند بر ریزساختار و شکل‌شناسی کاتد اثرگذار باشد. به‌طوری که سبب بلورینگی بیشتر شود و در نتیجه بازده عملکردی بهبود یابد. عامل مؤثر دیگر بر کارایی باتری به ضخامت کاتد مربوط است. افزایش ضخامت کاتد سبب کاهش سرعت و چرخه عمر سلول‌های لیتیوم-یون می‌شود. اگرچه چگالی کاتد رفتار مشابهی مانند ضخامت کاتد بر بازده باتری دارد، اما اثر آن به اندازه ضخامت نخواهد بود [۳۰]. با وجود این، پیشنهاد می‌شود، در انتخاب مواد کاتدی به چگالی و ضخامت الکتروود توجه شود. با توجه به مطالب مطرح‌شده می‌توان گفت، طراحی الکتروودها که مقدار و سرعت ذخیره‌سازی لیتیوم را تعیین می‌کند، به‌طور مستقیم بر ظرفیت، چگالی توان و چگالی انرژی باتری اثرگذار است.

۲-۳ الکترولیت

باتری‌های لیتیوم-یون به‌دلیل داشتن ساختار بسیار پیشرفته دارای اجزا با پیچیدگی ویژه‌ای هستند که بررسی دقیق هر یک از این اجزا برای درک نحوه عملکرد و بهبود خواص آن‌ها ضروری است.

۲-۳-۲ الکترولیت جامد

الکترولیت‌های جامد شامل الکترولیت جامد معدنی (مانند سرامیک‌های رسانا و شیشه) و پلیمری هستند. در این میان، الکترولیت‌های پلیمری جایگاه ویژه‌ای در زمینه باتری‌های لیتیوم-یون، پیل‌های سوختی و سلول‌های خورشیدی پیدا کرده‌اند [۳۹-۴۴]. الکترولیت‌های پلیمری برتری‌های متعددی نسبت به الکترولیت‌های مایع و جامد معدنی دارند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به بهبود مقاومت در برابر تغییرات حجم الکترودها طی فرایند پُرشدن و تخلیه، بهبود مسایل ایمنی، انعطاف‌پذیری و فرایندپذیری عالی اشاره کرد. بنابراین، تهیه و معرفی الکترولیتی با عملکرد مناسب در این نوع باتری شایان توجه خواهد بود. بر این اساس، در بخش‌های بعدی الکترولیت‌های پلیمری با جزئیات بیشتری بررسی می‌شوند.

۲-۴ جداکننده

یکی از اجزای مهم در باتری‌های لیتیوم، جداکننده‌ها هستند که در اکثر سامانه‌های الکتروشیمیایی با الکترولیت مایع، مانند پیل‌های سوختی، خازن‌ها و انواع باتری‌ها استفاده می‌شوند. جداکننده در باتری لیتیوم با الکترولیت مایع، مانع از تماس فیزیکی مستقیم بین کاتد و آند و مانع از اتصال کوتاه بین دو الکتروده می‌شود. افزون بر این، جداکننده اجازه می‌دهد تا یون‌های لیتیوم موجود در الکترولیت از آن عبور کنند. بنابراین جداکننده‌ها باید عایق الکتریکی و رسانای یون باشند. همچنین مواد به‌کاررفته در ساخت آن‌ها باید به‌گونه‌ای باشد که از نظر شیمیایی پایدار و بی‌اثر در مقابل الکترولیت و الکترودها باشند [۴۵]. جداکننده‌های باتری معمولاً از غشای میکرومتخلخل پلیمری یا سرامیکی ساخته می‌شوند [۴۶]. غشاهای سرامیکی پایداری گرمایی زیادی دارند، در حالی که خواص مکانیکی ضعیفی نشان می‌دهند که این موضوع سبب محدود شدن کاربرد آن‌ها در باتری‌های تجاری می‌شود. مطالعات نشان داده است، غشای پلیمری در مقایسه با غشای سرامیکی تورم بیشتر و در نتیجه رسانندگی یونی بهتری دارد [۴۷]. از این رو، جداکننده‌ها بر پایه مواد پلیمری به‌ویژه پلی‌اولفینی‌ها میکرومتخلخل به‌طور عمده در ساخت باتری‌های لیتیوم تجاری با الکترولیت مایع استفاده می‌شوند. همچنین، مطالعات نشان داده است، در سامانه‌های الکتروشیمیایی با الکترولیت‌های پلیمری، الکترولیت افزون بر مهیاکردن محیطی برای انتقال یون، نقش جداکننده را نیز ایفا می‌کند.

۲-۵ جمع‌کننده

جمع‌کننده‌های جریان، اجزایی هستند که جریان الکتریکی تولیدشده در الکترودها را جمع‌آوری کرده و به مدارهای خارجی انتقال می‌دهند. موادی که برای ساخت جمع‌کننده جریان استفاده می‌شوند، باید طی

فرایند پُرشدن و تخلیه از نظر الکتروشیمیایی در برابر محیط‌های اکسند و کاهنده پایدار بوده و رسانندگی الکتریکی زیادی داشته باشند. از آنجا که الکترودهای تجاری در باتری‌های لیتیومی با روش قالب‌ریزی روی جمع‌کننده جریان ساخته می‌شوند، جمع‌کننده جریان به‌عنوان تکیه‌گاه مکانیکی برای الکترودها به‌شمار می‌آید. بنابراین، مواد به‌کاررفته در ساخت جمع‌کننده‌های جریان باید به‌گونه‌ای باشند که استحکام مکانیکی خوبی داشته باشند. فویل‌های فلزی به‌دلیل رسانندگی زیاد در انتقال الکترون از الکترودها به مدار بیرونی باتری‌ها استفاده می‌شوند. جمع‌کننده‌های جریان تجاری معمولاً برای آند از جنس فویل مس و برای کاتد از جنس فویل آلومینیم است (شکل ۱). همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، یکی از مهم‌ترین اجزای باتری‌های لیتیومی، الکترولیت است که در این میان، با توجه به برتری‌ها و ضعف‌های هر دسته از انواع الکترولیت‌های معرفی شده، الکترولیت‌های پلیمری با ترکیب مزایای مواد مختلف تمرکز اصلی پژوهش‌ها در سال‌های اخیر هستند. همچنین، کاربرد الکترولیت‌های پلیمری با توجه به برتری‌های آن‌ها در سامانه‌های الکتروشیمیایی مانند باتری‌های لیتیومی به‌طور گسترده توسعه یافته است. بنابراین، در پژوهش حاضر این نوع الکترولیت‌ها با جزئیات بیشتری معرفی می‌شوند.

۳- الکترولیت‌های پلیمری

الکترولیت‌های پلیمری دسته‌ای از الکترولیت‌ها بر پایه ماتریس‌های پلیمری و نمک‌های لیتیومی هستند که در دهه ۱۹۷۰ میلادی معرفی و شناخته شده‌اند [۴۸]. این الکترولیت‌ها از اختلاط الکترولیت مایع و پلیمرها به‌دست می‌آیند (شکل ۲) [۴۹-۵۲]. این مواد کاربردهای گسترده‌ای در ابزارهای ذخیره/تبدیل انرژی با رسانندگی یونی زیاد و پایداری و ایمنی بهبودیافته در مقایسه با الکترولیت‌های مایع پیدا کرده‌اند [۵۳-۵۶]. تصویری از عملکرد الکترولیت‌های پلیمری در باتری لیتیومی در شکل ۳ نشان داده شده است [۵۷]. الکترولیت‌های پلیمری به سه گروه الکترولیت پلیمری جامد، الکترولیت ژل پلیمری و الکترولیت پلیمری کامپوزیتی دسته‌بندی می‌شوند که در ادامه درباره انواع این الکترولیت‌ها توضیح داده می‌شود.

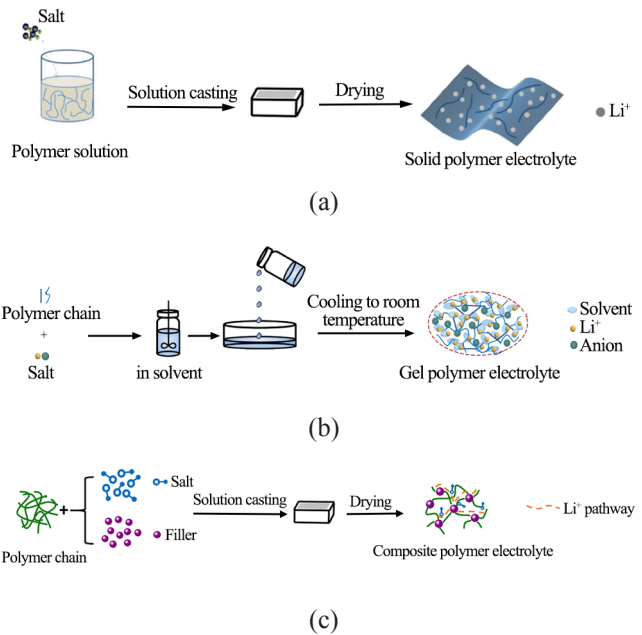
۳-۱ الکترولیت پلیمری جامد

الکترولیت پلیمری جامد از ماتریس پلیمری با گروه‌های دهنده الکترون و نمک‌های لیتیوم به‌عنوان حل‌شونده بدون افزایش حلال‌های

برتری الکترولیت‌های پلیمری جامد می‌توان به انعطاف‌پذیری، بهبود ایمنی و آسانی ساخت اشاره کرد. از آنجا که الکترولیت پلیمری جامد باید به‌عنوان غشا و الکترولیت در باتری‌ها عمل کند، باید از رسانندگی یونی زیاد و استحکام مکانیکی عالی در شرایط محیطی برای کاربردهای الکتروشیمیایی برخوردار باشد. ایجاد تماس مناسب بین الکترولیت و الکترودها و مقاومت بین‌سطحی اندک، عامل بسیار مهمی است که در عملکرد باتری مؤثر است. خاصیت چسبندگی پلیمر به سطح الکترودها از برتری‌های الکترولیت پلیمری جامد در مقایسه با الکترولیت‌های سرامیکی است. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، الکترولیت به‌عنوان محیطی برای انتقال یون است که در الکترولیت‌های پلیمری جامد انتقال یون تنها در نواحی بی‌شکل و به‌کمک تحرک زنجیر پلیمری رخ می‌دهد. در واقع، کاتیون لیتیم با گروه‌های قطبی موجود روی زنجیر پلیمری، برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی برقرار می‌کند و کمپلکس تشکیل می‌دهد. این برهم‌کنش‌های میان کاتیون لیتیم و پلیمر و پرش کاتیون‌ها در بین گروه‌های قطبی خود زنجیر یا زنجیرهای دیگر است که حرکت کاتیون‌ها را تنظیم و ممکن می‌سازد. بنابراین، آرایش‌های منطقه‌ای زنجیر پلیمر و حرکت بخش‌های آن عاملی اساسی در انتقال یون در الکترولیت پلیمری جامد است [۳۸]. تلاش‌های گسترده‌ای که تاکنون در راستای تجاری‌سازی باتری‌های لیتیومی بر پایه الکترولیت پلیمری جامد انجام شده با شکست مواجه شده که این موضوع به‌دلیل انتقال یون ضعیف در این باتری‌هاست. بنابراین، راهکارهای مختلفی مانند اصلاح سطحی پلیمرها، توسعه نمک‌های لیتیم جدید یا واردکردن نانوذرات مختلف به‌منظور بهبود رسانندگی یونی باید انجام شود.

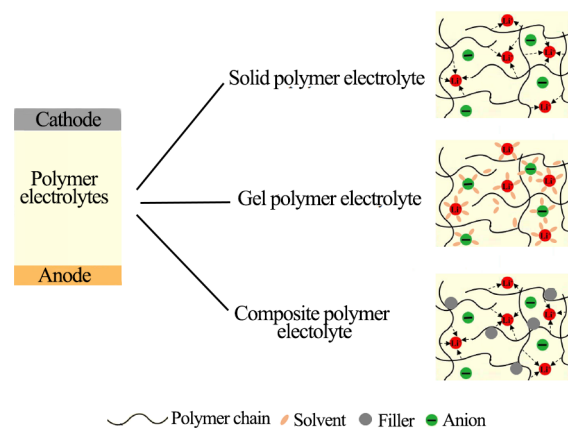
۲-۳ الکترولیت ژل پلیمری

الکترولیت‌های ژل پلیمری دسته‌ای از الکترولیت‌های پلیمری هستند که از ماتریس پلیمری، حلال‌های مایع مانند نرم‌کننده‌ها و نمک لیتیم تشکیل شده‌اند. در این الکترولیت‌ها، نرم‌کننده‌ها شامل کربنات‌ها مانند پروپیلن کربنات، اتیلن کربنات، دی‌متیل کربنات و دی‌اتیل کربنات و اترها مانند تترااتیلن گلیکول دی‌متیل اتر، ۱،۲-دی‌اکزالان و دی‌متوکسی متان است. در الکترولیت‌های ژلی، انتقال یون‌های لیتیم به‌طور عمده در نرم‌کننده‌های مایع دارای نمک‌های لیتیم محلول انجام می‌شود، در حالی که ماتریس‌های پلیمری استحکام مکانیکی را تأمین می‌کنند و آن‌ها را در حالت نیمه‌جامد نگه می‌دارند. بنابراین، خطرهای ایمنی ناشی از نشت اجزای مایع را به‌حداقل می‌رساند. وجود نرم‌کننده‌ها در الکترولیت‌های پلیمری سبب کاهش گرانروی ذاتی و در نتیجه آسانی تحرک یون‌های لیتیم شده که این موضوع به



شکل ۲- طرح‌واره‌ای از تهیه الکترولیت‌های پلیمری [۴۹،۵۰].
Fig. 2. Schematic of preparation of polymer electrolyte (reprinted with permission from Refs. 49 and 50. Copyright 2021 and 2022 American Chemical Society).

مایع به‌عنوان نرم‌کننده ساخته شده است که با روش‌های قالب‌ریزی حلال، قالب‌گیری داغ و اکستروژن تهیه می‌شوند [۵۸]. از مهم‌ترین



شکل ۳- طرح‌واره‌ای از عملکرد الکترولیت‌ها بر پایه الکترولیت پلیمری جامد، ژلی و کامپوزیتی در باتری لیتیم-یون [۵۷].
Fig. 3. Schematic of electrolytes based on solid, gel and composite polymer electrolyte in the Li-ion battery. (reprinted with permission from Ref. 57. Copyright 2020 American Chemical Society).

بخشند [۶۵-۶۲]. انواع مختلفی از پرکننده‌ها در این الکترولیت‌ها به کار می‌روند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به پرکننده‌های معدنی اشاره کرد که خود به دو دسته پرکننده فعال و پرکننده غیرفعال تقسیم می‌شوند [۶۶]. میکرو یا نانوذرات غیرفعال شامل پرکننده‌های سرامیکی بی‌اثر (آلومینیم اکسید، سیلسیم دی‌اکسید، تیتانیم دی‌اکسید، زیرکونیوم دی‌اکسید و منیزیم اکسید)، پرکننده‌های سرامیکی رسانای یون اکسیژن مانند ایتیریم اکسید دوپه‌شده با زیرکونیوم اکسید و پرکننده‌های سرامیکی فروالکترونیک مانند باریوم تیتانات، سرب تیتانات، لیتیم نیوبات و خاک رس هستند. این پرکننده‌ها می‌توانند انتقال یون لیتیم در پلیمرها را به‌طور غیرمستقیم مانند عمل کردن به‌عنوان روان‌کننده، کاهش بلورینگی پلیمر و افزایش حجم آزاد تحت تأثیر قرار دهند. دسته دیگر از پرکننده‌های معدنی شامل پرکننده‌های فعال هستند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به لیتیم آلومینات، لیتیم نیتريد و لیتیم دی‌نیتروزن تری‌اکسید اشاره کرد. این پرکننده‌ها می‌توانند به‌طور مستقیم در انتقال یون شرکت کنند که این موضوع با افزایش غلظت یون لیتیم آزاد، جذب آنیون یا حتی به‌عنوان منبع لیتیم انجام می‌شود [۶۷]. به‌طور کلی پرکننده‌های سرامیکی با دو روش سبب بهبود شایان توجه در رسانایی الکترولیت‌های پلیمری در محدوده دمایی گسترده می‌شوند [۶۸] در روش اول، پرکننده‌ها به‌عنوان مراکز اتصال عرضی برای بخش‌های پلیمری و آنیون‌ها عمل می‌کنند تا بلورش دوباره زنجیرهای پلیمری را کاهش دهند. این موضوع تغییرات ساختاری در زنجیرهای پلیمری و نیز مسیرهای رسانایی کاتیون لیتیم در سطح پرکننده را افزایش می‌دهد. در روش دوم، پرکننده‌ها به‌عنوان مراکز برهم‌کنش اسید-باز لوئیس با گونه‌های یونی الکترولیت‌ها سبب کاهش جفت‌شدن یونی آنیون‌ها با کاتیون لیتیم می‌شوند که این موضوع تفکیک نمک را با تشکیل کمپلکس یون-سرامیک آسان می‌کند. افزون بر پرکننده‌های سرامیکی، مواد دیگری مانند سلولوز و ترکیبات کربنی به‌منظور بهبود استحکام مکانیکی در الکترولیت‌های پلیمری به‌کار گرفته می‌شوند [۶۷].

۴- مشخصه‌های الکترولیت پلیمری

الکترولیت‌های پلیمری در باتری‌های لیتیومی نقش دوگانه‌ای را به‌عنوان جداکننده و نیز الکترولیت ایفا می‌کنند. از دیدگاه عملی، این الکترولیت‌ها باید مشخصاتی داشته باشند تا بتوانند باتری‌هایی با کارایی زیاد تولید کنند [۶۹]:

۴-۱ پایداری ابعادی و مکانیکی

الکترولیت‌های پلیمری باید از موادی تهیه شوند که از نظر ساختاری

بهبود رسانندگی یونی در مقایسه با الکترولیت پلیمری جامد منجر می‌شود. روش‌های تهیه الکترولیت‌های ژل‌های پلیمری را می‌توان به دو دسته کلی فیزیکی و شیمیایی دسته‌بندی کرد. در روش‌های فیزیکی، الکترولیت‌های ژل پلیمری با انحلال زنجیرهای پلیمری در حلال‌های آلی و مخلوط کردن آن‌ها با سایر مواد افزودنی و سپس تبخیر حلال‌های آلی تشکیل می‌شوند. غشاهای پلیمری خشک به‌دست‌آمده با محلول‌های الکترولیت مایع دارای نمک‌های لیتیم و نرم‌کننده‌ها برای ساخت الکترولیت ژلی متورم می‌شوند. به‌طور ویژه، روش‌های فیزیکی شامل روش‌های قالب‌ریزی محلول، جابه‌جایی فاز و الکتروریسی است [۶۱-۵۹]. اگرچه استفاده از حلال یا نرم‌کننده در الکترولیت‌های پلیمری تا حد زیادی به بهبود رسانندگی یونی در مقایسه با الکترولیت پلیمری جامد کمک می‌کند، اما پایداری الکتروشیمیایی کم و پایداری گرمایی ضعیف از معایب این نوع الکترولیت به‌شمار می‌آید. به‌طور کلی، در الکترولیت‌های ژل پلیمری تهیه‌شده با روش‌های فیزیکی، اتصال عرضی زنجیرهای پلیمری از برهم‌کنش‌های فیزیکی بین درشت‌مولکول‌ها شکل می‌گیرد. این نوع الکترولیت پایداری گرمایی ضعیفی دارد. به‌منظور بهبود پایداری گرمایی، تشکیل الکترولیت‌های ژل پلیمری دارای اتصال‌های عرضی شیمیایی توسعه یافته است. عوامل تشکیل‌دهنده اتصال‌های عرضی می‌توانند با گروه‌های قطبی ماتریس‌های پلیمری پیوند شیمیایی برقرار کنند و ژل‌های شیمیایی را تشکیل دهند. الکترولیت‌های ژل شیمیایی با روش سنتز درجا تولید می‌شوند. بدین صورت که اتصال‌دهنده‌های آغازگر و مونومرها در الکترولیتی مایع با نسبت خاصی حل می‌شوند تا محلول پیش‌ساز تشکیل دهند. سپس، پلیمرشدن مونومرها برای تشکیل شبکه‌های پلیمری با اتصال‌های عرضی شیمیایی آغاز می‌شود و الکترولیت مایع به‌طور یکنواخت در حفره‌های این شبکه پلیمری توزیع شده تا الکترولیت ژل شیمیایی تشکیل شود. الکترولیت‌های تشکیل‌شده با این روش، پایداری گرمایی عالی را بدون نشت حلال در دمای زیاد یا پیرش بلندمدت نشان می‌دهند [۵۸]. به‌طور کلی، از ویژگی‌های باتری‌های لیتیومی دارای الکترولیت‌های پلیمری می‌توان به چگالی انرژی زیاد، کم‌بودن سرعت تخلیه خودبه‌خود و نبود اثر حافظه اشاره کرد.

۳-۳ الکترولیت پلیمری کامپوزیتی

الکترولیت‌های کامپوزیتی دسته‌ای از الکترولیت‌های پلیمری هستند که از افزودن پرکننده‌ها به ماتریس‌های پلیمری به‌دست می‌آیند. این الکترولیت‌ها با ترکیب کردن مزایای دو یا چند جزء می‌توانند رسانندگی یونی، پایداری الکتروشیمیایی و نیز استحکام مکانیکی را بهبود

در کاتد و پتانسیل کاهشی کمتر از فلز لیتیوم در آند باشد. از آنجا که باتری‌های لیتیومی در محدوده پتانسیل ۰ تا ۴/۵ V فعالیت می‌کنند، الکترولیت‌های پلیمری باید پتانسیل الکتروشیمیایی در محدوده ۰-۴/۵ V داشته باشند [۷۵،۷۶].

افزون بر موارد اشاره شده، الکترولیت‌های پلیمری باید ارزان، ایمن و در دسترس برای کاربردهای الکتروشیمیایی در مقیاس بزرگ باشند. با توجه به اینکه خواص الکترولیت تعیین‌کننده عملکرد و بازده باتری است، بنابراین خواص آن باید به‌گونه‌ای تنظیم شود که ایمنی، هزینه و عملکرد را بهینه کند. طراحی باتری‌های لیتیومی با الکترولیت‌های پلیمری دارای مشخصات نام‌برده و ساخته شده از موادی با قیمت مناسب، پیچیده و دشوار است. بدین منظور، در ادامه پژوهش‌ها و مطالعاتی انجام شده درباره مواد پلیمری مختلف به‌عنوان الکترولیت مرور می‌شوند.

۵- پلیمرهای استفاده شده به‌عنوان الکترولیت در باتری‌ها

استفاده از پلیمرها در باتری‌های لیتیومی تحول بزرگی را در راستای بهبود بازده باتری‌های قابل پرشدن ایجاد کرده است. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، از انواع مختلفی از پلیمرها به‌عنوان الکترولیت در باتری‌های لیتیومی استفاده می‌شود که در ادامه رایج‌ترین آن‌ها توضیح داده می‌شوند.

۵-۱ پلی (اتیلن اکسید)

پلی (اتیلن اکسید) PEO، گرمانرمی قطبی با دمای ذوب حدود 65°C (بسته به وزن مولکولی) بوده و به‌دلیل ساختار منظم دارای بلورینگی زیاد حدود ۸۰٪ است. دمای گذار شیشه‌ای این پلیمر کم و حدود 53°C بوده و با پلیمرهای مختلف امتزاج‌پذیر است. PEO از واکنش اتیلن اکسید با آب یا اتیلن گلیکول یا اولیگومرهای اتیلن گلیکول و در مجاورت کاتالیزگرهای اسیدی یا قلیایی به‌دست می‌آید که در وزن‌های مولکولی مختلف از ۳۰۰ g/mol تا ۱۰۰۰۰۰۰۰ g/mol به‌طور تجاری در دسترس است. این پلیمر در حلال‌های آبی و آلی بسیار محلول است که این موضوع فرایندپذیری آن را آسان می‌کند [۷۷-۷۹]. PEO کاربردهای زیادی را در صنایع مختلف از قبیل آرایشی، دارویی، هیدروژل‌های شبکه‌ای شده و نیز به‌عنوان الکترولیت در باتری‌های لیتیومی یا سلول‌های خورشیدی پیدا کرده است [۳۹]. در ۱۹۷۳ میلادی، Wright برای اولین بار رسانندگی یونی را در کمپلکس‌های نمک فلزات قلیایی (لیتیم) با PEO کشف کرد [۸۰].

پس از قرارگیری در باتری‌های لیتیومی از پایداری ابعادی خوبی برخوردار باشند. الکترولیت‌های پلیمری با خواص مکانیکی عالی (استحکام مکانیکی بیش از ۱/۵ MPa) می‌توانند مانع از رشد دارینه‌ای لیتیم شوند و فرایندپذیری باتری را آسان کنند [۷۰].

۴-۲ پایداری شیمیایی و گرمایی

از آنجا که الکترولیت‌ها در بین کاتد و آند قرار می‌گیرند باید پایداری شیمیایی زیادی داشته باشند. به‌طوری که هیچ واکنش شیمیایی نامطلوبی هنگام تماس با الکترودها رخ ندهد. الکترولیت‌های پلیمری باید پایداری گرمایی خوبی (بیش از 60°C) داشته باشند تا بتوانند عملکرد باتری‌ها را در شرایط عملیاتی دمای زیاد تضمین کنند [۷۰].

۴-۳ رسانندگی یونی

یکی از مهم‌ترین خواص برای بررسی سرعت و سازوکار انتقال یون لیتیم در ماتریس پلیمری، رسانندگی یونی است. یک الکترولیت پلیمری باید انتقال یون لیتیم را آسان کند و از تخلیه خودبه‌خود کاتد یا آند جلوگیری کند. بنابراین، الکترولیت پلیمری باید خواص رسانندگی یونی و عایق الکتریکی خوبی نشان دهد. رسانندگی یونی الکترولیت‌های پلیمری بر اساس رفتار الکتروشیمیایی و مقاومت داخلی در فرایندهای ذخیره و تخلیه باتری تعیین می‌شود. الکترولیت ایده‌آل باید دارای رسانندگی یونی 10^{-3} S/cm یا بیشتر باشد تا عملکرد باتری‌ها را بهبود بخشد [۷۱].

۴-۴ عدد انتقال کاتیون

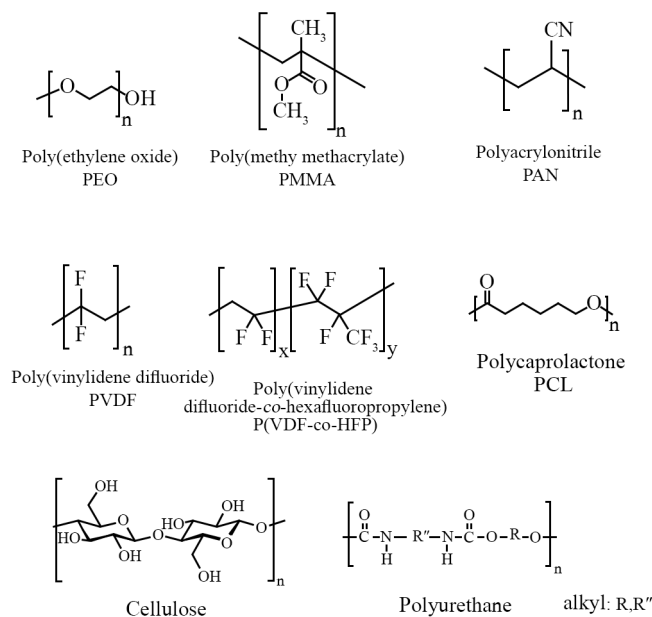
نسبت یون‌های کاتیون متحرک به سایر یون‌های متحرک، عدد انتقال لیتیم نامیده می‌شود. این عدد انتقال برای هر نوع الکترولیت ایده‌آلی باید حدود ۱ باشد تا باتری‌ها عملکرد خوبی را نشان دهند. اما، بسیاری از الکترولیت‌های مایع و پلیمری دارای عدد انتقال کمتر از ۰/۵ هستند. یون‌های مثبت و منفی مختلفی در الکترولیت وجود دارد که به‌طور هم‌زمان در محیط الکترولیت حرکت می‌کنند. نفوذ و تحرک زیاد یون‌ها سبب کاهش غلظت پدیده قطبش الکترولیت طی مراحل پُرشدن-تخلیه و در نتیجه افزایش توان تخلیه می‌شود [۷۲-۷۴].

۴-۵ پایداری الکتروشیمیایی

پایداری الکتروشیمیایی الکترولیت‌های پلیمری، قابلیت عملیاتی باتری‌های لیتیومی را طی فرایند پُرشدن و تخلیه تعیین می‌کند. اجزای تشکیل‌دهنده الکترولیت‌های پلیمری باید در مقابل الکترودها بی‌اثر باشند، بدین معنا که پتانسیل اکسایشی باید بیشتر از پتانسیل یون لیتیم

اهمیت بسزایی دارد. قابلیت حلال‌پوشی زیاد PEO ممکن است، به دلیل وجود فضای بهینه بین اتم‌های اکسیژن در ساختار PEO برای برقراری پیوند با کاتیون لیتیم و نیز انعطاف‌پذیری ساختار پلیمر باشد که امکان ایجاد کمپلکس پایدار را فراهم می‌سازد. از این‌رو، تلاش‌های پژوهشی گسترده‌ای درباره PEO به‌عنوان پلیمر میزبان در الکترولیت‌های باتری لیتیومی انجام شده است. Balo و همکاران [۸۲] توانستند الکترولیت‌های ژل پلیمری بر پایه PEO، مایعات یونی و لیتیم بیس (تری‌فلوئورو متیل سولفونیل)ایمید با رسانندگی یونی $2/0.8 \times 10^{-4}$ S/cm و پنجره الکتروشیمیایی زیاد $4/8$ V تهیه کنند. پژوهشگران بیان کردند، گرانروی کم، ثابت دی‌الکتریک زیاد و وجود مایعات یونی و PEO رسانندگی یونی الکترولیت بهبود یافته است. در پژوهش دیگری، Li و همکاران [۸۳] الکترولیت‌های پلیمری جامد بر پایه PEO و کوپلیمر ۴،۲-تولون دی‌ایزوسیانات-پلی (اتیلن گلیکول) تهیه کردند. نتایج نشان داد، بیشترین رسانندگی یونی $0/17$ mS/cm در ۲۰٪ وزنی از کوپلیمر به دست آمد. همچنین این الکترولیت‌ها پایداری گرمایی را تا 300°C نشان دادند. Ai و همکاران [۸۴] الکترولیت‌های پلیمری جامد بر پایه PEO-کتیوسان در مجاورت نمک لیتیم بیس (تری‌فلوئورومتان سولفونیل)ایمید را برای باتری‌های لیتیومی تهیه و ارزیابی کردند. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، با افزایش درصد وزنی PEO رسانندگی یونی افزایش می‌یابد. بهبود رسانندگی یونی به دلیل افزایش بخش‌های بی‌نظم الکترولیت پلیمری یا کاهش دمای گذار شیشه‌ای است. در این میان، الکترولیت‌های تهیه‌شده با ۳۳٪ وزنی از PEO، رسانندگی یونی زیادی حدود $6/8 \times 10^{-4}$ S/cm، عدد انتقال یون لیتیم زیاد (۰/۷۴) و امپدانس بین‌سطحی کم نشان دادند. آن‌ها بیان کردند، باتری‌های لیتیومی ساخته‌شده با این نوع الکترولیت ظرفیت کاتدی 120 mAh/g برای ۱۳۰ چرخه و انعطاف‌پذیری خوبی را نشان دادند.

در مطالعه‌ای پژوهشگران الکترولیت‌های ژل پلیمری نانولیفی بر پایه PEO/پلی(وینیلیدن دی‌فلوئورید)(PVDF) و نمک لیتیم هگزاfluوروفسفات را در مجاورت حلال‌های اتیلن کربنات، پروپیلن کربنات و دی‌متیل کربنات با روش الکتروریسی برای باتری‌های لیتیومی تهیه کردند [۸۵]. PVDF پایداری مکانیکی و PEO خاصیت الکتروشیمیایی مطلوب الکترولیت را تأمین می‌کند. نتایج نشان داد، بیشترین رسانندگی یونی ($4/8 \times 10^{-3}$ S/cm) در نسبت وزنی ۵:۱ از PEO-PVDF با پایداری الکتروشیمیایی تا $4/8$ V در دمای معمولی است. Yuan و همکاران [۸۶] الکترولیت ژل پلیمری بر پایه آمیخته‌ای از PEO-پلی(متیل متاکریلات) اصلاح‌شده با روش وارونگی فاز را برای باتری‌های لیتیومی سنتز کردند. نتایج نشان داد، بیشترین رسانندگی

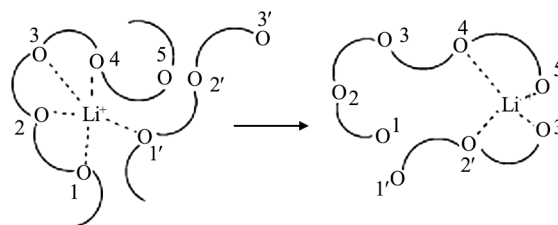


شکل ۴- ساختار شیمیایی رایج‌ترین پلیمرهای استفاده‌شده در الکترولیت پلیمری.

Fig. 4. The chemical structure of the most common polymers as polymer electrolyte.

همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، یون‌های لیتیم پیوند غیرکووالانسی با اتم‌های اکسیژن موجود در زنجیرهای PEO تشکیل می‌دهند و انتقال یون‌ها به کمک حرکت بخش‌های زنجیرهای پلیمر انجام می‌شود [۸۱].

پژوهش‌ها نشان داده است، PEO تعداد موقعیت‌های الکترون‌دهنده مؤثر بیشتری برای حلال‌پوشی کاتیون در مقایسه با سایر پلیمرها دارد که این موضوع بر خواص انتقال یون در الکترولیت‌های پلیمری



شکل ۵- ساز و کار انتقال یون لیتیم در الکترولیت‌های پلیمری بر پایه پلی(اتیلن اکسید) [۸۱].

Fig. 5. Lithium ion transport mechanism in polyethylene oxide-based polymer electrolytes. (reprinted with permission from Ref. 81. copyright 2004 American Chemical Society).

در صنایع مختلف از قبیل باتری‌های لیتیومی و سلول‌های خورشیدی یافته است [۸۸،۷۷،۳۹]. در حقیقت، این پلیمر به دلیل حل‌پذیری مناسب برای کاتیون‌ها و به کمک گروه استری موجود در زنجیر قابلیت استفاده به عنوان الکترولیت را پیدا کرده است که البته از لحاظ کاربرد در الکترولیت پس از PEO قرار می‌گیرد. Vondrak و همکاران [۸۹] الکترولیت ژل پلیمری بر پایه PMMA و پروپیلن کربنات را با نمک‌های پرکلرات با کاتیون‌های مختلف تهیه کردند. نتایج نشان داد، بیشترین رسانندگی یونی مربوط به نمک لیتیم پرکلرات با شعاع یونی کوچک بوده است. اگرچه PMMA به دلیل داشتن گروه‌های قطبی، تمایل خوبی به الکترولیت مایع دارد، اما خاصیت مکانیکی ضعیف کاربرد آن را به عنوان الکترولیت در باتری‌ها محدود می‌کند. مطالعات نشان داد، آمیخته‌سازی یا کوپلیمرشدن PMMA با سایر پلیمرها خواص مکانیکی الکترولیت‌های پلیمری را بهبود می‌بخشد. Bergman و همکاران [۹۰] الکترولیت‌های کوپلیمری جامد بر پایه PMMA و پلی (اتیلن گلیکول) متیل اتر متاکریلات (PEGMA) و لیتیم بیس (تری فلئوئورومتان سولفونیل) امید را در نسبت‌های مختلف تهیه و بررسی کردند. این پژوهشگران نشان دادند، الکترولیت‌های تهیه‌شده پایداری گرمایی و رسانندگی یونی خوبی دارند (جدول ۲). نتایج نشان داد، کارایی باتری حدود ۹۰٪ است و تا بیش از ۳۰ چرخه پایداری خوبی دارد. این کارایی عالی در مطالعات سایر پژوهشگران نیز مشاهده شد [۹۱].

Mazuki و همکاران [۹۲] در ۲۰۲۳ میلادی الکترولیت‌های ژل پلیمری هیبریدی جدیدی بر پایه PMMA/پلی (لاکتیک اسید) (PLA) را در مجاورت نمک لیتیم بیس (تری فلئوئورومتان سولفونیل) امید به منظور استفاده در باتری‌های لیتیم تهیه کردند. بیشترین رسانندگی یونی $10^{-3} \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ ، برای الکترولیت با ۲۰٪ وزنی از نمک لیتیم به دست آمد. در پژوهشی دیگر، پژوهشگران کوپلیمرهای دو قطعه‌ای PMMA و پلی استیرن (PS) را با نسبت‌های مولی مختلف و با روش پلیمرشدن رادیکال آزاد سنتز کردند تا به عنوان ماتریس پلیمر الکترولیت برای باتری لیتیومی استفاده شوند [۹۳]. زنجیرهای پلی استیرن پایداری مکانیکی و گرمایی الکترولیت را تأمین کرده، در حالی که زنجیرهای PMMA با گروه‌های عاملی قطبی استری می‌تواند رسانندگی یونی زیادی را برای الکترولیت مهیا کند. Huang و همکاران [۹۴] الکترولیت ژل پلیمری جدیدی بر پایه PMMA و PEO را در مجاورت نمک لیتیم پرکلرات تهیه کردند. مشخص شده است، الکترولیت ساخته‌شده رسانندگی یونی زیادی حدود $0.57 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ دارد که با افزایش غلظت نمک بهبود می‌یابد.

جدول ۱- مشخصه‌های گرمایی و رسانایی الکترولیت‌های تهیه‌شده بر پایه پلی (اتیلن اکسید).

Table 1. Thermal characteristics and conductivity of polyethylene oxide-based prepared electrolytes.

| Chitosan/PEO (wt%) | Glass transition temperature (°C) | Ionic conductivity (S/cm) |
|--------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| 20 | -43.6 | 3.2×10^{-5} |
| 33 | -46.5 | 6.8×10^{-4} |
| 43 | -42.8 | 1.3×10^{-4} |

یونی (۲/۴۱ mS/cm) در ۲۴٪ وزنی از PEO به دست آمده است. پنجره پایداری الکتروشیمیایی باتری‌های لیتیومی در مجاورت الکترولیت پلیمری تهیه‌شده نزدیک به ۵/۳ V بود و باتری عملکرد چرخشی خوب و ظرفیت تخلیه بین ۱۵۵ و ۱۶۹/۸ mAh/g را نشان داد. در مطالعه دیگری الکترولیت کامپوزیتی بر پایه PEO-چارچوب‌های آلی-فلزی تهیه و در باتری‌های لیتیم استفاده شدند [۸۷]. باتری به دست آمده رسانندگی یونی زیاد حدود $5/7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ با پنجره الکتروشیمیایی گسترده (کمتر از ۴/۵ V) و عدد انتقال زیاد کاتیون لیتیم (۰/۶۳) را نشان دادند.

اگرچه در زمینه استفاده از الکترولیت پلیمری بر پایه PEO مطالعات مختلفی انجام شده است، اما در عمل همچنان معایبی وجود دارد. باید در نظر داشت، پنجره الکتروشیمیایی الکترولیت‌های مایع برای باتری‌های لیتیومی تجاری‌سازی‌شده به ولتاژ زیاد ۴/۵ V نیاز دارد. با وجود این، گروه‌های عاملی اتر موجود در الکترولیت‌های بر پایه PEO در پتانسیل زیاد ۴ V در مقابل لیتیم، اکسید می‌شوند. بنابراین، بهبود در پنجره الکتروشیمیایی الکترولیت‌های پلیمری برای تجاری‌سازی باتری‌های لیتیم مهم و ضروری است.

۲-۵ پلی (متیل متاکریلات)

پلی (متیل متاکریلات)، PMMA، گرمانرمی شفاف است که در ۱۹۳۳ میلادی توسط شرکت Hess به طور تجاری تولید شد. این پلیمر که از پلیمرشدن متیل متاکریلات (MMA) به دست می‌آید، پلیمری نسبتاً قطبی و به حالت شیشه‌ای است که دمای گذار شیشه‌ای حدود 120°C دارد. PMMA پلیمری سخت است که استحکام ضربه‌ای خوبی دارد. وجود گروه‌های متیل آویزان مانع از منظم‌شدن زنجیرهای پلیمری می‌شود و در نتیجه این پلیمر به صورت بی‌نظم است که این موضوع کاربرد این پلیمر را گسترده می‌کند. PMMA کاربردهای زیادی را در زمینه زیستی، نوری و در پوشش‌ها، الیاف و حتی به عنوان الکترولیت

۳-۵ پلی (آکریلونیتریل)

رسانندگی یونی به $2/9 \times 10^{-5}$ S/cm رسید. Shen و همکاران [۱۰۲] در ۲۰۲۲ میلادی باتری‌های لیتیومی با الکترولیت ژلی بر پایه PAN تهیه کردند نتایج نشان داد، باتری‌های تولیدشده دارای عدد انتقال یون لیتیوم زیاد (۰/۷۷) و پتانسیل الکتروشیمیایی $5/15$ V است. افزودن بر این، باتری‌ها حدود ۸۹٪ کارایی خود را پس از ۱۲۰ چرخه حفظ کردند. Bi و همکاران [۱۰۳] الکترولیت ژل پلیمری متخلخل با هسته PAN و پوسته PMMA را تهیه کرده و برای باتری لیتیومی ارزیابی کردند. آن‌ها بیان کردند، غشای پلیمری ساخته‌شده از رسانندگی یونی زیاد، عدد انتقال کاتیون لیتیوم مناسب، پایداری الکتروشیمیایی زیاد و سازگاری خوب با الکتروود لیتیوم برخوردار است.

۴-۵ پلی (وینیلیدن دی‌فلوئورید) و کوپلیمر آن

پلی (وینیلیدن دی‌فلوئورید) و کوپلیمر پلی (وینیلیدن دی‌فلوئورید-هگزاfluoroپروپیلن) PVDF-HFP پلیمرهایی با ساختار نیمه بلوری هستند (شکل ۴) که به دلیل داشتن ویژگی‌های برجسته از قبیل ثابت دی‌الکتریک زیاد (۸/۴) و وجود گروه‌های عاملی الکترون‌کشنده قوی (C-F) در ساختار آن، توجه زیادی را به‌عنوان پلیمر میزبان برای الکترولیت در باتری‌ها و سایر دستگاه‌های فوتولتایی جلب کرده‌اند [۱۰۴]. چنین ویژگی‌های باعث شده است، این پلیمرها در مقایسه با PEO سبب حل‌پذیری بیشتر نمک‌های لیتیوم و در نتیجه تولید غلظت‌های زیادی از حامل‌های بار شوند [۱۰۵، ۱۰۶]. گروهی از پژوهشگران PVDF را با حلال‌های اتیلن کربنات و دی‌متیل کربنات (۱:۱) در نسبت وزنی (۸۰:۲۰) مخلوط کرده و الکترولیت ژل پلیمری را برای استفاده در باتری‌های لیتیومی با رسانندگی یونی $0/5 \times 10^{-3}$ S/cm تولید کردند [۱۰۷]. از آنجا که پلیمرهای فلئوئوردار سازگاری اندکی با الکترولیت مایع دارند، اصلاحاتی مانند آمیخته‌سازی با سایر پلیمرها به‌منظور بهبود کارایی الکتروشیمیایی

پلی (آکریلونیتریل)، PAN، نوعی گرمانرم بی‌شکل است که از مونومر آکریلونیتریل با پلیمر شدن وینیلی رادیکال آزاد تهیه می‌شود. این پلیمر با خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی برجسته کاربردهای گسترده‌ای را به‌عنوان الکترولیت در انواع باتری‌ها و سلول‌های خورشیدی پیدا کرده است [۹۵، ۹۶]. در حقیقت، وجود اتم‌های الکترون‌کشنده قوی مانند نیتروژن در ساختار این پلیمر و نیز ثابت دی‌الکتریک زیاد آن سبب آسانی انتقال یون‌ها شده است. پژوهش‌های زیادی در راستای استفاده از PAN و کامپوزیت آن به‌عنوان الکترولیت انجام شده است [۹۷، ۹۸]. Patel و همکاران [۹۹] الکترولیت‌های ژل پلیمری بر پایه PAN را در مجاورت مایع یونی N,N-متیل بوتیل پیرولیدینیوم بیس (تری فلئوئورومتان سولفونیل) ایمید-لیتیم بیس (تری فلئوئورومتان سولفونیل) ایمید تهیه کردند. الکترولیت تهیه‌شده رسانندگی یونی زیادی حدود $1/8 \times 10^{-3}$ S/cm و کارایی خوبی را برای باتری لیتیومی نشان داد. افزودن بر این، Liu و همکاران الکترولیت ژل پلیمری جدید کارآمدی را بر پایه ماتریس پلیمری متخلخل PAN-پلی سیلوکسان تهیه کردند [۱۰۰]. آن‌ها بیان کردند، الکترولیت ساخته‌شده از رسانندگی یونی زیاد $6/06 \times 10^{-3}$ S/cm و سازگاری بین‌سطحی مناسب بین الکتروود و الکترولیت برخوردار است. همچنین، باتری تهیه‌شده با این نوع الکترولیت عدد انتقال یون لیتیوم زیاد (۰/۵۹) و پتانسیل پایداری الکتروشیمیایی زیاد (حدود $5/7$ V) نشان داد. در پژوهش دیگری، الکترولیت‌های آمیخته‌ای بر پایه PAN-PMMA در نسبت‌های وزنی مختلف به‌عنوان پلیمر میزبان و در مجاورت نمک لیتیوم پرکلرات با روش قالب‌ریزی محلول سنتز شدند [۱۰۱]. نتایج نشان داد، الکترولیت پلیمری دارای PAN-PMMA با نسبت وزنی ۷۵:۲۵ دارای بیشترین پایداری گرمایی و بیشترین رسانندگی یونی ($0/019 \times 10^{-5}$ S/cm) در دمای معمولی است که با افزایش دما به 60°C

جدول ۲- رسانندگی یونی و تحرک کلی یونی سامانه‌های کوپلیمری بر پایه پلی (متیل متاکریلات) با درصد‌های وزنی مختلف در دمای معمولی. Table 2. Ionic conductivity, and overall ionic mobility for poly(methyl methacrylate)-based copolymer systems with different weight percentages at room temperature.

| Samples | Ionic conductivity (S/cm) | Overall ionic mobility ($\text{cm}^2/\text{S.V}$) |
|--------------------------------|---------------------------|---|
| PMMA (90%)-PEGMA (10%)/Li-TFSI | - | - |
| PMMA (80%)-PEGMA (20%)/Li-TFSI | 4.4×10^{-9} | 1×10^{-5} |
| PMMA (70%)-PEGMA (30%)/Li-TFSI | 2.9×10^{-7} | 5.8×10^{-4} |
| PMMA (60%)-PEGMA (40%)/Li-TFSI | 1.4×10^{-7} | 2.4×10^{-4} |
| PMMA (50%)-PEGMA (50%)/Li-TFSI | 1.9×10^{-4} | 0.31 |

PEGMA, poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate; Li-TFSI, lithium bis(trifluoromethanesulfonimide)

الکتروشیمیایی باتری در مقایسه با PEO می‌شود.

۵-۵ زیست پلیمرها

مطالعات نشان داده است، پلیمرهای مصرفی در ساخت الکترولیت‌های پلیمری مانند PEO، PMMA، PAN و پلیمرهای فلئوئوردار زیست‌تخریب‌ناپذیر و از نفت خام تهیه می‌شوند. بنابراین، مطالعات زیادی در راستای جایگزینی این پلیمرها با پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر برای ساخت الکترولیت‌های پلیمری انجام شده است [۱۱۳-۱۱۵]. سلولوز یکی از فراوان‌ترین مواد پلیمری تجدیدپذیر طبیعی است که پایداری گرمایی عالی و گروه‌های هیدروکسیل فراوان دارد که تمایل آن را به الکترولیت مایع افزایش می‌دهد [۱۱۶]. گروهی از پژوهشگران الکترولیت ژل پلیمری بر پایه متیل سلولوز با روش قالب‌ریزی تهیه کردند و نتایج بیانگر رسانندگی یونی زیاد (2×10^{-4} S/cm) بوده است [۱۱۷]. در پژوهش دیگری، از کربوکسی متیل سلولوز در تهیه الکترولیت ژلی استفاده شده است [۱۱۸]. رسانندگی یونی الکترولیت حدود $4/8 \times 10^{-4}$ S/cm و جذب الکترولیت حدود ۷۶٪ بوده است. همچنین عدد انتقال کاتیون لیتیم با این الکترولیت ۰/۴۹ و کارایی چرخه باتری در مجاورت این الکترولیت بهتر از سایر الکترولیت‌ها بوده است. پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر دیگری که در ساخت الکترولیت استفاده می‌شود، پلی‌یورتان است. Andersson و همکاران [۱۱۹] الکترولیت‌های پلیمری جامد جدیدی بر پایه پلی‌یورتان دارای پلی‌کربنات دی‌ال را یا کوپلیمر (کاپرولاکتون-تری‌متیلن کربنات) به‌عنوان بخش نرم سنتز کردند. آن‌ها بیان کردند، الکترولیت ساخته‌شده پایداری مکانیکی زیاد تا دماهای بیش از 100°C دارد. الکترولیت ساخته‌شده رسانندگی یونی زیاد، عملکرد بلندمدت پس از ۲۰۰۰ چرخه و سازگاری خوبی با الکترودهای باتری لیتیومی نشان داد. در پژوهشی، الکترولیت‌های جامد بر پایه آمیخته‌ای از پلی‌یورتان و PEO در مجاورت نمک لیتیم بیس(تری‌فلئورومتان سولفون‌ایمید) به‌منظور استفاده در باتری‌های لیتیم تهیه شد. الکترولیت‌های دارای پلی‌یورتان و PEO پایداری الکتروشیمیایی و استحکام مکانیکی خوبی در مقایسه با PEO دارند. نتایج نشان داد، الکترولیت نهایی پنجره الکتروشیمیایی بیش از $4/8$ V، ظرفیت تخلیه زیاد 122 mAh/g و حفظ کارایی ۹۶٪ پس از ۱۰۰ چرخه دارد [۱۲۰]. افزون بر الکترولیت جامد، الکترولیت‌های ژل پلیمری بر پایه پلی‌یورتان برای استفاده در باتری‌های لیتیم سنتز شدند [۱۲۱]. الکترولیت‌ها رسانندگی یونی حدود $2/3 \times 10^{-4}$ S/cm، ظرفیت تخلیه $128/2$ mAh/g و حفظ کارایی ۹۱٪ پس از ۲۰۰ چرخه نشان دادند. آن‌ها بیان کردند، واکنش میان گروه‌های هیدروکسیل

روی آن‌ها انجام می‌شود [۱۰۸، ۱۰۹]. Zhang و همکاران [۱۰۸] الکترولیت ژلی بر پایه PVDF/هیدروکسی اتیل سلولوز/PVDF را با لیتیم هگزاfluوروفسفات به‌عنوان نمک و اتیلن کربنات/دی‌متیل کربنات/اتیل متیل کربنات رابه‌عنوان حلال‌های نرم‌کننده سنتز کردند. نتایج نشان داد، الکترولیت ژلی دارای رسانندگی یونی $0/88 \times 10^{-3}$ S/cm و عدد انتقال کاتیون لیتیم ۰/۵۷ است. قطبیت ماتریس PVDF سبب بهبود عدد انتقال یون لیتیم می‌شود، زیرا اتم‌های هیدروژن در ساختار زنجیرهای PVDF می‌توانند پیوند هیدروژنی قوی با اتم فلئوئور آنیون هگزاfluوروفسفات برقرار کنند و در نتیجه مانع از حرکت آنیون‌ها می‌شوند. افزون بر این، پیوندهای هیدروژنی قوی میان اتم فلئوئور آنیون هگزاfluوروفسفات و اتم‌های هیدروژن گروه هیدروکسیل سلولوز تشکیل می‌شود. وجود این پیوندها سبب افزایش رسانندگی یونی و عدد انتقال لیتیم می‌شود. اگرچه الکترولیت‌ها بر پایه PVDF نتایج مطلوبی را نشان می‌دهند، اما افزایش بیشتر نرم‌کننده‌ها سبب کاهش خواص مکانیکی می‌شود، در حالی که کارایی الکتروشیمیایی را بهبود می‌بخشد. به‌منظور رفع این مشکل، استفاده از کوپلیمر PVDF-HFP پروپیلن پیشنهاد می‌شود که در آن نواحی بی‌نظم مسئول گیرانداختن الکترولیت مایع هستند و نواحی بلوری خواص مکانیکی مطلوبی را برای الکترولیت مهیا می‌کند. Kuo و همکاران [۱۱۰] الکترولیت ژل پلیمری بر پایه کوپلیمر PVDF-HFP را در مجاورت مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیوم و پیرولیدینیوم تهیه کردند. الکترولیت ساخته‌شده رسانندگی یونی زیادی حدود 2×10^{-3} S/cm به‌همراه پایداری گرمایی خوبی تا 150°C را نشان داد. استفاده از الکترولیت‌های PVDF-HFP در باتری‌های لیتیومی در مقیاس گسترده یا سایر ابزارهای الکتروشیمیایی به‌دلیل رسانندگی یونی کم و استحکام مکانیکی ضعیف در نتیجه وارد شدن مایعات آلی با محدودیت‌هایی روبه‌روست. به‌منظور غلبه بر این مشکل، پژوهشگران شبکه‌ای از الکترولیت ژل پلیمری نیمه‌نفوذ کرده بر پایه PVDF-HFP/پنتااریتریول تتراآکریلات تهیه کردند [۱۱۱]. نتایج نشان داد، رسانندگی یونی الکترولیت‌ها حدود 5×10^{-4} S/cm با پنجره الکتروشیمیایی تا $4/8$ V در دمای معمولی است. باتری‌های لیتیومی ساخته‌شده با این الکترولیت ظرفیت تخلیه زیادی (151 mAh/g) دارد. Li و همکاران [۱۱۲] الکترولیت‌های پلیمری جامد بر پایه آمیخته PVDF-HFP/PEO را به‌منظور کاربرد در باتری‌های لیتیم سنتز کردند. وجود PVDF-HFP سبب کاهش بلورینگی PEO و افزایش فاز بی‌شکل و در نتیجه بهبود تحرک یون‌های لیتیم می‌شود. بر اساس نتایج جدول ۳ افزودن حدود ۲۰٪ وزنی از PVDF-HFP سبب بهبود رسانندگی یونی، عدد انتقال یون لیتیم و مشخصه‌های

جدول ۳- مشخصه‌های الکترولیت‌های مختلف بر پایه پلی (وینیلیدن فلوئورید -هگزافلوئورو پروپیلن) در باتری لیتیوم.

Table 3. The characteristics of various poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-based electrolytes for lithium-battery.

| Electrolytes | Crystallinity (%) | Ionic conductivity (S/cm) | Lithium ion transference numbers |
|----------------------------|-------------------|---------------------------|----------------------------------|
| PEO-(10%) P(VDF-co-HFP) | 49.16 | 2.63×10^{-4} | - |
| PEO-(20%) P(VDF-co-HFP) | 35.99 | 2.72×10^{-4} | 0.25 |
| PEO-(30%) P(VDF-co-HFP) | 22.79 | 2.54×10^{-4} | - |
| PEO-(40%) P(VDF-co-HFP) | 27.16 | 1.97×10^{-4} | - |

به‌منظور رفع این مشکل، پژوهشگران الکترولیت ژل پلیمری بر پایه پلی پروپیلن کربنات و سلولوز را در مجاورت لیتیم اگزالیل دی‌فلوئورو بورات تهیه کردند [۱۲۸]. الکترولیت‌ها رسانندگی یونی خوبی حدود $1/14 \times 10^{-3}$ S/cm، عدد انتقال کاتیون لیتیم تا $0/68$ و پنجره الکتروشیمیایی پایدار تا حدود 5 V را نشان دادند. نتایج نشان داد، باتری دارای الکترولیت پلیمری ظرفیت خود را تا حدود 91% در مقایسه با باتری دارای الکترولیت مایع (78%) حفظ می‌کند. پلی‌ایمید یکی دیگر از پلیمرهاست که به‌عنوان الکترولیت در باتری‌های لیتیم استفاده می‌شود. Wang و همکاران [۱۲۹] پلی‌ایمیدی را از واکنش پیروملیتیک دی‌انیدرید با $4,4$ -اگزادی‌آیلین سنتز کرده و سپس با نمک لیتیم هگزافلوئوروفسفات مخلوط کردند تا الکترولیت ژلی به‌منظور کاربرد در باتری لیتیم تهیه شود. الکترولیت نهایی رسانندگی یونی 2×10^{-3} S/cm و پنجره الکتروشیمیایی پایدار تا حدود 5 V را نشان داد. افزون بر این، الکترولیت ژل پلیمری از راه برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی تمایل زیادی به الکترولیت مایع دارد، به‌طوری‌که جذب الکترولیت مایع حدود 55% و قابلیت ماندگاری زیاد تا حدود $0/62$ را نشان داد.

Chai و همکاران [۱۳۰] الکترولیت جامد پلیمری بر پایه پلی‌وینیلن کربنات را از پلیمرشدن مونومر وینیلن کربنات سنتز کردند. الکترولیت‌های تهیه‌شده رسانندگی یونی زیاد حدود $9/82 \times 10^{-5}$ S/cm و پنجره پایداری الکتروشیمیایی تا $4/5$ V را نشان دادند. اخیراً پلی‌سیلوکسان‌ها به‌دلیل پایداری گرمایی زیاد توجه زیادی

سلولوز و گروه‌های قطبی پلی‌یورتان سبب تشکیل ساختار پایدار می‌شود و سلولوز کانال‌هایی را برای انتقال یون مهیا می‌کند و در نتیجه کارایی الکتروشیمیایی بهبود می‌یابد. افزون بر این، پلی‌کاپرولاکتون که پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر است، توجه بسیاری از پژوهشگران را به‌عنوان الکترولیت پلیمری جلب کرده است. Mindemark و همکاران [۱۲۲] الکترولیت‌های جامد پلیمری بر پایه پلی‌کاپرولاکتون را برای باتری‌های لیتیم طراحی کردند. نتایج بیانگر حفظ ظرفیت باتری تا بیش از 70% چرخه بوده و کارایی باتری طراحی‌شده حدود 100% است. در مطالعه دیگری، گروهی از پژوهشگران الکترولیت جامد پلیمری بر پایه پلی‌کاپرولاکتون را با درصد‌های وزنی مختلف از لیتیم پرکلرات تهیه کردند [۱۲۳]. آن‌ها بیان کردند، بیشترین رسانندگی یونی در 10% وزنی از لیتیم پرکلرات با مقدار $1/2 \times 10^{-6}$ S/cm به‌دست آمد. این مطالعات فرصت‌های جدیدی را برای توسعه بیشتر الکترولیت‌های پلیمری بر پایه پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و تولید باتری‌های زیست‌سازگار فراهم می‌کند. افزون بر این، مطالعاتی درباره سایر پلیمرهای زیست‌سازگار مانند کیتین و نشاسته انجام شده است که نتایج بیانگر طراحی باتری‌هایی با رسانندگی یونی زیاد و کارایی عالی است [۱۲۴، ۱۲۵].

۵-۶ سایر پلیمرها

افزون بر پلیمرهای نام‌برده، پلیمرهای دیگری نیز مانند پلی‌کربنات، پلی‌ایمید، پلی‌سیلوکسان، پلی‌وینیل‌پیرولیدون به‌عنوان الکترولیت در باتری‌های لیتیومی به‌دلیل مزایای منحصر به‌فرد از قبیل خاصیت جذب الکترولیت مایع زیاد، رسانندگی یونی خوب و پایداری گرمایی و مکانیکی عالی به‌کار می‌روند [۱۳۲-۱۲۶]. پلی‌کربنات‌ها به‌دلیل وجود گروه‌های کربنات قابلیت تفکیک به نمک‌ها و حلال‌پوشی یون‌ها را دارند. پلی‌کربنات‌ها می‌توانند با کاتیون‌های لیتیم به‌کمک اتم‌های اکسیژن گروه کربونیل پیوند برقرار کنند. از این‌رو، تلاش‌های گسترده‌ای در راستای استفاده از پلی‌کربنات‌ها به‌عنوان الکترولیت‌های باتری لیتیومی انجام شده است. پژوهشگران الکترولیت ژل پلیمری را از آمیخته‌کردن پلی‌پروپیلن کربنات، لیتیم پرکلرات و مایع یونی بر پایه ایمیدازولیوم تهیه کردند. پلی‌پروپیلن کربنات با ساختار مشابه با حلال آلی بر پایه کربنات و دمای گذار شیشه‌ای کم در ترکیب با مایعات یونی به‌حالت لاستیکی خواهد بود که این موضوع حرکت کاتیون لیتیم را در ماتریس‌های پلیمری آسان می‌کند. نتایج نشان داد، رسانندگی یونی الکترولیت ژل پلیمری حدود $1/5 \times 10^{-3}$ S/cm است [۱۲۷].

مطالعات نشان داده است، کاربرد عملی پلی‌پروپیلن کربنات در باتری‌های لیتیومی به‌دلیل خواص مکانیکی ضعیف محدود است.

نیز انعطاف‌پذیری ساختار پلیمر باشد که امکان ایجاد کمپلکس پایدار را فراهم می‌سازد. نتایج نشان می‌دهد، گنجاندن پلیمرهای قطبی دارای تعداد موقعیت‌های الکترون‌دهنده بیشتر در الکترولیت، جذب الکترولیت مایع و در نهایت کسر یون آزاد را افزایش داده است که خاصیت مطلوبی برای افزایش عدد انتقال کاتیون، رسانندگی یونی و به‌دنبال آن بهبود بازده باتری‌های لیتیومی است. ماهیت الکترولیت نیز می‌تواند برهم‌کنش‌های بین ماتریس پلیمر و حلال‌های آلی را تحت تأثیر قرار دهد. به‌عبارت دیگر، حلال‌ها یا مخلوطی از حلال‌ها با عدد دهندگی مختلف روی جذب الکترولیت مایع به‌کمک پلیمر مؤثرند که این موضوع بر عدد انتقال کاتیون، رسانندگی یونی و نیز بازده اثرگذار است. از سوی دیگر، بازده کولمبی بیشتر در باتری‌های لیتیومی بدین مفهوم است که کاهش ظرفیت باتری طی مراحل متوالی پرشدن و تخلیه، کمتر خواهد بود. پژوهش‌ها نشان داده است، بازده کولمبی با افزایش مقدار جذب الکترولیت مایع به‌کمک ماتریس‌های پلیمری بهبود می‌یابد [۸۶].

همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، برای تهیه الکترولیت روش‌های مختلفی وجود دارد. مطالعات نشان داد، استفاده از ساختار تخلخل در الکترولیت‌های پلیمری می‌تواند به افزایش جذب الکترولیت مایع و در نتیجه بهبود عدد انتقال کاتیون، رسانندگی یونی و بازده باتری کمک کند. در این میان، روش‌های وارونگی فازها و الکتروریسی از متداول‌ترین روش‌ها برای ساخت الکترولیت متخلخل است. بنابراین، طراحی الکترولیت‌های پلیمری با روش تهیه مناسب و قابلیت جذب زیاد الکترولیت مایع که سبب بهبود عدد انتقال کاتیون، رسانندگی یونی و بازده کولمبی باتری‌های لیتیومی شوند، اهمیت بسیاری دارد.

۶- چالش‌ها در الکترولیت‌های پلیمری

در مقایسه با باتری‌های لیتیومی بر پایه الکترولیت مایع تجاری، باتری‌های لیتیومی بر پایه الکترولیت‌های پلیمری دارای مزایای برجسته‌ای از قبیل ایمنی زیاد، چگالی انرژی زیاد و چرخه عمر طولانی هستند و به یکی از مهم‌ترین وسایل ذخیره‌سازی انرژی در آینده نزدیک تبدیل خواهند شد. اگرچه الکترولیت‌های پلیمری کاربردهای گسترده‌ای را در سامانه‌های الکتروشیمیایی پیدا کرده‌اند، اما با داشتن کاستی‌ها و چالش‌ها هنوز نتوانستند به تجاری‌سازی در مقیاس بزرگ دست یابند. مهم‌ترین چالش‌ها در توسعه باتری‌های لیتیوم بر پایه الکترولیت‌های پلیمری [۱۳۶-۱۳۴] عبارت‌اند از:

را برای استفاده در سامانه‌های الکتروشیمیایی به‌عنوان الکترولیت جلب کرده‌اند. Li و همکاران [۱۳۱] الکترولیت‌های پلیمری جامد بر پایه پلی‌سیلوکسان‌ها را برای باتری‌های لیتیومی سنتز کردند. الکترولیت پلیمری از هیدروسیلان‌دار کردن پلی‌متیل هیدروسیلوکسان با وینیل‌تری‌متوکسی‌سیلان و آللوکسی‌متیل اتیلن استر کربونیک اسید به‌دست آمد. نتایج نشان داد، الکترولیت نهایی دارای رسانندگی یونی حدود $1/55 \times 10^{-4}$ S/cm است. افزون بر این، باتری ساخته‌شده با این الکترولیت کارایی زیادی نشان داده است، پلی‌وینیل‌پیرولیدون نیز از پلیمرهای مصرفی در ساخت الکترولیت‌هاست. این پلیمر به‌دلیل ویژگی‌های برجسته‌ای مانند ماهیت بی‌شکل، داشتن گروه قطبی کربونیل، قابلیت حل‌پذیری در اکثر حلال‌های قطبی و خواص گرمایی و مکانیکی عالی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. در این راستا پژوهشگران الکترولیت ژل پلیمری بر پایه پلی‌وینیل‌پیرولیدون را تهیه کرده و به‌عنوان الکترولیت باتری لیتیومی به‌همراه نمک لیتیوم پرکلرات به‌کار بردند [۱۳۲]. نتایج نشان داد، الکترولیت ژل نهایی از پایداری گرمایی عالی، پنجره پتانسیل الکتروشیمیایی پایدار در محدوده $4/2-7/7$ و رسانندگی یونی زیاد $2/03 \times 10^{-3}$ S/cm برخوردار است. نکته حائز اهمیت این است که اگرچه الکترولیت‌های ژلی تولیدشده توسط پژوهشگران، رسانندگی یونی بیشتری از الکترولیت‌های جامد نشان دادند، اما وجود حلال‌های آلی استحکام مکانیکی و پایداری الکترولیت‌های پلیمری را تضعیف می‌کند. نرم‌کننده‌ها نیز سبب به‌خطر افتادن مسائل ایمنی مانند آتش‌سوزی و انفجار طی فرار گرمایی می‌شوند. بنابراین بهینه‌سازی اجزا و ساختار الکترولیت ژل پلیمری به‌منظور دستیابی به کارایی بهتر ضروری است.

خلاصه‌ای از مشخصه‌های مهم‌ترین الکترولیت‌های پلیمری به‌منظور کاربرد در باتری‌های لیتیومی در **جدول ۴** خلاصه شده است. بر اساس نتایج این جدول و مطالعات انجام‌شده، یکی از عامل‌های مهم بر قابلیت پلیمرها در تجزیه نمک و به‌دنبال آن حلال‌پوشی یون و خواص انتقال یون در الکترولیت‌های پلیمری تعداد موقعیت‌های الکترون‌دهنده مؤثر است. مطالعات نشان داده است [۱۳۳] این پلیمرها می‌توانند کاتیون‌ها را با قابلیت حلال‌پوشی مختلف به‌ترتیب $PEO < PMMA < PAN < PVDF-HFP$ حلال‌پوشی کنند. این روند با ثابت دی‌الکتریک پلیمرها مرتبط نیست و به‌شدت به تعداد موقعیت‌های الکترون‌دهنده آن‌ها وابسته است. برهم‌کنش راحت کاتیون به‌وسیله PEO را می‌توان به تعداد موقعیت‌های الکترون‌دهنده بیشتر گروه‌های اتری در این پلیمر نسبت داد. همچنین قابلیت حلال‌پوشی زیاد PEO ممکن است، به‌دلیل وجود فضای بهینه بین اتم‌های اکسیژن در ساختار آن، برای برهم‌کنش مناسب با کاتیون و

جدول ۲- مقایسه عملکرد باتری‌های لیتیوم-یون با الکترولیت‌های پلیمری مختلف.

Table 4. A comparison to lithium-ion battery performance with various polymer electrolytes.

| Polymer | Liquid electrolyte | Preparation | Ionic conductivity (mS/cm) | Lithium ion transference number | Coulombic efficiency (%) | Ref. |
|--|--|------------------------|----------------------------|---------------------------------|--------------------------|------|
| PEO | Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide 1/-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide/ acetonitrile | Solution casting | 0.208 | 0.39 | 97 | [82] |
| PEO/copolymer 2,4-toluene diisocyanate-PEG | Lithium bis(trifluoromethane) sulfonilimide/ acetonitrile | Solution casting | 0.17 | 0.25 | 96 | [83] |
| PEO/chitosan | Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide | Solvent volatilization | 0.68 | 0.74 | 90 | [84] |
| PEO/PVDF | Lithium hexafluorophosphate/ethylene carbonate/propylene carbonate/dimethyl carbonate | Electrospinning | 4.8 | - | - | [85] |
| PEO/copolymer of MMA and organically modified polygorskite | Lithium perchlorate/propylene carbonate/ethylene carbonate | Phase-inversion | 2.41 | - | 95 | [86] |
| PEO/metal-organic frameworks | Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide/ acetonitrile | Solution casting | 5.7×10^{-3} | 0.63 | - | [87] |
| PMMA | Lithium perchlorate/propylene carbonate | Solution casting | 0.02 | - | - | [89] |
| Graft copolymer of PMMA/PEGMA | Lithium bis(trifluoromethane sulfonimide)/ acetonitrile | Solution casting | 1.4×10^{-4} | - | 90 | [90] |
| PMMA/polyurethane acrylate | Lithium bis(trifluoromethanesulfonimide) /diethylethylethylmethanamine bis(trifluoromethanesulfonyl)imide | Ultraviolet curing | 0.276 | 0.22 | 95 | [91] |
| PMMA/PLA | Lithium bis(trifluoromethanesulfonimide) | Solution casting | 1.02 | - | - | [92] |

| | | | | | | |
|-----------------------------|---|-------------------------------------|-----------------------|------|------------|-------|
| PMMA-block-PS | Lithium perchlorate/propylene carbonate | Solution casting | 0.09 | - | - | [93] |
| PMMA/PEG | Lithium perchlorate/dimethylsulfoxide | Solvent volatilization | 0.57 | - | 99 | [94] |
| PAN | Lithium bis(trifluoromethanesulphonyl)imide/N,N-methyl butyl pyrrolidinium-bis(trifluoromethanesulphonyl) imide-lithium bis (trifluoromethanesulphonyl) imide | Solution casting | 1.8 | - | - | [99] |
| PAN/POSS | Lithium hexa fluorophosphate/ethylene carbonate / dimethyl carbonate | Phase inversion | 6.06 | 0.59 | 93 | [100] |
| PAN/PMMA | Lithium perchlorate/dimethyl formamide | Solution casting | 0.19×10^{-2} | - | - | [101] |
| PAN | Lithium carbonate | Solution casting | - | 0.77 | 89 | [102] |
| PAN/PMMA | Lithium hexa fluorophosphate/ethylene carbonate/ dimethyl carbonate | Coaxial electrospinning | 5.1 | 0.48 | - | [103] |
| PVDF | Lithium hexa fluorophosphate/ethylene carbonate/ dimethyl carbonate | Solution casting | 0.5 | 0.24 | 99 | [107] |
| PVDF/hydroxyethyl cellulose | Lithium hexa fluorophosphate/ethylene carbonate/ dimethyl carbonate | Electrospinning | 0.88 | 0.57 | nearly 100 | [108] |
| PVDF-co-HFP | Lithium hexa fluorophosphate/ethylene carbonate/ diethyl carbonate | Solution casting | 2 | - | 99 | [110] |
| P(VDF-co-HFP) | Lithium hexa fluorophosphate/ethylene carbonate/ ethyl methyl carbonate/ dimethyl carbonate/ vinylene carbonate | Solution casting and UV-irradiation | 0.5 | - | 99 | [111] |
| P(VDF-co-HFP)/PEO | Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide/ acetonitrile | Solution casting | 0.272 | 0.25 | 96 | [112] |
| Methyl cellulose | Lithium hexa fluorophosphate/ethylene carbonate/ ethyl methyl carbonate/ dimethyl carbonate | Solvent volatilization | 0.2 | 0.29 | - | [117] |
| Carboxymethyl cellulose | Lithium hexa fluorophosphate/ethylene carbonate/ ethyl methyl carbonate/ dimethyl carbonate | Non solvent evaporation | 0.48 | 0.46 | - | [118] |
| PU | Lithium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide/ tetrahydrofuran | Solution casting | 0.005 | 0.61 | 61 | [119] |

ادامه جدول ۴

| | | | | | | |
|---|---|--------------------------------|-----------|------|------|-------|
| Polyurethane/PEo | Lithium bis(trifluoromethane sulfonimide) | Solvent free process | 0.82 | - | 96 | [120] |
| Cellulose/PU | Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide | Solvent-casting | 0.23 | 0.68 | 91 | [121] |
| PCL | Lithium bis(trifluoro methanesulfonimide) / acetonitrile | Solvent-casting | 0.041 | 0.62 | 100 | [122] |
| P CL | Lithium perchlorate/ tetrahydrofuran | Solvent casting | 0.0012 | - | - | [123] |
| Carboxymethyl starch and oxidized carboxymethyl cellulose/crosslinked PEG-MA with poly(ethylene glycol) diallyl | Lithium hexa fluorophosphate | Solvent casting | 0.1 | - | 88.5 | [124] |
| PEO/chitin | Lithium perchlorate | Hot press method | 10^{-4} | 0.51 | - | [125] |
| Poly(propylene carbonate) | Lithium perchlorate/1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate/acetone | Solution casting | 1.5 | - | - | [127] |
| Cellulose/poly(propylene carbonate) | Lithium oxalate/difluoroborate/Propylene carbonate | Solution casting | 1.14 | 0.68 | 91 | [128] |
| Polyimide | Lithium hexa fluorophosphate/ethylene carbonate/ethyl methyl carbonate/dimethyl carbonate | Solution casting | 2 | - | - | [129] |
| Poly(vinylene carbonate) | Lithium perchlorate | Solution casting | 0.0982 | 0.57 | 93.5 | [130] |
| Polysiloxane/PVDF | lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide | Solvent-casting | 0.155 | 0.33 | 96 | [131] |
| Poly(vinylpyrrolidone) | Lithium perchlorate/ethylene carbonate/diethyl carbonate | Electron beam-induced gelation | 2.03 | - | 98 | [132] |

۷- نتیجه‌گیری

کاربرد عملی باتری‌های لیتیوم به دلیل نگرانی‌های ایمنی مربوط به استفاده از الکترولیت‌های مایع آلی فرار و اشتعال‌پذیر با محدودیت‌هایی مواجه است. الکترولیت‌های پلیمری انتخاب‌های مناسبی برای جایگزینی الکترولیت‌های مایع هستند و توجه بسیاری از پژوهشگران را در مطالعات سامانه‌های ذخیره انرژی از دیدگاه علمی و صنعتی جلب کرده‌اند. در این مقاله بر الکترولیت‌های پلیمری متمرکز شده که یکی از اجزای اصلی و مهم باتری‌های لیتیومی است و هر دو نقش الکترولیت و جداکننده را دارد. بر اساس مطالعات، تاکنون هیچ ماتریس پلیمری ایده‌آلی یافت نشده است. برای استفاده موفقیت‌آمیز الکترولیت پلیمری به صورت عملی در باتری لیتیومی، الکترولیت باید دارای ویژگی‌های خاصی باشد که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به رسانندگی یونی زیاد و نزدیک به 10^{-3} S/cm در دمای معمولی، عدد انتقال کاتیون لیتیم و استحکام مکانیکی عالی، پنجره الکتروشیمیایی تا ۵ V و پایداری گرمایی زیاد اشاره کرد. به طور کلی PEO، PMMA، PAN، PVDF، PVDF-HFP و نیز پلیمرهای زیستی رایج‌ترین پلیمرها برای الکترولیت‌های پلیمری هستند. در این مقاله، دو دسته مهم از الکترولیت‌های پلیمری (الکترولیت ژلی و جامد) مطالعه و بررسی شدند. به طور کلی، الکترولیت‌های جامد شامل مخلوطی از نمک لیتیم و ماتریس پلیمری هستند، در حالی که در الکترولیت ژلی، افزون بر نمک لیتیم و ماتریس پلیمری، حلال یا نرم‌کننده نیز وجود دارد. از آنجا که توسعه و تجاری‌سازی باتری‌های لیتیومی بر پایه الکترولیت‌های پلیمری هنوز راه طولانی در پیش دارد و در این مسیر با چالش‌ها و مشکلاتی مواجه است. در این مطالعه چالش‌ها و محدودیت‌های عملی الکترولیت‌ها بیان شده است تا شاید بتوان با همکاری رشته‌های علوم مختلف مانند شیمی، فیزیک، علم مواد، نانو فناوری و شبیه‌سازی محاسباتی، مسائل را برطرف کرد. بر اساس پژوهش‌ها می‌توان نتیجه گرفت، انتخاب ترکیب مواد به‌کاررفته در ساختار الکترولیت نقش مهمی در رفع مسائلی از قبیل استحکام مکانیکی و هزینه زیاد دارد. به طوری که طراحی الکترولیت‌های پلیمری بر پایه پلیمرهای طبیعی مانند کیتین، نشاسته می‌تواند گزینه مناسبی برای بهبود پایداری شیمیایی و مکانیکی و کاهش هزینه‌ها در نتیجه فراوانی آن‌ها بر سطح زمین باشد. همچنین، انتخاب روش مناسب برای ساخت الکترولیت در مقیاس تولید صنعتی با کمترین چالش‌ها به‌عنوان نیاز اساسی در توسعه باتری‌های لیتیومی به‌شمار می‌آید. افزون بر این، فناوری‌های جدید طراحی برای سرعت‌بخشیدن به صنعتی‌شدن باتری‌های لیتیم ضروری است. گفتنی

(الف) رسانندگی یونی کم در دمای معمولی. از این‌رو، مطالعات گسترده‌ای برای توسعه مواد پلیمری جدید با رسانندگی یونی زیاد باید انجام شود. بسیاری از روش‌ها از جمله کوپلیمرشدن، ایجاد شبکه عرضی و آمیخته‌سازی در مهندسی ساختار پلیمرها می‌تواند مانع از بلورش زنجیرهای پلیمری و در نتیجه بهبود رسانایی یونی شود. تولید الکترولیت‌های پلیمری با رسانندگی یونی زیاد (بیش از 10^{-3} S/cm) در دمای معمولی چالش بزرگی است [۱۳۷، ۱۳۸]. اخیراً، ترکیب پلیمر-نمک لیتیم با مایعات یونی یا ترکیبات رسانای یونی، رویکرد عملی برای توسعه الکترولیت‌های پلیمری برای کاربرد در دمای معمولی است.

(ب) بهینه‌سازی مرزهای ضعیف با مقاومت تماسی زیاد بین الکتروود و الکترولیت امری ضروری است. بدین منظور استفاده از افزودنی‌ها یا نرم‌کننده‌های الکترولیت، روش‌های جدید ساخت الکتروودها مانند آمیخته‌سازی می‌تواند کمک فراوانی به بهبود مرز بین الکتروود و الکترولیت و نیز افزایش سطح تماس مؤثر کند.

(ج) عدد انتقال کم یون لیتیم یکی دیگر از چالش‌ها در استفاده از الکترولیت‌های پلیمری است. از این‌رو، تلاش‌های گسترده‌ای در راستای اصلاح ساختاری الکترولیت‌ها به منظور افزایش عدد انتقال کاتیون انجام می‌شود. بهبود عدد انتقال کاتیون لیتیم سبب کاهش قطبش، رشد دارینه‌ای لیتیم و مهار واکنش‌های نامطلوب در باتری‌ها می‌شود.

(د) پایداری الکتروشیمیایی و گرمایی الکترولیت‌های پلیمری باید بهبود یابد تا طول عمر آن‌ها افزایش یابد.

(ه) استفاده از روش‌های کم‌هزینه برای ساخت الکترولیت‌های پلیمری و باتری‌ها، امری ضروری برای کاربردهای تجاری آن‌هاست. به‌عنوان نمونه، روش‌های سنتز درجا روش مناسبی است که باید بیشتر بهینه شود.

(و) به منظور افزایش کاربردهای الکترولیت‌های پلیمری در سامانه‌های ذخیره انرژی، طراحی الکترولیت‌های پلیمری جدید با قابلیت‌های هوشمند مانند تغییر رنگ و زیست‌سازگاری پیشنهاد می‌شود. الکترولیت پلیمری با زیست‌سازگاری عالی می‌تواند تا حد زیادی قابلیت اطمینان باتری دستگاه‌های زیست‌پزشکی کاشته شده را در بدن انسان افزایش دهد.

با توجه به رشد سریع علائق دانشگاهی و صنعتی در توسعه الکترولیت‌های پلیمری و باتری‌های بر پایه لیتیم، انتظار می‌رود، پیشرفت‌های مهمی در آینده نزدیک حاصل شود تا چالش‌های مربوط به الکترولیت‌های پلیمری و باتری‌ها برطرف شود.

پایه الکترولیت‌های پلیمری فعلی و نیز باتری‌های لیتیومی نسل بعدی فراهم کند.

قدردانی

از حمایت‌های دانشگاه گلستان تشکر و قدردانی می‌شود.

علائم اختصاری

| | |
|-------|---|
| PAN | Polyacrylonitrile |
| PCL | Polycaprolactone |
| PEO | Polyethylene oxide |
| PEGMA | Poly(ethylene Glycol) Methyl Ether Methacrylate |

ذکر است، معماری باتری و کاربردهای فناوری هنوز در مراحل اولیه هستند و به روش‌های ارزیابی بهتری نیاز دارند. بنابراین به پژوهش‌های گسترده‌تری برای توسعه سامانه‌های ذخیره انرژی بر پایه الکترولیت‌های پلیمری نیاز است. امید می‌رود، این مقاله مسیر کارآمد و مؤثری را برای پیشرفت‌های مهم در توسعه پلیمرهای جدید و شناسایی پلیمرهای عامل‌دار مؤثر برای فناوری باتری‌های لیتیومی بر

| | |
|----------|--|
| PMMA | Poly(methyl methacrylate) |
| PVDF | Poly(vinylidene difluoride) |
| PVDF-HFP | Poly(vinylidene difluoride-co-hexafluoropropylene) |

۸- مراجع

- Zhang H., Zhou M.Y., Lin C.E., and Zhu B.K., Progress in Polymeric Separators for Lithium Ion Batteries, *RSC Adv.*, **5**, 89848-89860, 2015.
- Barrera T.P., Bond J.R., Bradley M., Gitzendanner R., Darcy E.C., Armstrong M., and Wang C.Y., Next-Generation Aviation Li-Ion Battery Technologies Enabling Electrified Aircraft, *Electrochem. Soc. Interface.*, **31**, 69-73, 2022.
- Peled E., Golodnitsky D., Ardel G., and Eshkenazy V., The Role of SEI in Lithium and Lithium Ion Batteries, *MRS Online Proceedings Library*, **393**, 209-291, 1995.
- Ergus J.W., Ceramic and Polymeric Solid Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *J. Power Sources.*, **195**, 4554-4569, 2010.
- Chawla N., Bharti N., and Singh S., Recent Advances in Non-Flammable Electrolytes for Safer Lithium-Ion Batteries, *Batteries*, **5**, 19-44, 2019.
- Agbolaghi S., Mohammadi-Vanyar O., and Abbaspoor S., Stabilization of Polymer Solar Cells and Their Importance in Photovoltaic Systems: A Review, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, (Persian), **34**, 99-129, 2021.
- Linden D., *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill, New York, 1995.
- Tarascon J.M., and Armand M., Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries, *Nature*, **414**, 359-367, 2001.
- Zhang J., Zhang L., Sun F., and Wang Z., An Overview on Thermal Safety Issues of Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicle Application, *Ieee Access*, **6**, 23848-23863, 2018.
- Zaboli A., Raissi H., Hashemzadeh H. and Farzad F., Toward Efficient Electrodes for a High-Performance fast-charge Li-Ion Battery: A DFT Calculations and Molecular Dynamics Simulation Study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **25**, 23937-23953, 2023.
- Arya A. and Sharma A.L., A Glimpse on All-Solid-State Li-ion Battery (ASSLIB) Performance Based on Novel Solid Polymer Electrolytes: A Topical Review, *J. Mater. Sci.*, **55**, 6242-6304, 2020.
- Günter F.J., Burgstaller C., Konwitschny F., and Reinhart G., Influence of The Electrolyte Quantity on Lithium-Ion Cells, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A1709-A1714, 2019.
- Mukherjee R., Krishnan R., Lu T.M., and Koratkar N., Nanostructured Electrodes for High-Power Lithium Ion Batteries, *Nano Energy*, **1**, 518-533, 2012.
- Wang Y. and Cao G., Developments in Nanostructured Cathode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries, *Adv. Mater.*, **20**, 2251-2269, 2008.
- Yang L.C., Guo W.L., Shi Y., and Wu Y.P., Graphite@MoO₃ Composite as Anode Material for Lithium Ion Battery in Propylene Carbonate-Based Electrolyte, *J. Alloys Compd.*, **501**, 218-220, 2010.
- Chan C.K., Patel R.N., O'Connell M.J., Korgel B.A., and Cui Y., Solution-Grown Silicon Nanowires for Lithium-Ion Battery Anodes, *ACS Nano*, **4**, 1443-1450, 2010.

17. Nobili F., Mancini M., Dsoke S., Tossici R., and Marassi R., Low-Temperature Behavior of Graphite–Tin Composite Anodes for Li-Ion Batteries, *J. Power Sources*, **195**, 7090-7097, 2010.
18. Gao J., Fu L.J., Zhang H.P., Zhang T., Wu Y.P., and Wu H.Q., Suppression of PC Decomposition at the Surface of Graphitic Carbon by Cu Coating, *Electrochem. commun.*, **8**, 1726-1730, 2016.
19. Chang H., Wu Y.R., Han X., and Yi T.F., Recent Developments in Advanced Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Energy Mater.*, **1**, 24-47, 2021.
20. Wang Z., Wu C., Liu L., Wu F., Chen L., and Huang X. Electrochemical Evaluation and Structural Characterization of Commercial LiCoO₂ Surfaces Modified with MgO for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, 466-471, 2002.
21. Cho J., Kim C.S., and Yoo S.I., Improvement of Structural Stability of LiCoO₂ Cathode During Electrochemical Cycling by Sol–Gel Coating of SnO₂, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 362-365, 2000.
22. Zhang Y., Lai J., Gong Y., Hu Y., Liu J., Sun C., and Wang Z.L., A Safe High-Performance All-Solid-State Lithium–Vanadium Battery with a Freestanding V₂O₅ Nanowire Composite Paper Cathode, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 34309-34316, 2016.
23. Lecarme L., Consonni V., Lafolet F., Cossuet T., Mermoux M., Sauvage F., Nourdine A., Alloin F., and Leprêtre J.C., ZnO Nanowires as a Promotor of High Photoinduced Efficiency and Voltage Gain for Cathode Battery Recharging, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 6254-6262, 2019.
24. Kirubakaran K.P., Senthil C., Raghu S.C., Priyadarshini M., Kamalakannan S., Prakash M., Lee C.W., and Vediappan K., Vanadium Silicon-Oxyfluoride Nanowires for Lithium Storage Systems: A Perfect Synergy for Dynamic Simple Spot Synthesis, *Mater. Sci. Eng. B*, **269**, 115164, 2021.
25. Zhang F., Wang C., Huang G., Yin D., and Wang L., FeS₂@C Nanowires Derived from Organic-Inorganic Hybrid Nanowires for High-Rate and Long-Life Lithium-Ion Batteries, *J. Power Sources*, **328**, 56-64, 2016.
26. De Jesus L.R., Horrocks G.A., Liang Y., Parija A., Jaye C., Wangoh L., Wang J., Fischer D.A., Piper L.F., Prendergast D., and Banerjee S., Mapping Polaronic States and Lithiation Gradients in Individual V₂O₅ Nanowires, *Nat. Commun.*, **7**, 12022, 2016.
27. Christensen C.K., Bøjesen E.D., Sørensen D.R., Kristensen J.H., Mathiesen J.K., Iversen B.B., and Ravnsbæk D.B., Structural Evolution During Lithium-and Magnesium-Ion Intercalation in Vanadium Oxide Nanotube Electrodes for Battery Applications, *ACS Appl. Nano Mater.*, **1**, 5071-5082, 2018.
28. Shobana M.K., Metal Oxide Coated Cathode Materials for Li Ion Batteries—A Review, *J. Alloys Compd.*, **802**, 477-487, 2019.
29. Fergus J.W., Recent Developments in Cathode Materials for Lithium Ion Batteries, *J. Power Sources*, **195**, 939-954, 2010.
30. Choi J., Son B., Ryou M.H., Kim S.H., Ko J.M., and Lee Y.M., Effect of LiCoO₂ Cathode Density and thickness on Electrochemical Performance of Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **4**, 27-33, 2013.
31. Lu J., Li Y., and Huang W., Study on Structure and Electrical Properties of PVDF/Li_{3/8}Sr_{7/16}Zr_{1/4}Ta_{3/4}O₃ Composite Solid Polymer Electrolytes for Quasi-Solid-State Li Battery, *Mater. Res. Bull.*, **153**, 111880, 2022.
32. Han L., Liao C., Mu X., Wu N., Xu Z., Wang J., Song L., Kan Y., and Hu Y., Flame-Retardant ADP/PEO Solid Polymer Electrolyte for Dendrite-Free and Long-Life Lithium Battery by Generating Al, P-rich SEI Layer, *Nano Lett.*, **21**, 4447-4453, 2021.
33. Wang Z., Ma J., Cui P., and Yao X., High-Rate Solid Polymer Electrolyte Based Flexible All-Solid-State Lithium Metal Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 34649-34655, 2022.
34. Singh S.K., Dutta D.P., Gupta H., Srivastava N., Mishra R., Meghnani D., Tiwari R.K., Patel A., Tiwari A., and Singh R.K., Electrochemical Investigation of Double Layer Surface-Functionalized Li-NMC Cathode with Nano-Composite Gel Polymer Electrolyte for Li-Battery Applications, *Electrochim. Acta*, **435**, 141328, 2022.
35. Pan X., Yang P., Guo Y., Zhao K., Xi B., Lin F., and Xiong S., Electrochemical and Nanomechanical Properties of TiO₂ Ceramic Filler Li-Ion Composite Gel Polymer Electrolytes for Li Metal Batteries, *Adv. Mater. Interfaces.*, **8**, 2100669, 2021.
36. Long M.C., Wang T., Duan P.H., Gao Y., Wang X.L., Wu G., and Wang Y.Z., Thermotolerant and Fireproof Gel Polymer Electrolyte Toward High-Performance and Safe Lithium-ion Battery, *J. Energy Chem.*, **65**, 9-18, 2022.
37. Sazhin S.V., Harrup M.K., and Gering K.L., Characterization

- of Low-Flammability Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *J. Power Sources*, **196**, 3433-3438, 2011.
38. Long L., Wang S., Xiao M., and Meng Y., Polymer Electrolytes for Lithium Polymer Batteries, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 10038-10069, 2016.
 39. Aram E., Ehsani M., and Khonakdar, H.A., Improvement of Ionic Conductivity and Performance of Quasi-Solid-State Dye Sensitized Solar Cell Using PEO/PMMA Gel Electrolyte, *Thermochim. Acta*, **615**, 61-67, 2015.
 40. An Y., Han X., Liu Y., Azhar A., Na J., Nanjundan A.K., Wang S., Yu J., and Yamauchi Y., Progress in Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries and Beyond, *Small*, **18**, 2103617, 2022.
 41. Li S., Jiang K., Wang J., Zuo C., Jo Y.H., He D., Xie X., and Xue, Z. Molecular Brush with Dense PEG Side Chains: Design of a Well-Defined Polymer Electrolyte for Lithium-Ion Batteries, *Macromolecules*, **52**, 7234-7243, 2019.
 42. Swaby S., Ureña N., Pérez-Prior M.T., del Río C., Várez A., Sanchez J.Y., Iojoiu C. and Levenfeld B., Proton Conducting Sulfonated Polysulfone and Polyphenylsulfone Multiblock Copolymers with Improved Performances for Fuel Cell Applications, *J. Ind. Eng. Chem.*, **122**, 366-377, 2023.
 43. Salahshouri Z., Mehdipour-Ataei S., Babanzadeh S., and Mohammadi M., Preparation and Characterization of New Types of Sulfonated Poly (ether sulfide sulfone) for Application in Fuel Cell, *Polym. Plast. Technol. Mater.*, **62**, 86-98, 2023.
 44. Mojarrad N.R., Kirloğlu A.C., and Kaplan B.Y., P(VDF-TrFE) Reinforced Composite Membranes Fabricated Via Sol-Gel and Dual-Field Electrospinning for Reduced Relative Humidity Operation of PEM Fuel Cells, *Solid State Ion.*, **392**, 116152, 2023.
 45. Deng D., Li-Ion Batteries: Basics, Progress, and Challenges, *Energy Sci. Eng.*, **3**, 385-418, 2015.
 46. Heidari A.A., Mahdavi H., and Karami M., Recent Advances in Polyolefin-Based Separators for Li-ion Battery Applications: A Review, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 423-442, 2022.
 47. Costa C.M., Lee Y.H., Kim J.H., Lee S.Y., and Lanceros-Méndez S., Recent Advances on Separator Membranes for Lithium-ion Battery Applications: From Porous Membranes to Solid Electrolytes, *Energy Storage Mater.*, **22**, 346-375, 2019.
 48. Arya A. and Sharma A.L., Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries: A Critical Study, *Ionics*, **23**, 497-540, 2017.
 49. Fang L., Sun W., Hou W., Mao Y., Wang Z., and Sun K., Quasi-Solid-State Polymer Electrolyte Based on Highly Concentrated LiTFSI Complexing DMF for Ambient-Temperature Rechargeable Lithium Batteries, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **61**, 7971-7981, 2022.
 50. Wang R., Liu F., Duan J., Ren Y., Li M., and Cao J., Enhanced Electrochemical Performance of Al-and Nb-codoped LLZO Ceramic Powder and its Composite Solid Electrolyte, *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 13912-13921, 2021.
 51. Jin L., Ahmed F., Ryu T., Yoon S., Zhang W., Lee Y., Kim D., Jang H., and Kim W., Highly Conductive and Flexible Gel Polymer Electrolyte with Bis(fluorosulfonyl) imide Lithium Salt via UV Curing for Li-Ion Batteries, *Membranes*, **9**, 139-150, 2019.
 52. Yang J., Wang X., Zhang G., Ma A., Chen W., Shao L., Shen C., and Xie K., High-Performance Solid Composite Polymer Electrolyte for All Solid-State Lithium Battery Through Facile Microstructure Regulation, *Front. Chem.*, **7**, 388-399, 2019.
 53. Zhang N., Wu S., Zheng H., Li G., Liu H., and Duan H., Recent Progress of Multilayer Polymer Electrolytes for Lithium Batteries, *Energy Mater.*, **3**, p.300009, 2023.
 54. Dehghani E., Salami-Kalajahi M., Moghaddam A.R., and Roghani-Mamaqani H., Preparation of Nanocomposite Polymer Electrolytes by Incorporating Poly[poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate]-grafted Poly(amidoamine) Dendrimer for High Performance Lithium Ion Batteries, *Eur. Polym. J.*, **186**, 111854, 2023.
 55. Ghafari M., Sanaee Z., Babaei A., and Mohajerzadeh S., Realization of High-Performance Room Temperature Solid State Li-Metal Batteries Using a LiF/PVDF-HFP Composite Membrane for Protecting an LATP Ceramic Electrolyte, *J. Mater. Chem. A.*, **11**, 7605-7616, 2023.
 56. Enayati-Gerdoodbar A., Eliseeva S.N., and Salami-Kalajahi M., A Review on The Effect of Nanoparticles/Matrix Interactions on The Battery Performance of Composite Polymer Electrolytes, *J. Energy Storage*, **68**, 107836, 2023.
 57. Yuan H., Luan J., Yang Z., Zhang J., Wu Y., Lu Z., and Liu H., Single Lithium-Ion Conducting Solid Polymer Electrolyte with Superior Electrochemical Stability and Interfacial Compatibility for Solid-State Lithium Metal Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 7249-7256, 2020.
 58. Zhou D., Shanmukaraj D., Tkacheva A., Armand M., and Wang G., Polymer Electrolytes for Lithium-Based Batteries:

- Advances and Prospects, *Chem*, **5**, 2326-2352, 2019.
59. Wang X., Zhu H., Girard G.M.A., Yunis R., Macfarlane D.R., Mecerreyes D., Bhattacharyya A.J., Howlett P.C., and Forsyth M., Preparation and Characterization of Gel Polymer Electrolytes Using Poly(ionic liquids) and High Lithium Salt Concentration Ionic Liquids, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 23844, 2017.
 60. Zhu Y., Xiao S., Shi Y., Yang Y., Hou Y., and Wu Y., A Composite Gel Polymer Electrolyte with High Performance Based on Poly(vinylidene fluoride) and Polyborate for Lithium Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1300647, 2014.
 61. Zhang J., Sun B., Huang X., Chen S., and Wang, G., Honeycomb-Like Porous Gel Polymer Electrolyte Membrane for Lithium Ion Batteries with Enhanced Safety, *Sci. Rep.*, **4**, 6007, 2014.
 62. Hamrahjoo M., Hadad S., Dehghani E., Salami-Kalajahi M., and Roghani-Mamaqani, H., Poly(Poly[ethylene glycol] methyl ether methacrylate)/Graphene Oxide Nanocomposite Gel Polymer Electrolytes Prepared by Controlled and Conventional Radical Polymerizations for Lithium Ion Batteries, *Int. J. Energy Res.*, **46**, 9114-9127, 2022.
 63. Balkanloo P.G., Marjani A.P., Zانبلی F., Mahmoudian M., Clay Mineral/Polymer Composite: Characteristics, Synthesis, and Application in Li-Ion Batteries: A Review, *Appl. Clay Sci.*, **228**, 106632, 2022.
 64. Meng N., Zhu X., and Lian F., Particles in Composite Polymer Electrolyte for Solid-State Lithium Batteries: A Review, *Particuology*, **60**, 14-36, 2022.
 65. Liu S., Liu W., Ba D., Zhao Y., Ye Y., Li Y., and Liu J., Filler-Integrated Composite Polymer Electrolyte for Solid-State Lithium Batteries, *Adv. Mater.*, **35**, 2110423, 2023.
 66. Yang X., Liu J., Pei N., Chen Z., Li R., Fu L., Zhang P., and Zhao J., The Critical Role of Fillers in Composite Polymer Electrolytes for Lithium Battery, *Nano-Micro Lett.*, **15**, 74-85, 2023.
 67. Kundu S. and Ein-Eli Y., A Review on Design Considerations in Polymer and Polymer Composite Solid-State Electrolytes for Solid Li Batteries, *J. Power Sources*, **553**, 232267, 2023.
 68. Yu Q., Jiang K., Yu C., Chen X., Zhang C., Yao Y., Jiang B., and Long H., Recent Progress of Composite Solid Polymer Electrolytes for All-Solid-State Lithium Metal Batteries, *Chin. Chem. Lett.*, **32**, 2659-2678, 2021.
 69. Zhang Q., Liu K., Ding F., and Liu X., Recent Advances in Solid Polymer Electrolytes for Lithium Batteries, *Nano Res.*, **10**, 4139-4174, 2017.
 70. Li J., Cai Y., Wu H., Yu Z., Yan X., Zhang Q., Gao T.Z., Liu K., Jia X., and Bao, Z., Polymers in Lithium-Ion and Lithium Metal Batteries, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2003239, 2021.
 71. Song J.Y., Wang Y.Y., and Wan C.C., Review of Gel-Type Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *J. Power Sources*, **77**, 183-197, 1999.
 72. Baskoro F., Wong H.Q., and Yen H.J., Strategic Structural Design of a Gel Polymer Electrolyte Toward a High Efficiency Lithium-Ion Battery, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 3937-3971, 2019.
 73. Marcinek M., Syzdek J., Marczewski M., Piszcz M., Niedzicki L., Kalita M., Plewa-Marczewska A., Bitner A., Wiczorek P., Trzeciak T., Kasprzyk M., Lezak P., Zukowska Z., Zalewska A., Wiczorek W., Electrolytes for Li-Ion Transport- Review, *Solid State Ion.*, **276**, 107-126, 2015.
 74. Mindemark J., Lacey M. J., Bowden T., Brandell D., Beyond PEO-Alternative Host Materials for Li⁺-Conducting Solid Polymer Electrolytes, *Prog. Polym. Sci.*, **81**, 114-143, 2018.
 75. Dias F.B., Plomp L., Veldhuis J.B.J., Trends in Polymer Electrolytes for Secondary Lithium Batteries, *J. Power Sources*, **88**, 169-191, 2000.
 76. Song J.Y., Wang Y.Y., and Wan C.C., Review of Gel-Type Polymer Electrolytes for Lithium-ion Batteries, *J. Power Sources*, **77**, 183-197, 1999.
 77. Aram E., Ehsani M., Khonakdar H.A., Jafari S.H., and Nouri N.R., Functionalization of Graphene Nanosheets and its Dispersion in PMMA/PEO Blend: Thermal, Electrical, Morphological and Rheological Analyses, *Fibers Polym.*, **17**, 174-180, 2016.
 78. Aram E., Ehsani M., Khonakdar H.A., Jafari S.H., and Abdollahi, S., Chemically Functionalized Graphene Nanosheets and Their Influence on Thermal Stability, Mechanical, Morphological, and Electrical Properties of Poly(methyl methacrylate)/Poly(ethylene oxide) Blend, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **57**, 156-165, 2018.
 79. Aram E., Ehsani M., Khonakdar H.A., and Abdollahi S., Improvement of Electrical, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(methyl methacrylate)/Poly(ethylene oxide) Blend Using Graphene Nanosheets, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **32**, 1176-1189, 2019.
 80. Fenton D.E., Parker J.M., and Wright P.V., Complexes of

- Alkali Metal Ions with Poly (ethylene oxide), *Polymer*, **14**, 589-595, 1973.
81. Xu K., Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-based Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.*, **104**, 4303-4418, 2004.
 82. Balo L., Gupta, H., Kumar Singh V., Kumar Singh R., Flexible Gel Polymer Electrolyte Based on Ionic Liquid EMIMTFSI for Rechargeable Battery Application, *Electrochim. Acta*, **230**, 123-131, 2017.
 83. Li C., Huang Y., Feng X., Zhang Z., and Liu P., High Electrochemical Performance Poly(ethylene oxide)/2, 4-Toluene Diisocyanate/Polyethylene Glycol as Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries, *J. Membr. Sci.*, **587**, 117179, 2019.
 84. Ai S., Wang T., Li T., Wan Y., Xu X., Lu H., Qu T., Luo S., Jiang J., Yu X., and Zhou D., A Chitosan/Poly(ethylene oxide)-Based Hybrid Polymer Composite Electrolyte Suitable for Solid-State Lithium Metal Batteries, *ChemistrySelect*, **5**, 2878-2885, 2020.
 85. Li W., Wu Y., Wang J., Huang D., Chen L., Yang G., Hybrid Gel Polymer Electrolyte Fabricated by Electrospinning Technology for Polymer Lithium-Ion Battery, *Eur. Polym. J.*, **67**, 365-372, 2015.
 86. Yuan G., Zhang H., Wang M., Chen X., Guo H., and Chen X., Study of Poly(organic palygorskite-methyl methacrylate)/Poly(ethylene oxide) Blended Gel Polymer Electrolyte for Lithium-Ion Batteries, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 49799, 2021.
 87. Ahn C.H., Kim J.J., Yang W.S., and Cho H.K., Multiple Functional Biomolecule-Based Metal-Organic-Framework-Reinforced Polyethylene Oxide Composite Electrolytes for High-Performance Solid-State Lithium Batteries, *J. Power Sources*, **557**, 232528, 2023.
 88. Sun J., Li Y., Zhang Q., Hou C., Shi Q., and Wang H., A Highly Ionic Conductive Poly(methyl methacrylate) Composite Electrolyte with Garnet-Typed $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ Nanowires, *Chem. Eng. J.*, **375**, 121922, 2019.
 89. Vondrak J., Sedlarikova M., Velicka J., Klapste B., Novak V., and Reiter J., Gel Polymer Electrolytes Based on PMMA, *Electrochim. Acta*, **46**, 2047-2048, 2001.
 90. Bergman M., Bergfelt A., Sun B., Bowden T., Brandell D., and Johansson P., Graft Copolymer Electrolytes for High Temperature Li-Battery Applications, Using Poly (methyl methacrylate) Grafted Poly(ethylene glycol) Methyl Ether Methacrylate and Lithium Bis(trifluoromethanesulfonimide), *Electrochim. Acta*, **175**, 96-103, 2015.
 91. Li L., Wang F., Li J., Yang X., and You J., Electrochemical Performance of Gel Polymer Electrolyte with Ionic Liquid and PUA/PMMA Prepared by Ultraviolet Curing Technology for Lithium-Ion Battery, *Int. J. Hydrog.*, **42**, 12087-12093, 2017.
 92. Mazuki N.F., Kufian M.Z., Nagao Y., and Samsudin A.S., Correlation studies Between Structural and Ionic Transport Properties of Lithium-ion Hybrid Gel Polymer Electrolytes based PMMA-PLA, *J. Polym. Environ.*, **30**, 1864-1879, 2022.
 93. Guan X., Chen F., Li Z., Zhou H., and Ma, X., Influence of a Rigid Polystyrene Block on the Free Volume and Ionic Conductivity of a Gel Polymer Electrolyte Based on Poly(methyl methacrylate)-block-Polystyrene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 43901, 2016.
 94. Huang W., Zhu Z., Wang L., Wang S., Li H., Tao Z., Shi J., Guan L., Chen J., Quasi-Solid-State Rechargeable Lithium-Ion Batteries with a Calix[4]quinone Cathode and Gel Polymer Electrolyte, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **52**, 9162-9166, 2013.
 95. Abdollahi S., Sadadi H., Ehsani M., and Aram E., Highly Efficient Polymer Electrolyte based on Electrospun PEO/PAN/single-layered Graphene Oxide, *Ionics*, **27**, 3477-3487, 2021.
 96. Abdollahi S., Ehsani M., Morshedjian J., Khonakdar H.A., and Aram, E., Application of Response Surface Methodology in Assessing the Effect of Electrospinning Parameters on the Morphology of Polyethylene Oxide/Polyacrylonitrile Blend Nanofibers Containing Graphene Oxide, *Polym. Bull.*, **76**, 1755-1773, 2019.
 97. Ren W., Huang Y., Xu X., Liu B., Li S., Luo C., Li X., Wang M., and Cao H., Gel Polymer Electrolyte with High Performances Based on Polyacrylonitrile Composite Natural Polymer of Lignocellulose in Lithium Ion Battery, *J. Mater. Sci.*, **55**, 12249-12263, 2020.
 98. Kang S.H., Jang J.K., Jeong H.Y., So S., Hong S.K., Hong Y.T., Yoon S.J., and Yu D.M., Polyacrylonitrile/Phosphazene Composite-Based Heat-Resistant and Flame-Retardant Separators for Safe Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, **5**, 2452-2461, 2022.
 99. Patel M., Gnanavel M., Bhattacharyya A.J., Utilizing an Ionic Liquid for Synthesizing a Soft Matter Polymer "Gel" Electrolyte for High Rate Capability Lithium-Ion Batteries, *J. Mater. Chem. A*, **21**, 17419-17424, 2011.
 100. Liu B., Huang Y., Cao H., Zhao L., Huang Y., Song A., Lin

- Y., Ling X., and Wang M., A Novel Porous Gel Polymer Electrolyte Based on Poly(acrylonitrile-polyhedral oligomeric silsesquioxane) with High Performances for Lithium-Ion Batteries, *J. Membr. Sci.*, **545**, 140-149, 2018.
101. Flora X.H., Ulaganathan M., Babu R.S., and Rajendran, S., Evaluation of Lithium Ion Conduction in PAN/PMMA-based Polymer Blend Electrolytes for Li-Ion Battery Applications, *Ionics*, **18**, 731-736, 2012.
102. Shen Z., Zhong J., Jiang S., Xie W., Zhan S., Lin K., Zeng L., Hu H., Lin G., Lin Y., and Sun S., Polyacrylonitrile Porous Membrane-Based Gel Polymer Electrolyte by in Situ Free-Radical Polymerization for Stable Li Metal Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 41022-41036, 2022.
103. Bi H., Sui G., and Yang X., Studies on Polymer Nanofibre Membranes with Optimized Core-Shell Structure as Outstanding Performance Skeleton Materials in Gel Polymer Electrolytes, *J. Power Sources*, **267**, 309-315, 2014.
104. Manafi P., Nazockdast H., Gomari S., Manafi M.R., Sedighi S., Bertoli L., and Magagnin L., Morphology and Electrochemical Properties of a Gel Blend Polymer Electrolyte Based on PVDF-HFP/PEO Blend, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 55-69, 2021.
105. Zhu M., Wu J., Wang Y., Song M., Long L., Siyal S.H., Yang X., and Sui G., Recent Advances in Gel Polymer Electrolyte for High-Performance Lithium Batteries, *J. Energy Chem.*, **37**, 126-142, 2019.
106. Hou H., Huang B., Yu X., Lan J., Ming S., Rong J., Liu X., and Chen F., Compatible Composite Electrolyte Membrane $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ /SB-PVDF for Solid-State Lithium Ion Battery, *J. Energy Storage*, **68**, 107680, 2023.
107. Fasciani C., Panero S., Hassoun J., Scrosati B., Novel Configuration of Poly(vinylidenedifluoride)-based Gel Polymer Electrolyte for Application in Lithium-Ion Batteries, *J. Power Sources*, **294**, 180-186, 2015.
108. Zhang M. Y., Li M. X., Chang Z., Wang Y. F., Gao J., Zhu Y. S., Wu Y. P., and Huang W., A Sandwich PVDF/HEC/PVDF Gel Polymer Electrolyte for Lithium Ion Battery, *Electrochim. Acta*, **245**, 752-759, 2017.
109. Zhang P., Li R., Huang J., Liu B., Zhou M., Wen B., Xia Y., and Okada S., Flexible Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-based Gel Polymer Electrolyte for High-Performance Lithium-ion Batteries, *RSC Adv.*, **11**, 11943-11951, 2021.
110. Kuo P. L., Tsao C. H., Hsu C. H., Chen S. T., and Hsu H. M., A New Strategy for Preparing Oligomeric Ionic Liquid Gel Polymer Electrolytes for High-Performance and Nonflammable Lithium Ion Batteries, *J. Membr. Sci.*, **499**, 462-469, 2016.
111. Luo K., Shao D., Yang L., Liu L., Chen X., Zou C., Wang D., Luo Z., and Wang X., Semi-Interpenetrating Gel Polymer Electrolyte Based on PVDF-HFP for Lithium Ion Batteries, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 49993, 2021.
112. Li J., Zhu L., Xu J., Jing M., Yao S., Shen X., Li S., and Tu F., Boosting the Performance of Poly(ethylene oxide)-based Solid Polymer Electrolytes by Blending with Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) for Solid-State Lithium-Ion Batteries, *Int. J. Energy Res.*, **44**, 7831-7840, 2020.
113. Yang T., Chin C.T., Cheng C.H., and Zhao J., Silane-Modified $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ in Thermoplastic Polyurethane-Based Polymer Electrolyte for All-Solid-State Lithium Battery, *J. Solid State Electrochem.*, **27**, 2509-2521, 2023.
114. Zhao Z., Wu B., Zhang Y., Cui J., Zhang L., Su Y., and Wu F., A Promising Composite Solid Electrolyte of Garnet-Type LLZTO and Succinonitrile in Thermal Polyurethane Matrix for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. commun.*, **150**, 107472, 2023.
115. Li C., Ou L., Liu Y., Xu L., Zhou S., Guo L., Liu H., Zhang Z., Cui M., Chen G., and Huang J., A Cellulose/Polyethylene Oxide Gel Polymer Electrolyte with Enhanced Mechanical Strength and High Ionic Conductivity for Lithium-Ion Batteries, *Adv. Mater. Technol.*, **8**, 2202002, 2023.
116. Ghasemzadeh Mohammadi H., Jamshidbeigi S., and Dargahi M., Nanomagnetic Hydrogels Based on Carboxymethylcellulose/Diatomaceous Earth Grafted with Acrylamide for Adsorption of Cationic Crystal Violet Dye, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 171-185, 2018.
117. Xiao S., Wang F., Yang Y., Chang Z., and Wu Y., An Environmentally Friendly and Economic Membrane Based on Cellulose as a Gel Polymer Electrolyte for Lithium Ion Batteries, *RSC Adv.*, **4**, 76-81, 2014.
118. Zhu Y.S., Xiao S.Y., Li M.X., Chang Z., Wang F.X., Gao J., and Wu Y.P., Natural Macromolecule based Carboxymethyl Cellulose as a Gel Polymer Electrolyte with Adjustable Porosity for Lithium Ion Batteries, *J. Power Sources*, **288**, 368-375, 2015.
119. Andersson R., Hernández G., See J., Flaim T.D., Brandell D., and Mindemark J., Designing Polyurethane Solid Polymer

- Electrolytes for High-Temperature Lithium Metal Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, **5**, 407-418, 2022.
120. Bao J., Qu X., Qi G., Huang Q., Wu S., Tao C., Gao M., and Chen, C., Solid Electrolyte based on Waterborne Polyurethane and Poly (ethylene oxide) Blend Polymer for All-Solid-State Lithium Ion Batteries, *Solid State Ion.*, **320**, 55-63, 2018.
 121. Liu K., Liu M., Cheng J., Dong S., Wang C., Wang Q., Zhou X., Sun H., Chen X., and Cui G., Novel Cellulose/Polyurethane Composite Gel Polymer Electrolyte for High Performance Lithium Batteries, *Electrochim. Acta*, **215**, 261-266, 2016.
 122. Mindemark J., Sun B., Torma E., and Brandell D., High Performance Solid Polymer Electrolytes for Lithium Batteries Operational at Ambient Temperature, *J. Power Sources*, **298**, 166-170, 2015.
 123. Fonseca C. P., Rosa D. S., Gaboardi F., and Neves S., Development of a Biodegradable Polymer Electrolyte for Rechargeable Batteries, *J. Power Sources*, **155**, 381-384, 2006.
 124. Hadad S., Hamrahjoo M., Dehghani E., Salami-Kalajahi M., Eliseeva S.N. and Roghani-Mamaqani H., Semi-Interpenetrated Polymer Networks Based on Modified Cellulose and Starch as Gel Polymer Electrolytes for High Performance Lithium Ion Batteries, *Cellulose*, **29**, 3423-3437, 2022.
 125. Stephan A.M., Kumar T.P., Kulandainathan M.A., and Lakshmi N.A., Chitin-Incorporated Poly(ethylene oxide)-Based Nanocomposite Electrolytes for Lithium Batteries, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 1963-1971, 2009.
 126. Chen J., Wang C., Wang G., Zhou D., and Fan L.Z., An Interpenetrating Network Polycarbonate-Based Composite Electrolyte for High-Voltage All-Solid-State Lithium-Metal Batteries, *Energy Mater.*, **2**, 1-13, 2022.
 127. Zhou D., Zhou R., Chen C., Yee W. A., Kong J., Ding G., and Lu X., Non-Volatile Polymer Electrolyte Based on Poly(propylene carbonate), Ionic Liquid, and Lithium Perchlorate for Electrochromic Devices, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 7783-7789, 2013.
 128. Zhao J., Zhang J., Hu P., Ma J., Wang X., Yue L., Xu G., Qin B., Liu Z., Zhou X., and Cui G., A Sustainable and Rigid-Flexible Coupling Cellulose-Supported Poly(propylene carbonate) Polymer Electrolyte Towards 5V High Voltage Lithium Batteries, *Electrochim. Acta*, **188**, 23-30, 2016.
 129. Wang Q., Song W.L., Wang L., Song Y., Shi Q., and Fan L. Z., Electrospun Polyimide-based Fiber Membranes as Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *Electrochim. Acta*, **132**, 538-544, 2014.
 130. Chai J., Liu Z., Ma J., Wang J., Liu X., Liu H., Zhang J., Cui G., and Chen L., In Situ Generation of Poly(vinylene carbonate) Based Solid Electrolyte with Interfacial Stability for LiCoO₂ Lithium Batteries, *Adv. Sci.*, **4**, 1600377, 2017.
 131. Li J., Lin Y., Yao H.H., Yuan C.F., and Liu J., Tuning Thin-Film Electrolyte for Lithium Battery by Grafting Cyclic Carbonate and Combed Poly(ethylene oxide) on Polysiloxane, *ChemSusChem*, **7**, 1901-1908, 2014.
 132. Sohn J.Y., Choi J.H., Kim P.W., Hwang I.T., Shin J., Jung C.H., and Lee Y.M., In-Situ Preparation of Chemically-Crosslinked Polyvinylpyrrolidone Gel Polymer Electrolyte for Lithium ion Battery via Room-Temperature Electron Beam-induced Gelation, *Radiat. Phys. Chem.*, **211**, 111047, 2023.
 133. Chi S.K., and Seung M.O., Importance of Donor Number in Determining Solvating Ability of Polymers and Transport Properties in Gel-Type Polymer Electrolytes, *Electrochim. Acta*, **45**, 2101-2109, 2000.
 134. Tarascon J.M., Key Challenges in Future Li-Battery Research, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Phys. Eng. Sci.*, **368**, 3227-3241, 2010.
 135. Li C., Wang Z.Y., He Z.J., Li Y.J., Mao J., Dai K.H., Yan C., and Zheng J.C., An Advance Review of Solid-State Battery: Challenges, Progress and Prospects, *Sustain. Mater. Technol.*, **29**, e00297, 2021.
 136. Ren W., Ding C., Fu X., and Huang, Y., Advanced Gel Polymer Electrolytes for Safe and Durable Lithium Metal Batteries: Challenges, Strategies, and Perspectives, *Energy Storage Mater.*, **34**, 515-535, 2021.
 137. Mohammadi M., Mehdipour-Ataei S., The Role and Characteristics of the Polymeric Membrane in Vanadium Redox Flow Battery: A Review, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 411-434, 2023.
 138. Mohammadi M., Mehdipour-Ataei S., and Mohammadi N., Polymeric Membranes as Battery Separators, *Membrane Potential: An Overview*, Nava Scienc, 2019.