

بررسی عملکرد نانوسیم‌ها در هدایت یونی الکترولیت‌های پلیمری حالت جامد برای باتری‌های یون لیتیوم

طهمورث نوری ثابت^۱، حامد جمشیدی اول^۲، رضا شیدپور^۳، لیلیا ناجی^۴

۱ مازندران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، گروه مهندسی مواد

۲ مازندران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، گروه مهندسی مواد

۳ مازندران، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، گروه مهندسی مواد

۴ تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، گروه آموزشی شیمی کاربردی و آلی

چکیده ...

نانوسیم‌ها (Nanowires) یا نانوساختارهای تک‌بعدی به دلیل ویژگی‌های گوناگون، چون پایداری حرارتی بالا، استحکام مکانیکی مناسب و خصوصیات الکترونیکی، مغناطیسی و نوری، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. خواص نانوسیم‌ها، کاربردهای فوق‌العاده زیادی در تمامی صنایع به ویژه به عنوان افزودنی برای بهبود هدایت یونی الکترولیت پلیمری در باتری یون-لیتیوم ایجاد کرده است. نانوسیم‌ها در الکترولیت‌های پلیمری، می‌بایست ثابت دی‌الکتریک و چگالی بالا داشته، همچنین سبب بهبود عدد انتقال یون، خواص مکانیکی، خواص حرارتی، شیمیایی، الکتروشیمیایی و هدایت یونی شوند که برای کاربرد در غشاها بسیار مهم است. نانوسیم‌های اکسیدی به واسطه ویژگی‌های مطلوب مانند بهبود هدایت یونی، افزایش عدد انتقال لیتیوم، بهبود خواص مکانیکی، پایداری حرارتی بالا و پنجره پتانسیل الکتروشیمیایی وسیع، به طور گسترده در الکترولیت‌های باتری استفاده می‌شوند. در این مقاله، نانوسیم‌های مورد استفاده در الکترولیت‌های پایه پلیمری و الزامات عملکردی، بررسی شده است. همچنین، روش‌های ساخت نانوسیم‌ها، الکترولیت‌های پلیمری و راهکارهای شناخته شده برای بهبود ویژگی‌های هدایت یونی، مکانیکی و الکتروشیمیایی شرح داده شده، اثر نانوسیم‌ها بر هدایت یونی و عملکرد الکتروشیمیایی باتری یون-لیتیوم نیز مطرح شده است.

واژه‌های کلیدی:

نانوسیم
هدایت یونی
الکترولیت‌های پلیمری
حالت جامد
باتری‌های یون-لیتیوم

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

h.jamshidi@nit.ac.ir

۱ مقدمه

اشتعال پذیری و معایب الکتروشیمیایی دیگر هستند به طور گسترده‌ای به عنوان انتخاب مناسب و امیدوارکننده برای تولید باتری‌های یون-لیتیوم در نظر گرفته می‌شوند [۳].

الکترولیت‌های پلیمری حالت جامد با هدف افزایش ایمنی، چگالی انرژی و توانایی جریان یا بار تولید می‌شود. وظیفه این فیلم متخلخل، جلوگیری از ایجاد مدار کوتاه، از طریق جدا کردن آند و کاتد از یکدیگر، به منظور افزایش ایمنی باتری است. الکترولیت‌های پلیمری به سه دسته الکترولیت‌های جامد پلیمری (SPE)، ژل پلیمری (GPE) و کامپوزیت پلیمری (CPE) تقسیم می‌شوند. سازوکار هدایت یونی در SPE به طور دقیق با حرکت زنجیره‌های پلیمری ارتباط دارد. بنابراین SPE به عنوان مواد جایگزین الکترولیت‌های مایع باید دارای هدایت یونی مطلوب باشند تا انتقال یون راحت تر انجام شود. هدایت یونی SPE با استفاده از معادله (۱) محاسبه می‌شود که در آن A مساحت سطح الکتروود، L ضخامت غشا و مقاومت توده است [۴-۶].

$$\sigma = L/R_b.A \quad (1)$$

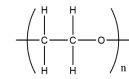
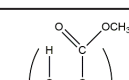
جدول (۱) ویژگی پلیمرهای رایج برای تهیه الکترولیت‌های پلیمری را نشان می‌دهد. تحقیقات نشان می‌دهد ویژگی

باتری‌های لیتیومی حالت جامد، امیدوارکننده‌ترین منابع ذخیره انرژی، برای نسل‌های آینده به شمار می‌روند. امروزه باتری‌های یون-لیتیوم، به دلیل ویژگی‌های مطلوبی چون چگالی انرژی بالا، شارژ سریع، سرعت تخلیه خودبه‌خودی کم تر، وزن پایین و سازگاری بیش تر با محیط زیست در وسایل نقلیه الکتریکی، دستگاه‌های ذخیره انرژی و همچنین در بازار محصولات الکترونیکی استفاده می‌شوند؛ با این حال، هدایت یونی پایین به عنوان یکی از عوامل اصلی محدودیت بهبود باتری‌های لیتیومی است [۲، ۱]. اقدام مؤثر برای حل این مسئله، افزودن نانوسیم‌ها به الکترولیت‌های پلیمری است که به واسطه بهبود زنجیره‌های پلیمری، افزایش مجاری مهاجرت یون‌ها، نقش تعیین‌کننده‌ای در انتقال یون، استحکام مکانیکی، پایداری حرارتی، چگالی انرژی، افزایش چرخه شارژ و تخلیه و نرخ کارایی در مقایسه با الکترولیت‌های بدون نانوسیم‌ها را دارند [۳].

۱۲ الکترولیت‌های پلیمری در باتری یون-لیتیوم

الکترولیت یکی از اجزای مهم باتری است. الکترولیت‌های پلیمری برخلاف الکترولیت‌های مایع که دارای نشتی،

جدول ۱ ویژگی پلیمرهای رایج برای تهیه الکترولیت‌های پلیمری را نشان می‌دهد [۷-۱۳].

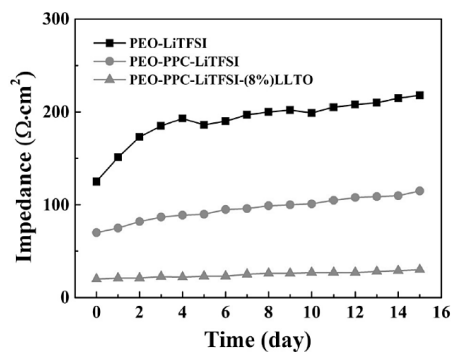
ویژگی‌ها	دمای (°C)		فرمول مولکولی	الکترولیت پلیمری
	ذوب	انتقال شیشه‌ای		
خواص مکانیکی مناسب [۷]. بلورینگی زیاد و محدود شدن انتقال یون لیتیوم [۸].	۶۵	-۶۴		PEO
استحکام مکانیکی مناسب، انعطاف پذیری زیاد [۹]. ایجاد اتصال کوتاه، وجود ناخالصی‌ها [۱۰].	۱۷۱	-۴۰		PVDF
مقاومت به اشتعال، عدم سازگاری با الکتروود لیتیوم و تشکیل عایق بر سطح الکتروود [۱۱].	۳۱۷	۱۲۵		PAN
خواص فیزیکی مناسب، انعطاف پذیری کم [۱۲].	بی شکل	۱۰۵		PMMA
قیمت پایین، و اشتعال پذیری کم، فرآوری عالی، رفتار مکانیکی شکننده، مشکلات زیست محیطی در تولید مونومر VC، استحکام ضربه‌ای کم و پایداری گرمایی ضعیف [۱۳].	۲۲۰	۸۰		PVC
مقاومت شیمیایی عالی، پایداری گرمایی، حلالیت مناسب، بلورینگی کم [۱۳]. استحکام مکانیکی ضعیف، قیمت بالا [۱۰].	۱۳۵	-۹۰		P(VDF-HFP)

می‌رود، برای حل این مشکل، می‌توان از افزودن نرم‌کننده‌ها، استفاده از روش وارونگی فاز برای ایجاد تخلخل، افزودن نانوساختارهای صفر، یک، دو و سه بعدی در الکترولیت‌های پلیمری و ترکیب پلیمرهای مختلف اشاره کرد. در این میان، استفاده از نانوساختارها در زمینه الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیتی، به دلیل کاهش درجه بلورینگی پلیمرها، مهاجرت یون‌ها در بخش پلیمری و همچنین بین دو فاز نانوسیم و اجزای دیگر الکترولیت و نهایتاً هدایت یون لیتیوم در درون نانوساختار، اثربخشی بیش‌تری در بهبود هدایت یونی، پایداری گرمایی و استحکام مکانیکی دارد [۱۸، ۱۹]. شکل (۱) مقایسه هدایت یونی در الکترولیت‌های پلیمری مختلف را نشان می‌دهد [۴]. در شکل (۱) ارزیابی مقاومت الکترولیت‌های پلیمری شامل پلی‌اتیلن اکسید PEO، پروپیلن کربنات PPC و نانوسیم‌های LLTO دارای هدایت یونی می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، الکترولیت پلیمری کامپوزیتی شامل PEO-PPC و نانوسیم‌های LLTO دارای کم‌ترین مقاومتند. نانوذرات به عنوان ساختار صفر بعدی با هدف بهبود عملکرد الکتروشیمیایی، پایداری ساختار و استحکام مکانیکی در الکترولیت‌های پلیمری افزوده می‌شوند.

با این حال، هدایت یونی و استحکام مکانیکی مناسبی در الکترولیت‌ها ایجاد نمی‌کنند. در حالی که، نانوسیم‌ها به عنوان ساختار یک بعدی، هدایت یونی بالا و استحکام مکانیکی مناسبی در الکترولیت‌های پلیمری ایجاد می‌کند. شکل (۲) مسیرهای هدایت یونی در نانوذرات (الف و ج) و نانوسیم‌های موجود در زمینه پلیمری (ب) را نشان می‌دهد که هدایت یونی در سطح و بین مجاری نانوسیم‌های هم‌راستا شده بیش‌تر از سطح و بین نانو ذرات است [۳].

۳-۱ روش‌های تهیه نانوسیم‌ها، نانو ساختارهای تک بعدی

نانوسیم‌ها (ساختارهای تک بعدی) می‌توانند به صورت



شکل ۱ مقایسه هدایت یونی در الکترولیت‌های پلیمری مختلف در دمای ۶۰ °C [۴].

الکترولیت‌های پلیمری بر پایه پلی‌اتیلن اکسید PEO، پلی‌وینیلیدین فلوراید PVDF هدایت یونی بالاتری نسبت به الکترولیت‌های پلیمری بر پایه پلی‌وینیل کلرید PVC، پلی‌متیل متاکریلات PMMA، پلی‌آکریلونیتریل PAN، پلی‌وینیلیدین فلوراید-هگزافلوئوروپروپیلن (PVDF-HFP) ایجاد می‌کند.

PVDF پلیمر نیمه بلوری و گرمانرم با واحد تکراری است که دارای استحکام مکانیکی زیاد، مقاومت شیمیایی و ثبات گرمایی خوب است [۱۴]. پلیمر PEO با فرمول شیمیایی دارای مقاومت سطحی کم و انعطاف پذیری، خواص کششی و قیمت مناسب است [۱۵]. از میان پلیمرهای نام برده، الکترولیت پلیمری بر پایه PEO و PVDF به علت پایداری الکتروشیمیایی زیاد به ترتیب (۷/۴) > و (۲۵/۴) > در باتری یون لیتیوم به عنوان گزینه‌های مناسب برای ساخت الکترولیت‌های پلیمری استفاده می‌شود. این پلیمرها پایداری نسبتاً زیادی در مقایسه با (PVDF-HFP) دارد. همچنین PVDF دارای ثابت دی الکتریک بالا است [۱۶].

۲-۱ روش‌های تهیه الکترولیت‌های پلیمری در باتری‌های یون لیتیوم

روش‌های تهیه الکترولیت‌های پلیمری شامل، وارونگی فاز/جدایش فاز، ریخته‌گری از محلول، روش پلیمر شدن درجا، روش الکتروریسی و روش غوطه‌وری است. در روش وارونگی فاز، غشاهای متخلخل با ساختارهای نامتقارن تشکیل می‌شود [۱۷]. در روش ریخته‌گری از محلول، الکترولیت از تبخیر حلال محلول پلیمری قالب‌گیری شده حاوی نمک لیتیومی به دست می‌آید. در روش پلیمر شدن درجا، ماتریس پلیمری با گرمادهی یا تابش دهی فرابنفش حاصل می‌شود. نکته کلیدی، توزیع مطلوب مواد افزودنی در بستر پلیمری است.

روش الکتروریسی، برای تولید نانوالیاف پلیمری کاربرد دارد که غشاهای متخلخل با اندازه حفره‌های کوچک تهیه می‌شود. در روش غوطه‌وری، غشای متخلخل در حلال حاوی نانوذرات مورد نظر فرو برده می‌شود که در این روش پایداری مکانیکی بالایی خواهیم داشت. از میان روش‌های تهیه الکترولیت‌های پلیمری، روش ریخته‌گری محلول به علت سادگی، یکی از آسان‌ترین روش‌ها برای تهیه الکترولیت‌های پلیمری است [۱۷].

۳ نانوسیم‌ها در الکترولیت‌های پلیمری حالت جامد

همان‌طوری که بیان شد، الکترولیت‌های پلیمری حالت جامد، هدایت یونی پایین دارند از آن‌جا که هدایت یونی مهم‌ترین شاخص در تعیین عملکرد الکترولیت‌های پلیمری به شمار

جامعه فناوری به خود جلب کرده است. معلوم شده است که به کارگیری فشار بر روی جامدات در دماهای بالا موجب رشد نانوسیم‌ها و ویسکریایی با قطر حدود ۵۰ nm می‌شود. رشد چنین نانوسیم‌هایی بر پایه نابه جایی مستقر در قاعده نانوسیم‌ها ادامه می‌یابد [۲۱].

۳-۱-۲ تولید بر پایه استفاده از الگو (قالب)

استفاده از الگو یا قالب در تولید مواد نانو ساختار، روش بسیار جامعی است که به عنوان روش پایین به بالا در نظر گرفته می‌شود. رایج‌ترین و در دسترس‌ترین قالب‌ها، غشاهای پلیمری حفره‌دار شده با حکاکی و تابش است که نانو سیم‌ها از طریق روش‌های رسوب‌دهی الکتروشیمیایی، رسوب‌دهی الکتروفوریتیک و پرسازی قالب تولید می‌شوند [۲۱].

۳-۱-۳ لیتوگرافی (Lithography)

روش لیتوگرافی، روش بالا به پایین است. لیتوگرافی رویکرد دیگری در تولید نانوسیم‌ها در پیش دارد. تاکنون روش‌های بسیاری نظیر لیتوگرافی پرتو الکترونی، لیتوگرافی پرتو یونی، لیتوگرافی STM، لیتوگرافی پرتو ایکس، لیتوگرافی پروب پروکسیال (Proxial-probe Lithography) و فتولیتوگرافی میدان نزدیک (Near-field Photolithography) به منظور تولید نانوسیم‌ها ابداع شده است در این روش می‌توان نانوسیم‌ها با قطر کم‌تر از ۱۰ nm و نسبت طول به قطر ۱۰۰ را به راحتی تهیه کرد [۲۱].

۳-۱-۴ روش الکتروسی (Electrospinning)

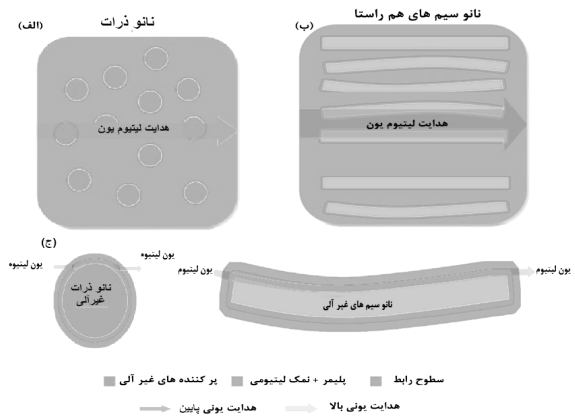
این روش به عنوان فراوری الکترواستاتیک الیاف شناخته می‌شود که در آن اصل برای تولید الیاف فوق باریک است. این فرایند هنگامی رخ می‌دهد که نیروهای الکتریکی موجود در سطح محلول یا مذاب بر کشش سطحی غلبه کند تا آن‌که در نهایت جت باردار الکتریکی از مجموعه خارج شود.

می‌توان ماده باردار را به وسیله نیروهای الکتریکی جهت و شتاب داد و سپس بر روی صفحاتی یا به صورت اشکال کاربردی جمع‌آوری کرد. مورفولوژی محصول نهایی به پارامترهای تولید، نظیر غلظت محلول، شدت (قدرت) میدان الکتریکی و نرخ تغذیه محلول حاوی مواد اولیه، بستگی دارد [۲۱].

۳-۲ نانوسیم‌های مورد استفاده در طراحی الکترولیت‌های

پلیمری برای باتری‌های یون-لیتیوم

تا به امروز چندین نوع از نانوسیم‌ها با اهداف گوناگون در



شکل ۲ مقایسه هدایت یونی نانوذرات و نانوسیم‌ها در زمینه پلیمری [۳].

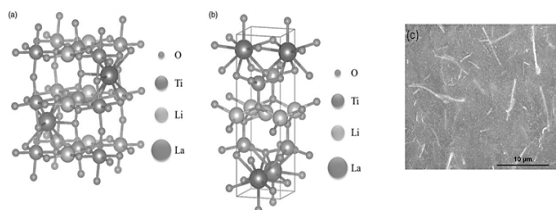
ساختارهایی با قطر چند ده نانومتر یا کم‌تر و طول از چند صد نانومتر تا میکرومتر و حتی میلی‌متر متغیر باشد [۲۰]. روش‌های تولید نانو ساختارهای تک‌بعدی به چهار دسته تقسیم می‌شود: رشد خودبه‌خودی، تولید بر پایه استفاده از قالب، لیتوگرافی، الکتروسیسی [۲۱].

۳-۱-۴ روش خودبه‌خودی (Spontaneous Growth)

روش خودبه‌خودی به عنوان روش پایین به بالا است و فرایندی است که نیروی محرکه آن از طریق کاهش انرژی آزاد گیبس یا پتانسیل شیمیایی تأمین می‌شود. در رشد خودبه‌خودی شرایط رشد، عیوب و ناخالصی‌های سطوح رشد، نقش مهمی را در تعیین مورفولوژی محصولات نهایی ایفا می‌کنند. روش‌های تولید بر پایه رشد خودبه‌خودی به سه دسته، تبخیر (یا انحلال)-چگالش، رشد بخار (یا محلول)-مایع-جامد (VLS یا SLS) و تبلور مجدد به کمک تنش تقسیم می‌شوند [۲۱].

نانوسیم‌های رشد یافته از طریق روش تبخیر-چگالش عموماً تک‌بلوری بوده، همراه با تعداد کمی از نواقص هستند. شکل‌گیری نانوسیم‌ها از طریق تبخیر یا انحلال-چگالش، به علت رشد ناهمسانگرد، غیریکنواخت است.

در روش‌های تولید بر پایه بخار-مایع-جامد، VLS، فاز ثانویه‌ای که عموماً به عنوان ناخالصی یا کاتالیزور در هنگام رشد بلور به طور هدفمند در جهت ویژه‌ای به طور مستقیم یا محبوس در فضای محدود وارد می‌شود. کاتالیزور، قطره مایعی را به وسیله خودش یا به وسیله آلیاژسازی با ماده رشد که به عنوان دام برای گونه‌های رشد عمل می‌کند، تشکیل می‌دهد. در نتیجه، گونه‌های رشد غنی شده که درون قطرات کاتالیزور قرار دارند بر روی سطح رشد رسوب می‌کنند که این موجب رشد تک‌بعدی می‌شود. تولید بر پایه تبلور مجدد به کمک تنش، توجه زیادی را در



شکل ۳ تصویر گرافیکی از سلول واحد مکعبی (a) و تراگونال (b) لیتیوم لانتان تیتانات LLTO [۲۵] و تصویر SEM برای الکترولیت کامپوزیتی با ۱۰wt% نانوسیم‌های LLTO [۱۹]

الکترولیت‌های پلیمری حالت جامد مشخص شده‌اند که با توجه به خواص فیزیکی و ویژگی‌های ساختاری، اثرات مختلفی در بهبود عملکرد نشان داده‌اند. تعدادی از این نانوسیم‌ها شامل: دی‌اکسید سیلیسیم یا سیلیکا (SiO₂) [۲۲]، اکسید آلومینیوم یا آلومینا (Al₂O₃) [۲۳]، اکسیدروی (ZnO) [۲۴]، منیزیم بورات [۱۵]، لیتیوم لانتان-زیرکونیم [۱] و لیتیوم لانتان تیتانات [۴]. جدول (۲) ویژگی‌های ساختاری نانوسیم‌های مورد استفاده در طراحی الکترولیت‌های پلیمری را نشان می‌دهد که در بهبود عملکرد الکترولیت‌های باتری لیتیوم-یون تأثیرگذارند [۲۱]. نانوسیم‌های LiLaTiO₃ (LLTO) ساختار سه اکسیده

جدول ۲ ویژگی‌های ساختاری نانوسیم‌های رایج در تهیه الکترولیت‌های پلیمری حالت جامد.

ویژگی‌ها	فشرده‌گی آنیونی Anion packing	ساختار مولکولی (ساختار اولیه که این ساختار از آنها مشتق شده باشد)	عدد همسایگی Coordination number	مکان کاتیون‌ها Site Bye cations	نام ساختار	نانو سیم
بهبود خواص الکتروشیمیایی و مکانیکی [۲۲].	Hexagonal close packing		6 4	.Oct 1/2 .Tet 1/8	Olivine	SiO ₂
بهبود هدایت یونی، افزایش پویایی و تحرک پذیری الکترولیت‌های پلیمری [۲۳].	Hexagonal close packing		6	.Oct 2/3	Corundum	Al ₂ O ₃
انعطاف پذیر، بازده و کارایی بالا [۲۴].	Hexagonal close packing		4	.Tet 1/2	Wurtzite	ZnO
هدایت یونی، خواص مکانیکی مناسب و مقاوم در برابر حرارت [۱۵].	Triclinic		6	.Oct	Pyroborate	Mg ₂ B ₂ O ₅
بهبود هدایت یونی، بهبود استحکام مکانیکی [۱].	Cubic close-packing	Garnet, (A) ₃ (B) ₂ (C) ₃ O ₁₂ 	X: 8 Y: 6 Z: 4	X: 24 Y: 16 Z: 24	Garnet X ₃ Y ₂ Z ₃ O ₁₂	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂
هدایت یونی، عدد انتقال یون، پنجره الکتروشیمیایی وسیع، سازگاری با فلز لیتیوم [۴].	Cubic close-packing		12	.Oct 1/4	Perovskite	LiLaTiO ₃

جدول ۳ بهبود هدایت یونی زیرمجموعه های LLTO.

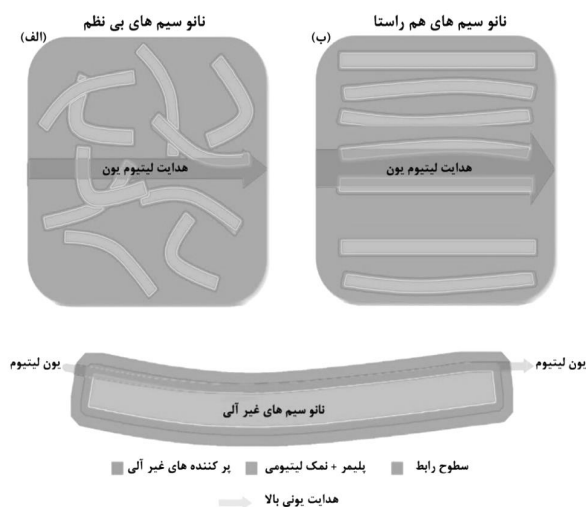
اجزا	هدایت یونی (RT)	سازوکار
$\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.555}\text{Nd}_{0.005}\text{TiO}_3$	$1/26 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$	Increase A-site disordered phase ⁹⁸
$\text{La}_{0.53}\text{Sr}_{0.03}\text{Li}_{0.36}\text{TiO}_3$	$2/54 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$	8% A-site vacancy ¹⁰³
$\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Ge}_{0.008}\text{Ti}_{0.992}\text{O}_3$	$1/15 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$	Larger lattice parameter ¹⁰⁷
$\text{Li}_{0.36}\text{La}_{0.56}\text{Ti}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_3$	$2/95 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$	8% A-site vacancy ¹⁰³
$\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.543}\text{TiO}_{2.949}\text{F}_{0.051}$	$2/3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$	Expanded bottleneck ¹¹⁷

الحاق کاتیون‌های مختلف به جای A (یون‌های بزرگ معمولی) و B (یون‌های انتقال کوچک) خواص ماده دست خوش تغییر می‌شود و محلول جامد LLTO، در مقایسه با ساختارهای پروسکایت دیگر، دارای بیش‌ترین هدایت یونی است. جدول (۳) کاتیون‌های مختلف در ساختار پروسکایت و تأثیر آن در بهبود هدایت یونی را نشان می‌دهد [۲۵]. نانوسیم‌های مختلف در الکترولیت‌های پلیمری، اثرات و

پروسکایت (Perovskite) با فرمول عمومی ABO_3 و وزن مولکولی $241/71$ است. شکل (۳) به ترتیب تصویر گرافیکی از سلول مکعبی و تراگونال LLTO و تصویر SEM نانوسیم‌های LLTO را در زمینه پلیمری نشان می‌دهد [۱۹، ۲۵] که دارای چگالی بالا، استحکام مکانیکی بالا و مقاوم به احتراق است. این ویژگی‌ها برای کاربرد در غشاها بسیار مهم هستند. مطالعات نشان می‌دهد در ساختار پروسکایت ABO_3 با

جدول ۴ اثر نانوسیم‌ها در الکترولیت‌های پلیمری باتری‌های یون لیتیوم.

اثر نانو سیم بر پایه الکترولیت‌های پلیمری	هدایت یونی و ظرفیت مخصوص	نانوسیم‌های افزودنی	پایه الکترولیت پلیمری
هدایت یونی، عدد انتقال یون، پنجره الکتروشیمیایی وسیع، سازگاری با فلز لیتیوم [۴].	$5/66 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$	نانوسیم LiLaTiO_3	PEO-PPC
بهبود خواص الکتروشیمیایی و مکانیکی [۲۲].	$4/58 \times 10^{-5} \text{ S/cm}^{-1}$	نانوسیم SiO_2	PEO-PPO
بهبود هدایت یونی، افزایش پویایی و تحرک پذیری الکترولیت‌های پلیمری [۲۳].	$1/5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}^{-1}$	نانوسیم Al_2O_3	PEO
بهبود کارایی و ظرفیت الکتروشیمیایی [۲۴].	$18/5 \text{ Fg}^{-1}$	نانوسیم ZnO	(P(VDF-TrFE
بهبود هدایت یونی، بهبود استحکام مکانیکی، مقاوم در برابر احتراق [۱۵].	$1/53 \times 10^{-2} \text{ S/cm}^{-1}$	نانوسیم $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$	PEO
بهبود هدایت یونی، بهبود استحکام مکانیکی [۱].	$2/39 \times 10^{-2} \text{ S/cm}^{-1}$	نانوسیم $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	PEO

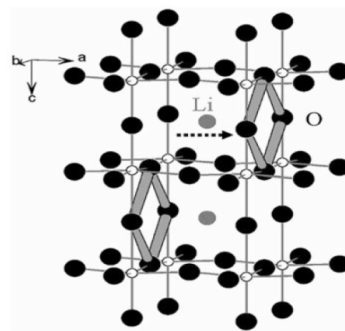


شکل ۵ مسیرهای بهبود هدایت یونی ممکن در اثر افزودن نانوسیم‌ها در الکترولیت‌های پلیمری را نشان می‌دهد [۳].

مهاجرت بهتر یون‌های لیتیوم را به دنبال دارد. شکل (۵) تصویر مسیرهای بهبود هدایت یونی در سطح نانوسیم‌ها و همچنین مجاری ایجاد شده در الکترولیت‌ها را نشان می‌دهد. بخش‌های الف و ب نشان می‌دهد هدایت یونی در نانوسیم‌های هم‌راستا شده بیش‌تر از سیم‌های نامنظم در بستر پلیمرها است که یکی از روش‌های مناسب برای بهبود هدایت یونی الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیتی است [۳]. به طور کلی، هدایت یونی در الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیتی به نوع پلیمر، درصد وزنی و جنس اجزاء، اندازه قطر، دمای کلسینه شدن و روش سنتز نانوسیم‌های LLTO مرتبط است. تحقیقات نشان می‌دهد سنتز نانوسیم‌های LLTO به روش الکتروریسی، هدایت یونی بیش‌تری نسبت به روش‌های دیگر مانند سل ژل ایجاد می‌کند [۲۷]. پلیمرهای PEO و PVDF هدایت یونی بیش‌تری نسبت به سایر پلیمرها ایجاد می‌کند. جدول (۵) هدایت یونی و انرژی فعال‌سازی الکترولیت‌های کامپوزیتی با درصدهای متفاوتی از LLTO را نشان می‌دهد [۲۷]. در جدول (۵) الکترولیت کامپوزیتی شامل ۳۰ درصد وزنی نانوسیم‌های LLTO، هدایت یونی بیش‌تری نسبت به ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی نانوسیم ایجاد می‌کند [۲۷].

۵ نتیجه‌گیری

بهبود عملکرد الکترولیت‌های پلیمری حالت جامد در باتری‌های یون لیتیوم به شاخص‌های مهمی چون هدایت یونی و خواص مکانیکی بستگی دارد. دستیابی به این عوامل و تعادل بین آن‌ها،



شکل ۴ طرح‌واره انتقال یون لیتیوم در ساختار LLTO [۲۵].

ویژگی‌های متفاوتی دارند. در جدول (۴) اثر نانوسیم‌های افزودنی مختلف بر الکترولیت‌های پلیمری باتری یون لیتیوم بررسی شده است. مقدار بلورینگی پلیمرها در اثر افزودن نانوسیم‌ها کاهش و به دنبال آن شکل‌گیری سایر روش‌ها به دما و زمان کم‌تری نیاز دارند و از طرفی چگالی بالا و فضای خالی کم‌تر در ساختارها و همچنین افزایش عدد انتقال یون لیتیوم، سبب افزایش هدایت یونی الکترولیت‌های پلیمری می‌شود. این موارد، سبب توجه بیشتر نسبت به سایر نانوسیم‌ها شده است [۲۶].

۴ هدایت یونی در الکترولیت‌های پلیمری حاوی نانوسیم‌ها

از آن‌جا که عملکرد الکترولیت باتری با هدایت یونی آن تعیین می‌شود، بی‌شک هدایت یونی الکترولیت‌های پلیمری، مهم‌ترین عامل برای به کارگیری در باتری‌های یون لیتیوم است. پژوهشگران نشان داده‌اند که لیتیوم‌لانتان تیتانات LLTO یکی از امیدوارکننده‌ترین مواد در الکترولیت‌های جامد با هدایت یونی بالا در حدود 1×10^{-3} S/cm در دمای محیط است که گزینه مناسبی برای باتری‌های نسل بعد به شمار می‌روند [۲۶]. سازوکار انتقال یون در ساختار LLTO شامل دو مرحله است، ابتدا یون‌های لیتیوم به دلیل انرژی فعال‌سازی پایین‌تر وارد مکانی خالی می‌شوند؛ سپس یون لیتیوم در فضای خالی که به وسیله چهار اکسیژن همسایه احاطه شده است، نفوذ می‌کند. شکل (۴) طرح‌واره سازوکار انتقال یون را نشان می‌دهد [۲۵]. بهبود هدایت یونی به واسطه افزودن نانوسیم‌های LLTO در الکترولیت‌های پلیمری، به دلیل مهاجرت یون‌های لیتیوم در بخش پلیمری، بین دو فاز نانوسیم و اجزای دیگر الکترولیت و نهایتاً هدایت یون‌های لیتیوم در ساختار LLTO است. این امر، افزایش عدد انتقال یون ناشی از کاهش مقدار بلوری شدن الکترولیت پلیمری و به دنبال آن شکل‌گیری مجاری بیش‌تر و

جدول ۵ هدایت یونی و انرژی فعال سازی الکترولیت های کامپوزیتی با درصدهای مختلفی از نانوسیم های LLTO.

انرژی فعال سازی	هدایت یونی	مقدار درصد وزنی نانوسیم (S/cm) (at 25°C)	نمونه
۰/۲۸±۰/۰۱	$1/7 \times 10^{-6}$	۱۰	PVDF-HEP/LiTFSI/LLATO(10)
۰/۲۵±۰/۰۱	$2/4 \times 10^{-6}$	۲۰	PVDF-HEP/LiTFSI/LLATO(20)
۰/۲۳±۰/۰۲	$4/0 \times 10^{-6}$	۳۰	PVDF-HEP/LiTFSI/LLATO(30)
۰/۲۲±۰/۰۱	$5/1 \times 10^{-6}$	30+Li ₃ PO ₄	PVDF-HEP/LiTFSI/LLATO(30)/ Li ₃ PO ₄

در الکترولیت های پلیمری PEO با ویژگی های استحکام و انعطاف پذیری مناسب و هزینه ساخت پایین در کنار الکترولیت پلیمری PVDF با ویژگی های بلورینگی پایین، انعطاف پذیری مناسب و مقاوم به خوردگی بالا، بسیار تأثیرگذار بوده سبب بهبود هدایت یونی، خواص مکانیکی، افزایش عدد انتقال یون و بهبود خواص شیمیایی و الکتروشیمیایی می شود.

هنوز با مشکل روبرو بوده، نیازمند بهبود مستمر است. یکی از روش های پیشنهادی برای بهبود عملکرد الکترولیت های پلیمری حالت جامد، افزودن نانوسیم ها با ساختارهای فشرده پروسکایت، به زمینه های پلیمری است که برای بهبود هدایت یونی و خواص مکانیکی، مناسب است. در این میان، استفاده از نانوسیم های لیتیوم لانتان تیتانات LLTO و آمیخته سازی آن ها

مراجع

1. Wan Z., Low Resistance–integrated All-solid-state Battery Achieved by $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Nanowire Upgrading Polyethylene Oxide (PEO) Composite Electrolyte and PEO Cathode Binder, *Advanced Functional Materials.*, 29, 1805301, **2019**.
2. Yang M., and Hou J., Membranes in Lithium ion Batteries, *Membranes*, 2, 367-383, **2012**.
3. Liu W., *et al.*, Enhancing Ionic Conductivity in Composite Polymer Electrolytes with Well-aligned Ceramic Nanowires, *Nature Energy*, 2, 1-7, **2017**.
4. Zhu L., Zhu P., Yao S., Shen X., and Tu F., High-performance Solid PEO/PPC/LLTO-nanowires Polymer Composite Electrolyte for Solid-state Lithium Battery, *International Journal of Energy Research*, 43, 4854-4866, **2019**.
5. Liu J., Wu X., He J., Li J., and Lai Y., Preparation and Performance of a Novel Gel Polymer Electrolyte Based on Poly (Vinylidene Fluoride)/Graphene Separator for Lithium Ion Battery, *Electrochimica Acta*, 235, 500-507, **2017**.
6. Long L., Wang S., Xiao M., and Meng Y., Polymer Electrolytes for Lithium Polymer Batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 10038-10069, **2016**.
7. Kammoun M., Berg S., and Ardebili H., Flexible Thin-film Battery Based on Graphene-oxide Embedded in Solid Polymer Electrolyte, *Nanoscale*, 7, 41, 17516-17522, **2015**.
8. Zhang S.S., “A Review on the Separators of Liquid Electrolyte Li-ion Batteries,” *Journal of Power Sources*, 164, 351-364, **2007**.
9. Kang G.d., and Cao Y.M., Application and Modification of Poly (Vinylidene Fluoride)(PVDF) Membranes—a Review, *Journal of Membrane Science*, 463, 145-165, **2014**.
10. Raghavan P., *et al.*, Electrochemical Performance of Electrospun Poly (Vinylidene Fluoride-co-Hexafluoropropylene)- based Nanocomposite Polymer Electrolytes Incorporating Ceramic Fillers and Room Temperature Ionic Liquid, *Electrochimica Acta*, 55, 1347-1354, **2010**.
11. Zhu Y., *et al.*, Modification and Characterization of Electrospun Poly (Vinylidene Fluoride)/Poly (Acrylonitrile) Blend Separator Membranes, *Composites Part B: Engineering*, 112, 31-37, **2017**.
12. Iijima T., Toyoguchi Y., and Eda N., Quasi-solid Organic Electrolytes Gelatinized with Polymethyl-methacrylate and their Applications for Lithium Batteries, *Denki Kagaku*, 53, 8, 619-623, **1985**.
13. Elashmawi I., Alatawi N. S., and Elsayed N. H., Preparation and Characterization of Polymer Nanocomposites Based on PVDF/PVC Doped with Graphene Nanoparticles, *Results in Physics*, 7, 636-640, **2017**.
14. Abasipour M., Khajavi R., Yousefi A.A., M. Yazdanshenas I., and Razaghian F., Different Methods of Changing Piezoelectric Properties in Poly (Vinylidene Fluoride): A Review, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, 32, 283-301, **2019**.
15. Jin C., Metal Oxide Nanoparticles Induced Step-edge Nucleation of Stable Li Metal Anode Working Under an Ultrahigh Current Density of 15 mA cm⁻², *Nano Energy*, 45, 203-209, **2018**.
16. Zhu Y., Wang F., Liu L., Xiao S., Chang Z., and Wu Y., “Composite of a Nonwoven Fabric with Poly (Vinylidene Fluoride) as a Gel Membrane of high Safety for Lithium ion Battery, *Energy & Environmental Science*, 6, 2, 618-624, **2013**.
۱۷. ناجی، فولادوند، مارال، جوانبخت، مهران، بررسی عملکرد الکترولیت‌های پلیمری بر پایه پلی‌وینیلیدن فلئورید (PVDF) در باتری‌های یون لیتیم، فصلنامه علمی بسپارش، ۲، ۱۵-۲۶، **۱۳۹۸**.
18. Zhang P., Yang L., Li L., Ding M., Wu Y., Holze R., Enhanced Electrochemical and Mechanical Properties of PVDF-HFP-based Composite Polymer Electrolytes with SiO₂ Nanowires, *Journal of Membrane Science*, 379, 80-85, **2011**.
19. Liu W., Ionic Conductivity Enhancement of Polymer Electrolytes with Ceramic Nanowire Fillers, *Nano Letters*, 15, 2740-2745, **2015**.
20. Lupu N., *Nanowires: Science and Technology*. BoD–Books on Demand, National Institute of Research and Development for Technical Physics, Romania, **2010**.
21. Cao G., *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*. Imperial College Press, *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 14676-14680, **2004**.
22. Liu Y., Liu Z., Huang D., Cheng M., Metal or Metal-Containing Nanoparticle@ MOF Nanocomposites as a Promising Type of Photocatalyst, *Coordination Chemistry Reviews*, 388, 63-78, **2019**.
23. Kwon S.J., Influence of Al₂O₃ Nanowires on Ion Transport in Nanocomposite Solid Polymer Electrolytes, *Macromolecules*, 51, 10194-10201, **2018**.
24. Yoo H., Park E., Bae J., Si Nanocrystal-Embedded SiO_x Nanofolds: Two-Dimensional Nanotechnology-Enabled High Performance Li Storage Materials, *Scientific Reports*, 8, 1-9, **2018**.
25. Sun Y., Guan P., Liu Y., Xu H., Li S., and Chu D., Recent

Progress in Lithium Lanthanum Titanate Electrolyte Towards All Solid-state Lithium Ion Secondary Battery, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 44, 265-282, **2019**.

26. Yang T., Li Y., and Chan C.K., Enhanced Lithium ion Conductivity in Lithium Lanthanum Titanate Solid Electrolyte Nanowires Prepared by Electrospinning, *Journal of Power*

Sources, 287, 164-169, **2015**.

27. Yang H., Bright J., Chen B., Zheng P., Chemical Interaction and Enhanced Interfacial ion Transport in a Ceramic Nanofiber-Polymer Composite Electrolyte for All-solid-state Lithium Metal Batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 7261-7272, **2020**.