

واژه‌های کلیدی:

پلیمرهای ارگانوسیلیکونی،
الکترولیت،
باتری لیتیوم-یون،
لیتیوم-فلز

الکترولیت‌های پلیمری مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی برای استفاده در نسل جدید باتری‌ها

یونس موسائی اسگوئی*، حمیدرضا حیدرنژاد
تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت

چکیده ...

در راستای دستیابی به چگالی انرژی بیشتر در باتری‌های یون-لیتیوم و لیتیوم-فلز، بهره‌گیری از الکترولیت‌ها و خواص مطلوب آن‌ها کلیدی است. با این حال، رفع معایبی همچون واکنش‌های بین سطحی کنترل‌نشده و تجزیه‌های برگشت‌ناپذیر در الکترولیت‌های متداول ضروری است، زیرا به بهبود عملکرد و ایمنی باتری‌ها منجر خواهد شد. در این راستا، ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی به دلیل خواص مطلوبی همچون عدم سمیت، اصلاح شیمیایی آسان، اشتعال‌ناپذیری، دمای انتقال شیشه‌ای پایین، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا و فشار بخار پایین‌تر در مقایسه با الکترولیت‌های سنتی، مورد توجه جوامع علمی و صنعتی قرار گرفته‌اند. ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی می‌توانند به عنوان افزودنی الکترولیت، حلال در الکترولیت‌های مایع و نیز به عنوان پیکره اصلی الکترولیت‌های پلیمری ژل و حالت جامد برای باتری‌های لیتیوم مورد استفاده قرار گیرند. بر این اساس در دهه اخیر تلاش‌های متعددی برای بهبود و توسعه عملکرد الکترولیت‌های پلیمری مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکون انجام شده است. مقاله مروری حاضر به بررسی پیشرفت‌های اخیر در زمینه خواص و عملکرد الکترولیت‌های پلیمری مبتنی بر ارگانوسیلیکون‌ها برای استفاده به عنوان الکترولیت‌های مایع، ژل یا حالت جامد در باتری‌های یون-لیتیوم و لیتیوم-فلزی پرداخته است. انواع مختلف الکترولیت‌های پلیمری مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی همچون پلی‌سیلوکسان و سیلسیکوکسان‌های الیگومری چندوجهی از منظر نقش طراحی مولکولی در رسانایی یونی، پایداری حرارتی، شیمیایی و الکتروشیمیایی و نیز ایمنی باتری‌های مربوط مورد بحث قرار گرفته‌اند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

mosaei@mut.ac.ir

۱ مقدمه

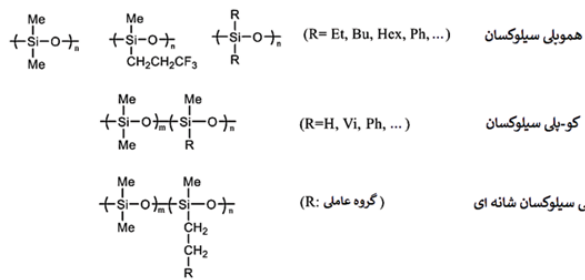
مصرف روزافزون سوخت‌های فسیلی، فقدان منابع انرژی و نیز مشکلات زیست‌محیطی مربوطه، توسعه و بهبود باتری‌های یون-لیتیوم و لیتیوم-فلز را با رویکرد افزایش تراکم انرژی و توان بالاتر، ایمنی بالاتر و نهایتاً عمر چرخه‌ای طولانی‌تر برای کاربردهای متنوع ضروری ساخته است [۱]. دو جنبه کلیدی در تعیین عملکرد این باتری‌ها مشخصات الکترودها و الکترولیت‌ها است. با وجود پیشرفت‌های چشمگیر در توسعه مواد الکترودها همچون کاند سه‌تایی نیکل-بالا، کاند گوگرد، سیلیکون ظرفیت بالا و آند لیتیوم-فلز [۲]، بهبود و توسعه الکترولیت‌ها نسبتاً کند بوده و کاربرد این مواد در باتری‌های یون-لیتیوم و لیتیوم-فلز همچنان از منظر واکنش‌پذیری، دوام، ایمنی، بازده رفت و برگشت و عواقب زیست‌محیطی موضوع بحث در جوامع علمی و صنعتی است [۳]. با توجه به نقش محوری الکترولیت در انتقال یون‌های لیتیوم و نیز واکنش‌های درون باتری‌های مربوطه، الکترولیت مطلوب باید به خوبی با مواد الکترودها هماهنگ شده و قادر به تهییج یکنواخت کل سامانه باتری باشد. بر این اساس، الکترولیت‌ها در وهله نخست باید دارای عدد انتقال لیتیوم یون بالا، پایداری شیمیایی، الکتروشیمیایی و حرارتی عالی و نهایتاً محدوده الکتروشیمیایی وسیع باشند [۴]. به علاوه، گرانی، نقطه ذوب و سمیت الکترولیت‌ها نیز نقش مهمی در تعیین بازده و عملکرد باتری‌ها ایفا می‌کند. در وهله دوم، سازگاری خوب بین مواد الکترودها و الکترولیت‌ها باید برای انواع مختلف باتری‌ها و گونه‌های مختلف الکترودها تضمین شود. در واقع، الکترولیت‌ها باید با در نظر گرفتن عملکردهای خاصی همچون حفاظت از شارژ بیش از حد، ولتاژ بالا، و عدم اشتعال‌پذیری طراحی شده و در عین حال با طیف متنوعی از سامانه‌های الکترولیت غیرمتعارف همچون الکترولیت‌های فوق‌غلظت حلال-در-نمک، الکترولیت‌های پلیمری هوشمند ژل و الکترولیت‌های حالت جامد، تطبیق داده شوند [۵-۷].

از سوی دیگر، عدم کارایی مطلوب الکترولیت‌ها به عنوان یکی از مهم‌ترین عوامل تخریب باتری‌های یون-لیتیوم و لیتیوم-فلز شناخته شده است. به عنوان مثال، الکترولیت‌های باتری لیتیوم-هوا نمی‌توانند اکسیژن کافی را حل کرده و به همین علت نه تنها از واکنش رطوبت با آند لیتیوم و خوردگی آن جلوگیری نمی‌کنند، بلکه با محصول تخلیه‌کننده Li_2O_2 نیز واکنش داده و منجر به تولید Li_2CO_3 می‌شوند. این موضوع به تخریب سلول‌ها و مشکلات ایمنی جدی می‌انجامد. علاوه بر این، الکترولیت‌های مایع باتری Li-S با چالش‌های بحرانی از قبیل انحلال پلی‌سولفیدهای لیتیوم، تخریب فلز لیتیوم، نشی و اشتعال‌پذیری

مواجه هستند. الکترولیت‌های حالت جامد نیز از مشکلاتی همچون رسانایی ضعیف، فصل مشترک الکترودها/الکترولیت شکننده و طول عمر پایین رنج می‌برند. بنابراین، الکترولیت‌ها همچنان مسیری طولانی تا رسیدن به حد مطلوبی از کارایی را پیش رو دارند [۸].

در سال‌های اخیر، خواص مطلوب ترکیبات ارگانوسیلیکونی همچون ثابت دی‌الکتریک مناسب، قطبیت لازم برای تفکیک نمک‌های لیتیوم و مقاومت عالی در برابر دماهایی بالا/پایین با توجه به انواع گروه‌های عاملی موجود، این ترکیبات را به عنوان گزینه‌ی مناسبی برای استفاده به عنوان الکترولیت‌های عامل‌دار مطرح ساخته‌اند. در واقع، الکترولیت‌های عامل‌دار بر پایه ترکیبات ارگانوسیلیکون که به ترکیبات حاوی پیوند Si-C (گروه آلی متصل به اتم سیلیکون) اشاره دارند، می‌توانند بسیاری از کاستی‌های الکترولیت‌های سنتی همچون تخریب سریع در دماهای بالا و احتراق در شرایط نامناسب را برطرف کنند و به عنوان جزء اصلی یا صرفاً افزودنی در باتری‌های مایع، ژل پلیمری و جامد بسیار اثربخش و کارآمد باشند [۹]. با این حال باید توجه داشت که سینتیک انتقال یونی و رسانایی یونی الکترولیت‌های مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی به شدت تحت تأثیر قابلیت تفکیک یون‌های لیتیوم بوده و باید کنترل شوند. بدین منظور، برهم‌کنش‌های مختلف بین یون‌های لیتیوم و ترکیبات ارگانوسیلیکون از طریق مهندسی گروه‌های عاملی، ساختار و اندازه مولکولی، ثابت دی‌الکتریک و نیز خواص فیزیکی و شیمیایی تنظیم می‌شوند. به طور کلی می‌توان گفت که الکترولیت‌های مبتنی بر ارگانوسیلیکون‌ها (Si-based) از نظر ولتاژ بالا، سمیت کمتر و ایمنی بیشتر نسبت به الکترولیت‌های آلی سنتی (C-based) برتر بوده، اما قیمت بیشتر و رسانایی کمتری دارند [۱۰-۱۳]. این مقایسه‌ها در شکل ۱ به صورت بصری ارائه شده است.

با توجه به پیشرفت‌های اخیر در ارائه راهکارهای نوین برای ارتقای عملکرد الکتروشیمیایی الکترولیت‌های مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکون در باتری‌ها، تلاش شد تا در مقاله حاضر مروری نظام‌مند بر تحقیقات اخیر در زمینه الکترولیت‌های ارگانوسیلیکونی عامل‌دار با هدف دستیابی به خواص الکتروشیمیایی بهتر برای تحقیقات آینده صورت پذیرد. از جمله ترکیبات متداول ارگانوسیلیکونی قابل استفاده در الکترولیت‌ها می‌توان به سیلان و سیلوکسان میکرومولکولی، پلی‌سیلوکسان درشت‌مولکولی و سیلکسیکوکسان الیگومری چندوجهی (POSS) و همچنین برخی از مولکول‌های ارگانوسیلیکون عامل‌دار اشاره کرد. با این حال، عمده تمرکز مطالعه حاضر بر



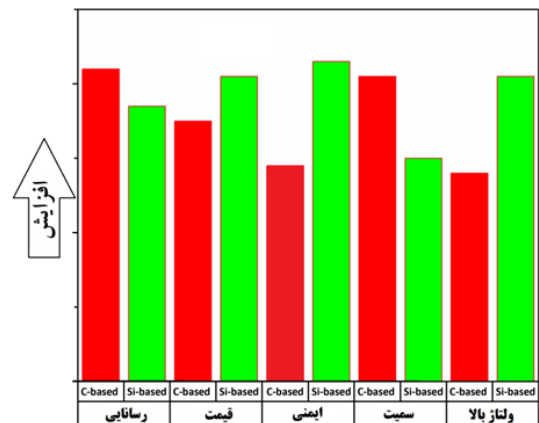
شکل ۳ ساختار مولکولی پلی سیلوکسان‌ها.

از خود نشان می‌دهد، شکل ۳ [۱۵].

در مقایسه با میکرومولکول‌های سیلان و سیلوکسان، پلی سیلوکسان‌ها ثابت دی‌الکتریک کمتر و گرانیروی بالاتری داشته اما هنوز از نظر هدایت الکتریکی نیاز به بهبود بیشتری دارند [۱۷-۱۵]. با این حال، پلی سیلوکسان ماکرومولکولی برای الکترولیت‌های ژل و حالت جامد بسیار مناسب هستند. در مقایسه با سایر انواع الکترولیت‌های پلیمری، پلی سیلوکسان از نظر هدایت یونی، انعطاف‌پذیری، استحکام مکانیکی، پایداری حرارتی، دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) پایین و قطبیت زنجیره اصلی برتری‌هایی از خود نشان می‌دهد [۱۸]. الکترولیت‌های مبتنی بر پلی سیلوکسان به‌طور مؤثری ماهیت الکتروشیمیایی و مورفولوژی فیلم‌های غیرفعال روی الکتروگرافیتی را تحت تأثیر قرار می‌دهند. به‌علاوه، الکترولیت پلی سیلوکسان با حفظ فشار بخار بسیار کم و اشتعال‌ناپذیری، از فاز جامد به فاز مایع می‌رود که این ویژگی برای باتری یون لیتیوم ایمن‌تر بسیار مطلوب است. قابلیت بهبود عملکرد و طول عمر بیشتر برای پلی سیلوکسان‌ها نیز از طریق طراحی مولکولی و عامل‌دار ساختن وجود دارد [۱۹].

۲-۲ سیلسکیوکسان الیگومری چند وجهی (POSS)

سیلسکیوکسان الیگومری چندوجهی (POSS) ماده هیبریدی آلی- معدنی قفس مانند با فرمول شیمیایی $R_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ است که متشکل از پیوندهای Si-O-Si به‌عنوان چارچوب معدنی داخلی و گروه‌های آلی R استخلاف‌شده در هشت رأس است، شکل ۴. نانو ساختار ویژه و اصلاح نسبتاً آسان POSS، قابلیت‌های بسیاری از جمله استفاده از این مواد در جداکننده‌ها و نیز الکترولیت‌های مایع و حالت جامد برای باتری‌ها را به آن‌ها بخشیده است [۲۰، ۲۱]. جداکننده‌ها و الکترولیت‌های حاوی POSS و POSS عامل‌دار شده معمولاً دارای پایداری حرارتی بهتر و ایمنی بالاتری هستند. باید توجه داشت که عامل‌دار کردن POSS بیشتر برای دستیابی به رسانایی یونی و عملکردهای الکتروشیمیایی بهتر انجام می‌شود. از طرف دیگر، مایعات یونی



شکل ۱ مقایسه الکترولیت‌های آلی سنتی و الکترولیت‌های مبتنی بر ارگانوسیلیکون‌ها [۱۳-۱۰].

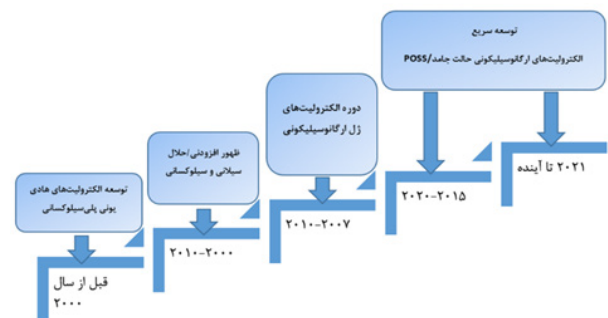
الکترولیت‌های پلیمری ارگانوسیلیکونی است.

در این راستا، الکترولیت‌های مبتنی بر پلی سیلوکسان، و سیلسکیوکسان الیگومری چند وجهی (POSS) از منظر هدایت یونی، ایمنی، تحمل دمای کاربری بالا و پایین برای کاربردهای متعدد مورد بحث قرار گرفتند. به‌علاوه چالش‌ها، دیدگاه‌ها و جهت‌گیری‌های آینده به سمت عملکردهای بهتر و کاربردهای گسترده‌تر الکترولیت‌های مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی برای ذخیره انرژی الکتروشیمیایی دنبال شدند. نقشه راه توسعه الکترولیت‌های مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی در شکل ۲ نشان داده شده است.

۲ بررسی اجمالی ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی

۲-۱ درشت مولکول پلی سیلوکسان

پلی سیلوکسان $(R_n\text{SiO}_{4-n/2})_m$, $m \geq 2$, $n=1-3$) نوعی پلیمر متشکل از پیوندهای تکراری Si-O به‌عنوان زنجیره اصلی و گروه‌های آلی مستقیماً متصل روی اتم‌های سیلیکون به‌عنوان زنجیره جانبی بوده که خواص ضروری برای الکترولیت‌ها همچون مقاومت عالی در برابر حرارت، اکسایش و دمای پایین



شکل ۲ نقشه راه توسعه الکترولیت‌های مبتنی بر ارگانوسیلیکون [۱۴].

داده، از اینرو انتقال یون به دلیل بهبود تحرکات بخشی به طور موثر ارتقا می یابد. از نظر طراحی مولکولی، PEO به چند روش با ترکیبات ارگانوسیلیکونی اصلاح می شوند که مهم ترین آن ها عبارتند از: شبکه ای کردن سیلوکسان، کوپلیمر کردن خطی و شانه ای مانند، و پیوند زنی ستاره ای POSS [۱۵، ۲۴، ۲۵].

۳ کاربرد ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی در باتری ها

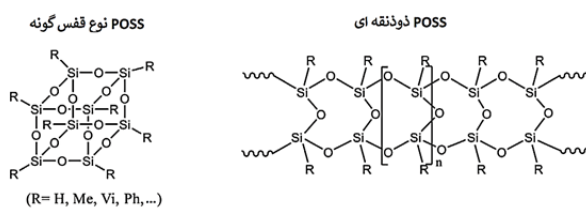
همانگونه که قبلاً اشاره شد، ارگانوسیلیکون ها از جمله اجزای مهم و کارآمد در الکترولیت باتری های مختلف بوده که به عنوان افزودنی، حلال یا کمک حلال برای الکترولیت های مایع و نهایتاً چارچوب پلیمری برای الکترولیت های ژل و حالت جامد ایفای نقش می کنند. بر این اساس کاربرد ترکیبات ارگانوسیلیکونی در باتری های یون-لیتیوم و لیتیوم-فلز دسته بندی شد، شکل ۵. در ادامه نقش الکترولیت های پلیمری و نیز ترکیبات پلیمری مورد استفاده در الکترولیت ها به تفصیل بیان شده اند.

۳-۱ ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی در باتری های یون-لیتیوم

۳-۱-۱ ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی به عنوان افزودنی های مقاوم در برابر دماهای بالا/پایین

الکترولیت های مایع سنتی در باتری های یون-لیتیوم به دلیل وجود حلال های آلی قابل احتراق و تجزیه حرارتی LiPF₆ قابل اشتعال هستند. از سوی دیگر بازده مطلوب این باتری ها در دماهای پایین منوط به عملکرد بهینه الکترولیت آن ها در دماهای پایین است. در این راستا و به منظور طراحی نسل جدید الکترولیت هایی با ایمنی بالا و بازده مطلوب در دماهای بالا و پایین، پیشرفت هایی در افزودنی های الکترولیت ها صورت گرفته است.

با هدف بهبود عملکرد باتری های یون-لیتیوم در دمای پایین، کانر و همکاران [۲۶] سه کوپلیمر مبتنی بر پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) را به عنوان مواد افزودنی به محلول های الکترولیت مربوطه اضافه کرده و ضمن بهبود پایداری الکترود شیمیایی تحت ولتاژ ۵ ولت، از اجزای الکترولیت مایع در برابر تجزیه یا

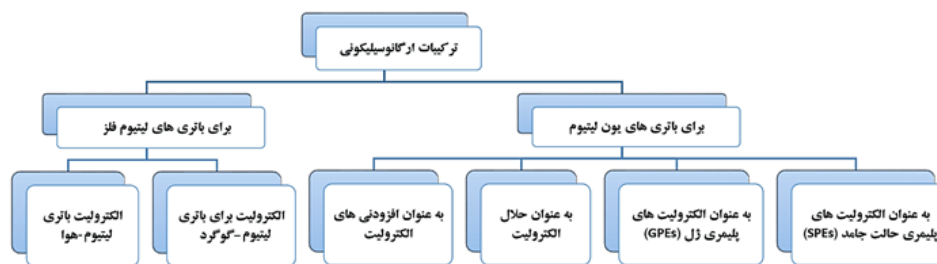


شکل ۴ ساختار مولکولی سیلسسیوکسان های الیگومری چندوجهی.

مبتنی بر POSS با دمای ذوب زیر ۲۵ °C قابلیت طراحی و سنتز داشته و در باتری ها مورد استفاده قرار گرفته اند. هنگامی که POSS به عنوان الکترولیت در حلال های قطبی استفاده می شود، می تواند فضایی آب گریز ایجاد کند که به جداسازی جفت یون ها کمک می کند. علاوه بر این، حرکت مولکولی POSS استخلاف دار شده به دلیل سختی هسته سیلیس می تواند به طور موثری کم شود. درک نقش POSS در حرکت یونی می تواند دستورالعمل هایی را برای طراحی های مولکولی منطقی فعلی و آینده الکترولیت های متشکل از POSS و مایعات یونی (ILs) ارائه دهد [۲۲].

۳-۲ پلی اتیلن اکسید (PEO) عامل دار شده با ارگانوسیلیکون

الکترولیت های پلیمری جامد (SPEs) مانند پلی اتیلن اکسید از رسانایی یونی نسبتاً پایینی در دمای اتاق رنج می برند زیرا حوزه های بلوری درون این پلیمر انتقال یون را مهار می کنند. به منظور حل این مشکل، عامل دار کردن PEO با ترکیبات ارگانوسیلیکونی به عنوان راهکاری مطلوب گزارش شده که به تهیه الکترولیت های قابل اعتماد با نقطه اشتعال بالاتر، فشار بخار کمتر، رسانایی یونی بهتر، ولتاژ عملیاتی گسترده تر و پایداری حرارتی بالاتر در مقایسه با PEO دست نخورده و آلکیل کربنات های سنتی می انجامد [۲۳]. بهبود عملکرد پس از عامل دار کردن PEO، از برهم کنش های دقیقاً تنظیم شده بین PEO، نمک قلیایی و ارگانوسیلیکون و ویژگی های خاص ارگانوسیلیکون ناشی می شود. به عنوان مثال، ادغام ارگانوسیلیکون با PEO دمای انتقال شیشه ای، T_g، آن را کاهش



شکل ۵ دسته بندی کاربرد و نقش ترکیبات ارگانوسیلیکونی در باتری های لیتیومی.

و 10^{-5} S/cm در 70°C افزایش یافت. تنگاتنگی جفت یون سولفونات قلیا-فلز $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ رسانایی را محدود می‌کند؛ به طوری که حداکثر رسانایی در نسبت ۱۳ به ۱ از واحدهای اکسیداتیلن (EO) به کاتیون ظاهر می‌شود. با وجود پایداری الکتروشیمیایی الکترولیت پلی‌سیلوکسان تا ۵ ولت در مقابل Li^+/Li در دمای اتاق، تحرک محدود زنجیره‌های پلی‌سیلوکسان به‌عنوان چالشی مهم در ارتقای رسانایی لیتیوم یون مطرح بوده که در جهت رفع آن حلال‌های سیلیکون آلی با قابلیت تفکیک بهتر و رسانایی لیتیوم یون مورد توجه قرار گرفته‌اند. از سوی دیگر، افزایش σ در حضور افزودنی‌هایی مانند پلی‌اترهای خطی و ماکروسیکلیک از طریق کاهش T_g و کشش پیوند جفت یون $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ نیز گزارش شد. مقدار σ تترا(اتیلن گلیکول) (TEG) در نسبت $\text{TEG}/\text{Na}^+=1$ از 5×10^{-5} S/cm در دمای 25°C و به 4×10^{-4} S/cm در 70°C افزایش یافت [۲۹].

۳-۱-۳ الکترولیت‌های پلیمری ژل (GPEs) مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی

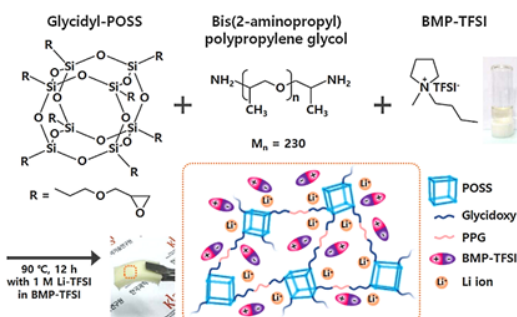
حلال‌های مایع فرار با فشار بخار کم به‌عنوان عامل اصلی اشتعال و انفجار باتری‌ها به شمار می‌روند. در این راستا و به‌منظور کاهش خطر نشت و احتراق الکترولیت‌های مایع، الکترولیت‌های پلیمری ژل که عمدتاً از ماتریس پلیمری، نمک لیتیوم و حلال مایع تشکیل شده‌اند، به لطف داشتن مقدار کمتری از حلال‌ها در عین داشتن مزایای الکترولیت‌های مایع و جامد به‌عنوان جایگزین‌هایی با ایمنی و هدایت یونی بالا توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۳۰]. به‌علاوه، الکترولیت‌های پلیمری ژل حالت ژلاتینی بین حالت مایع و جامد داشته که ساخت آن‌ها به اشکال دلخواه به‌ویژه برای دستگاه‌های الکتریکی انعطاف‌پذیر و پوشیدنی را امکان‌پذیر می‌سازد. PEO، پلی‌متیل‌متاکریلات (PMMA)، پلی‌اکریلونیتریل (PAN)، پلی‌وینیلیدین فلورید (PVDF) و ترکیبات مشتق شده از آن‌ها از جمله ماتریس‌هایی بوده که اغلب برای الکترولیت‌های پلیمری ژل استفاده می‌شوند. استفاده از این میزبان‌های پلیمری و دیگر پلیمرهای مشابه، برای دستیابی به الکترولیت‌های پلیمری ژل با استحکام مکانیکی مطلوب ضروری هستند. با این حال، رسانایی یونی محدود ناشی از نواحی بلورین و نتیجتاً فصل مشترک‌های نامطلوب با الکترولیت‌های پلیمری، کاربردهای عملی برخی از این ماتریس‌های پلیمری موجود را محدود می‌کند. بنابراین، برای بهبود عملکرد الکترولیت‌های پلیمری ژل، ترکیبات ارگانوسیلیکونی مانند پلی‌سیلوکسان و نیز POSS به لطف داشتن پنجره الکتروشیمیایی گسترده‌تر، انعطاف‌پذیری مطلوب‌تر و پایداری حرارتی و

انجماد در دماهای پایین نیز محافظت کردند، درحالی‌که رسانایی یونی در دمای 20°C در حد مطلوب 10^{-4} S/cm حفظ شده بود. در این راستا، مطالعات بیشتری توسط کو و همکاران با استفاده از پلی‌[دی‌متیل‌سیلوکسان-کو-(سیلوکسان-g-اکریلات)] (PDMS-A) و نانومک‌سیلیکا اصلاح‌شده با لیتیوم (Li_2O_2) به‌عنوان افزودنی‌های الکترولیت در باتری‌های یون-لیتیوم در دماهای پایین انجام شد. آن‌ها پایداری الکتروشیمیایی را به میزان بیش از ۵/۵ ولت و بهبود حفظ ظرفیت را به میزان ۶۳/۴٪ پس از ۵۰ چرخه در دمای 20°C برای سلول (LiCoO_2 /گرافیت)، در مقایسه با ۳۸/۷٪ بدون مواد افزودنی گزارش کردند [۲۷]. کو و همکاران [۲۸] نیز سنتز الکترولیت ژل یون هیبریدی را گزارش کردند که به‌وسیله محلول یک مولار لیتیوم (تری فلورو متان سولفونیل)ایمید (LiTFSI) در سامانه اتصال عرضی حاوی پلی‌پروپیلن‌گلیکول مختموم با آمین، POSS عامل‌دارشده با اپوکسی و مایعات یونی تشکیل شده است، شکل ۶.

بر این اساس پایداری حرارتی عالی تا 300°C ، رسانایی سریع یون لیتیوم در حدود 3×10^{-3} S/cm در 70°C و پایداری الکتروشیمیایی برجسته ۵ ولت در مقابل Li^+/Li به دست آمد [۲۸].

۳-۱-۲ ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی به‌عنوان حلال الکترولیت

نخستین ترکیب ارگانوسیلیکونی که در سال ۱۹۹۳ به‌عنوان هادی‌های یونی فلز-قلیایی فاقد حلال (Li , Na , K , Cs) مورد استفاده قرار گرفت، پلی‌سیلوکسان شانه‌ای با زنجیره‌های جانبی الیگو(اکسی اتیلن) و گروه‌های سولفونات آویزان بودند. میزان رسانایی (σ) در این سامانه‌ها ضمن پیروی از روند افزایشی به ترتیب $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Cs}$ تا حدود 10^{-6} S/cm در دمای 25°C

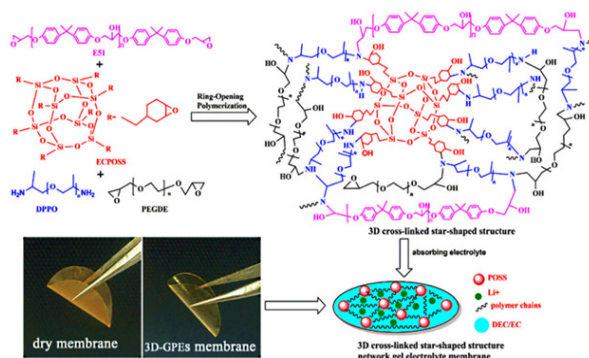


شکل ۶ طرح‌واره فرایند ساخت الکترولیت‌های پلیمری ژل یونی سیلسسیوکسان الیگومری چندوجهی-پلی‌پروپیلن‌گلیکول (POSS-PPG) BMP نشان‌دهنده ۱-بوتیل-۱-متیل‌پیرولیدینیوم است. [۲۸].

آلی انتهایی در قفس POSS سازگاری بیشتری با زمینه‌های پلیمری به آن‌ها می‌بخشد. مهم‌تر از همه، ادغام POSS می‌تواند به‌طور موثر فضای آزاد بیشتری را در بین زنجیرهای پلیمری ایجاد و جذب الکترولیت را افزایش دهد و همچنین برهم‌کنش با زنجیرهای پلیمری را تقویت کند. به‌علاوه، ساختار قفس‌گونه POSS به‌طور موثر نواحی آمورف پلیمرهای میزبان را افزایش و حجم آزاد فراوانی را برای مهاجرت لیتیوم یون فراهم می‌کند. تعدادی از الکترولیت‌های پلیمری ژل مبتنی بر POSS بر جدول ۱ فهرست شده‌اند.

پنجره الکتروشیمیایی وسیع و پایا، ظرفیت ویژه تخلیه بالاتر به‌عنوان نتیجه، مشخصه‌های مهم ایجادشده توسط الکترولیت‌های پلیمری ژل مبتنی بر POSS عبارتند از: (۱) حرکت بخشی سریع زنجیر پلیمر، (۲) پنجره الکتروشیمیایی گسترده و پایدار، (۳) T_g پایین، (۴) گروه‌های عاملی که انحلال نمک‌ها را تشدید می‌کنند، (۵) پایداری حرارتی بالا. درون این چارچوب، ماتریس‌های پلیمری در الکترولیت‌های پلیمری ژل استحکام مکانیکی را فراهم می‌کنند، درحالی‌که نمک‌ها معمولاً برای داشتن انرژی تفکیک کم با آنیون‌های بزرگ به‌منظور تولید یون‌های آزاد/ متحرک مورد نیاز هستند.

جدول ۱ برخی از الکترولیت‌های پلیمری ژل مبتنی بر POSS نام یا ساختار سیلوکسان.



شکل ۷ طرح‌واره واکنش فیلم الکترولیت‌های پلیمری سه‌بعدی شبکه‌ای [۳۳].

الکتروشیمیایی بهتر به‌عنوان اجزای جایگزین یا هم‌افزا (تقویت‌کننده) در الکترولیت‌های پلیمری ژل استفاده شده‌اند [۲۰، ۳۱، ۳۲]. به‌عنوان مثال، POSS در ماتریس‌های پلیمری مختلف به‌عنوان نانوپرکننده ترکیبی آلی- معدنی کاربردی معرفی شده است. مثال دیگر در این زمینه الکترولیت‌های پلیمری ژل ساختار یافته شبکه‌ای سه‌بعدی ستاره شکل هستند که از واحدهای غنی از EO و POSS اپوکسی تشکیل شده‌اند، شکل ۷. در مقایسه با نانوذرات معدنی متداول نانوهیبریدهای POSS آلی-معدنی در حلال‌های آلی قابل حل بوده، گروه‌های

نام یا ساختار سیلوکسان [شماره مرجع]	الکترولیت	رسانایی (S/cm)	ولتاژ (V)	کارایی سلول
POSS [۳۰]	1.1 M LiPF ₆ in EC/ EMC/DEC/PC = 3/4/2/1 v/v/v/v	$3/9 \times 10^{-4}$	۶-۳/۵	نرخ سرعت و عملکرد چرخه‌ای عالی و همچنین مهار مؤثر دندریت
PMMA-POSS [۳۱]	1.0 M LiPF ₆ in EC/ PC/EMC/ DMC = 1/1/1/1 v/v/v/v	$3/41 \times 10^{-3}$	۵/۰۱	پنجره الکتروشیمیایی وسیع و بازده کولمبی خوب
[۳۴]	1.0 M LiPF ₆ in EC/DMC = 3/7 v/v	$3/06 \times 10^{-3}$	۵/۷	سازگاری فصل مشترک پایدار، انتقال یون بالا، پنجره الکتروشیمیایی وسیع و پایا
[۳۵]	1.0 M LiPF ₆ in EC/ PC/EMC/ DMC = 1:1:1:1 v:v:v:v	$3/06 \times 10^{-3}$	۵/۶	پنجره الکتروشیمیایی وسیع و پایا، ظرفیت ویژه تخلیه بالاتر

۳-۱-۳ الکترولیت‌های پلیمری حالت جامد (SPEs) مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی

با توجه به فرارپذیری و واکنش‌پذیری الکترولیت‌های مایع، باتری‌های لیتیوم یونی معمولی در دماهای بالا نامطلوب بوده به طوری که در بعضی موارد حتی استفاده از افزودنی‌های بازدارنده شعله، حلال‌های مقاوم در برابر حرارت یا الکترولیت‌های پلیمری ژل کافی نبوده، باتری فاقد عملکرد مناسب است. از این رو توسعه الکترولیت‌های فاقد حلال همچون الکترولیت‌های پلیمری تماماً جامد با قابلیت اطمینان و امنیت بالا ضروری بوده، به عنوان راهکار نهایی اهمیت بالایی دارد [۳۶]. در میان الکترولیت‌های جامد پلیمری موجود، ترکیبات ارگانوسیلیکونی بهترین پایداری حرارتی را نشان داده، می‌توانند دمای عملیاتی بالاتری را تحمل کنند، بنابراین بهتر می‌توانند چگالی انرژی بالا و الزامات ایمنی لازم برای باتری‌ها را برآورده سازند. به طور کلی در الکترولیت‌های جامد درشت‌مولکول‌هایی مانند پلی‌سیلوکسان و POSS همیشه به عنوان اجزای اصلی عمل کرده، در حالی که میکرومولکول‌هایی مانند سیلوکسان‌ها معمولاً به عنوان اتصال‌دهنده‌های عرضی ایفای نقش می‌کنند [۳۷، ۳۸]. در برخی موارد نیز پلیمرهای ارگانوسیلیکون را می‌توان با سایر زنجیره‌های پلیمری مانند PMMA و پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) به صورت قطعه‌ای کوپلیمریزه یا با مایعات یونی اصلاح کرد یا بعضاً آن‌ها را با نانوذرات پرکننده ترکیب کرد تا بهبود عملکرد کلی حاصل شود [۳۹-۴۲]. از سوی دیگر، ساختار آمورف و انعطاف‌پذیری ترکیبات ارگانوسیلیکونی انتقال یون لیتیوم را تسهیل و طراحی و آماده‌سازی آن‌ها به عنوان الکترولیت‌های جامد غشایی نازک را تسهیل می‌کند.

اخیراً، الکترولیت‌های پلیمری جامد مبتنی بر پلی‌سیلوکسان بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند چرا که T_g پایین (در حدود 123°C) برای پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان) و در نتیجه حجم آزاد بسیار بالایی دارند که می‌تواند به عنوان محل‌های پرش یون مناسب برای انتقال یون لیتیوم به زنجیره اصلی پلیمر عمل کند. پلی‌سیلوکسان را می‌توان برای تهیه الکترولیت‌های جامد به شکل هادی یون-لیتیوم منفرد و نیز هادی یون-دوگانه استفاده کرد [۴۳، ۴۴]. با این حال، الکترولیت‌های پلی‌سیلوکسان جامد رسانای یون-لیتیوم حاوی آنیون‌های کووالانسی متصل شده به پلی‌سیلوکسان، نسبت به الکترولیت‌های پلیمری جامد رسانای دو یونی سنتی برای باتری‌های لیتیوم-فلز برتری‌هایی همچون حذف قطبش آنیون، عدد انتقال لیتیوم-یون بالاتر و مهار رشد دندریت لیتیوم دارد. در مقایسه با الکترولیت‌های پلیمری جامد سنتی مبتنی بر PEO، پلی‌سیلوکسان رفتار متفاوتی دارد. پلی‌سیلوکسان از نظر ساختاری مبتنی بر پیوندهای معدنی Si-O تکرار شده به عنوان

بیکره زنجیر با گروه‌های عاملی آلی کربن پایه به عنوان زنجیره‌های جانبی استخلاف شده است؛ به طوری که این ساختار مولکولی منحصر به فرد، پلی‌سیلوکسان را هم آلی و هم غیر آلی می‌سازد. از سوی دیگر، پلی‌سیلوکسان آمورفی با انعطاف‌پذیری بالا است که در صورت استفاده به عنوان الکترولیت هدایت کاتیون‌ها را تسهیل می‌کند. علاوه بر این، پلی‌سیلوکسان در ولتاژ بالا و دمای بالا نسبت به PEO برتر است، که نشان‌دهنده چگالی انرژی بالاتر و امنیت بالاتر این دسته از الکترولیت‌ها است. با این حال، PEO آلی متداول، مبتنی بر پیکربندی تکرار شده از مناطق بلورین دارد و مقاومت انتقال یون را افزایش می‌دهد. از نقطه نظر عملکرد نیز PEO نسبت به پلی‌سیلوکسان توانایی تفکیک نمک‌های لیتیوم بالاتری را نشان می‌دهد [۴۵].

یکی دیگر از الکترولیت‌های حالت جامد بالقوه POSS است که به دلیل داشتن ساختار هیبریدی نانومقیاس آلی/غیر آلی مطلوب، ولتاژ بالا (بزرگتر از ۵ ولت) و مقاومت در برابر دمای بالا به شدت مورد توجه است. به عنوان مثال POSS شبکه‌ای شده با PEG گزینه‌ی مناسبی برای الکترولیت جامد بوده که ضمن داشتن حلالیت عالی یون-لیتیوم و خواص مکانیکی مناسب قادر به مهار مؤثر رشد دندریت لیتیوم حتی در چگالی جریان بالا است و علاوه بر قابلیت استفاده در باتری‌های یون-لیتیوم در باتری‌های لیتیوم-فلز نیز کاربرد دارند، شکل ۸ [۴۶].

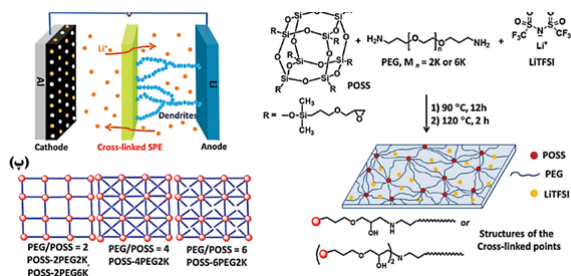
۳-۲ ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی در باتری‌های

لیتیوم-فلز

۳-۲-۱ ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی برای باتری‌های

لیتیوم-هوا

از زمان کشف باتری‌های لیتیوم-هوا (لیتیوم-اکسیژن)، تحقیقات



شکل ۸ الف) طرح‌واره باتری لیتیوم-فلز با الکترولیت پلیمری جامد شبکه‌ای POSS-PEG به عنوان جداکننده برای جلوگیری از رشد دندریت های لیتیوم. ب) سنتز الکترولیت پلیمری جامد شبکه‌ای شده POSS-PEG و پ) ساختارهای ایده‌آل شبکه‌ها [۴۶].

زیادی روی این دسته از باتری‌ها به دلیل انرژی ویژه نظری فوق‌العاده بالا، که با بنزین قابل مقایسه است، صورت گرفته است. با این حال، اکسیژن به دلیل حلالیت ضعیفش در الکترولیت‌ها معمولاً به اندازه کافی به عنوان یکی از واکنش‌دهنده‌ها تأمین نمی‌شود. به علاوه، رطوبت موجود در هوا ممکن است در واکنش‌های باتری شرکت کرده، با خوردگی آند لیتیوم منجر به خرابی سریع و مشکلات ایمنی جدی باتری شود. محصول تخلیه Li_2O_2 نیز ممکن است با H_2O و CO_2 موجود در هوای محیط واکنش داده و تولید Li_2CO_3 به دنبال داشته باشد، که همین امر حفظ ظرفیت باتری را کاهش می‌دهد [۴۷]. اخیراً

ترکیبات ارگانوسیلیکونی پلیمری به دلیل خواص آب‌گریزی و نفوذپذیری اکسیژن فوق‌العاده به عنوان ماده کاربردی برای حل این مشکلات مطرح شده‌اند [۴۸]. به عنوان مثال، به منظور جلوگیری از رطوبت و کاهش تأثیر منفی آن، استفاده از یک غشای انتخابی گاز اکسیژن مبتنی بر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان بین هوای محیط و کاتد برای نفوذ اکسیژن و جلوگیری هم‌زمان از رطوبت ضروری گزارش شده است [۴۹]. روئان و همکاران نیز استفاده از روغن پرفلوئوروکربن (PFC) حاوی ترکیب ارگانوسیلیکونی PDMS را به عنوان غشای انتخابی گاز اکسیژن در باتری‌های لیتیوم-هوا گزارش کردند. این نوع غشا، ضمن فراهم کردن اکسیژن انتقالی فراوان، نفوذ آب و تبخیر حلال الکترولیت را مسدود کردند، به طوری که باتری لیتیوم-هوا ساخته شده با غشای PFC-PDMS در هوای محیط با رطوبت نسبی ۶۸٪ عملکردی معادل با باتری Li-O_2 در اکسیژن خالص نشان داد که عملکردی مطلوب برای باتری‌های لیتیوم-هوا به شمار می‌رود [۵۰].

۴ نتیجه‌گیری

با توجه به نقش پررنگ الکترولیت‌های عامل‌دار مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی در توسعه الکترولیت‌های مایع، ژل و حالت جامد، انواع الکترولیت‌های پلیمری مبتنی بر ارگانوسیلیکون‌ها بررسی و عملکرد آن‌ها در باتری‌های یون-لیتیوم و لیتیوم-فلز تشریح شد. در این راستا مرور مطالعات صورت گرفته بر ترکیبات پلیمری مبتنی بر ارگانوسیلیکون‌ها برای استفاده در باتری‌های یون-لیتیوم این ترکیبات را به چهار دسته کلی: (۱) ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی به عنوان افزودنی‌های مقاوم در برابر دماهای بالا/پایین؛ (۲) ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی به عنوان حلال الکترولیت؛ (۳) الکترولیت‌های پلیمری ژل مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی و (۴) الکترولیت‌های پلیمری حالت جامد مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی طبقه‌بندی کرد. این ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی خواص عملکردی مطلوبی همچون ولتاژ بالا، مقاومت در دماهای بالا/پایین، مقاومت در برابر شعله، ایمنی مناسب و همچنین پایداری و عملکرد چرخه‌ای طولانی را به الکترولیت‌ها می‌بخشند. به عنوان مثال، استفاده از ترکیبات ارگانوسیلیکونی درشت مولکول همچون اولیگوسیلوکسان، پلی‌سیلوکسان و POSS به عنوان الکترولیت‌های پلیمری ژل یا حالت جامد مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی به استحکام مکانیکی و ایمنی بالاتر و همچنین انعطاف‌پذیری سطحی با الکترودها می‌انجامد. در ادامه، ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی برای استفاده باتری Li-S و Li-air مورد بررسی قرار گرفت. ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی به دلیل حلالیت خوب اکسیژن

زیادی روی این دسته از باتری‌ها به دلیل انرژی ویژه نظری فوق‌العاده بالا، که با بنزین قابل مقایسه است، صورت گرفته است. با این حال، اکسیژن به دلیل حلالیت ضعیفش در الکترولیت‌ها معمولاً به اندازه کافی به عنوان یکی از واکنش‌دهنده‌ها تأمین نمی‌شود. به علاوه، رطوبت موجود در هوا ممکن است در واکنش‌های باتری شرکت کرده، با خوردگی آند لیتیوم منجر به خرابی سریع و مشکلات ایمنی جدی باتری شود. محصول تخلیه Li_2O_2 نیز ممکن است با H_2O و CO_2 موجود در هوای محیط واکنش داده و تولید Li_2CO_3 به دنبال داشته باشد، که همین امر حفظ ظرفیت باتری را کاهش می‌دهد [۴۷]. اخیراً ترکیبات ارگانوسیلیکونی پلیمری به دلیل خواص آب‌گریزی و نفوذپذیری اکسیژن فوق‌العاده به عنوان ماده کاربردی برای حل این مشکلات مطرح شده‌اند [۴۸]. به عنوان مثال، به منظور جلوگیری از رطوبت و کاهش تأثیر منفی آن، استفاده از یک غشای انتخابی گاز اکسیژن مبتنی بر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان بین هوای محیط و کاتد برای نفوذ اکسیژن و جلوگیری هم‌زمان از رطوبت ضروری گزارش شده است [۴۹]. روئان و همکاران نیز استفاده از روغن پرفلوئوروکربن (PFC) حاوی ترکیب ارگانوسیلیکونی PDMS را به عنوان غشای انتخابی گاز اکسیژن در باتری‌های لیتیوم-هوا گزارش کردند. این نوع غشا، ضمن فراهم کردن اکسیژن انتقالی فراوان، نفوذ آب و تبخیر حلال الکترولیت را مسدود کردند، به طوری که باتری لیتیوم-هوا ساخته شده با غشای PFC-PDMS در هوای محیط با رطوبت نسبی ۶۸٪ عملکردی معادل با باتری Li-O_2 در اکسیژن خالص نشان داد که عملکردی مطلوب برای باتری‌های لیتیوم-هوا به شمار می‌رود [۵۰].

۳-۲-۲ ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی برای باتری‌های لیتیوم-گوگرد (Li-S)

باتری‌های Li-S به دلیل داشتن چگالی انرژی نظری بالا، فراوانی منابع گوگرد و نیز هزینه ساخت کم، گزینه‌های امیدوارکننده‌ای برای نسل بعدی باتری‌های قابل استفاده در خودروها و محصولات الکترونیکی قابل حمل هستند. با این حال، باتری‌های Li-S هنوز با چالش‌های اساسی از جمله انحلال لیتیوم پلی‌سولفیدها، تجزیه فلز لیتیوم، نشی و اشتعال الکترولیت‌های مایع مواجه هستند. برای حل هم‌زمان این مشکلات، توسعه الکترولیت‌های پیشرفته راهکاری آینده‌نگر بوده، در این راستا الکترولیت‌های مبتنی بر ترکیبات ارگانوسیلیکونی یکی از رقابتی‌ترین الکترولیت‌ها به شمار می‌رود. در این راستا، پلی‌سیلوکسان‌ها با توجه به ماهیت کاملاً آمورف و انعطاف‌پذیرشان و نیز T_g پایین و دینامیک‌بخشی سریع، قابلیت

بالا تر، پایداری پتانسیل اکسایشی بهتر و نیز حلالیت لیتیوم یون را فراهم کرده، به‌طور موثر از شکست سریع و مشکلات ایمنی جدی در باتری‌ها جلوگیری می‌کنند. با این حال، توسعه ترکیبات پلیمری مبتنی بر ارگانوسیلیکون‌ها برای استفاده به‌عنوان الکترولیت در باتری‌های مختلف هنوز مسیری طولانی را در پیش رو دارد.

در ارگانوسیلیکون تأمین اکسیژن کافی را تضمین کرده، از شرکت کردن رطوبت هوا در واکنش با آند لیتیوم در باتری لیتیوم-هوا جلوگیری می‌کند. الکترولیت‌های مایع سیلوکسان غلیظ و الکترولیت‌های حالت جامد پلی‌سیلوکسان نیز به‌طور موثر اثر انتقال (شاتل) پلی سولفید را از بین برده، به‌طور هم‌زمان رشد دندریت لیتیوم را برای باتری Li-S مهار می‌کنند. مهم‌تر از همه، ترکیبات پلیمری ارگانوسیلیکونی پایداری ترمودینامیکی

مراجع

1. Quartarone E., and Mustarelli P., Emerging Trends in the Design of Electrolytes for Lithium and Post-lithium Batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, 167, 050508, **2020**.
2. Randau S., Weber D. A., Kötzt O., Koerver R., Braun P., Weber A., Ivers-Tiffée E., Adermann T., Kulisch J., and Zeier W. G., Bench Marking the Performance of All-solid-state Lithium Batteries, *Nature Energy*, 5, 259-270, **2020**.
3. Fan L., Wei S., Li S., Li Q., and Lu Y., Recent Progress of the Solid-state Electrolytes for High-energy Metal-based Batteries, *Advanced Energy Materials*, 8, 1702657, **2018**.
4. Zhao C.-Z., Zhao B.-C., Yan C., Zhang X.-Q., Huang J.-Q., Mo Y., Xu X., Li H., and Zhang Q., Liquid Phase Therapy to Solid Electrolyte-electrode Interface in Solid-state Li Metal Batteries: A Review, *Energy Storage Materials*, 24, 75-84, **2020**.
5. Yamada Y. and Yamada A., Superconcentrated Electrolytes for Lithium Batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, 162, A2406, **2015**.
6. Tang Y., Liu C., Zhu H., Xie X., Gao J., Deng C., Han M., Liang S., and Zhou J., Ion-confinement Effect Enabled By Gel Electrolyte for Highly Reversible Dendrite-free Zinc Metal anode, *Energy Storage Materials*, 27, 109-116, **2020**.
7. Zhu J., Zhang Z., Zhao S., Westover A. S., Belharouak I., and Cao P. F., Single-ion Conducting Polymer Electrolytes for Solid-state Lithium-metal Batteries: Design, Performance, and Challenges, *Advanced Energy Materials*, 11, 2003836, **2021**.
8. Yang X., Luo J., and Sun X., Towards High-performance Solid-state Li-S Batteries: from Fundamental Understanding to Engineering Design, *Chemical Society Reviews*, 49, 2140-2195, **2020**.
9. Lee T. J., Soon J., Chae S., Ryu J. H., and Oh S. M., A bi-Functional Electrolyte Additive for high-voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Positive Electrodes, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11, 11306-11316, **2019**.
10. Wang H., Sun D., Li X., Ge W., Deng B., Qu M., and Peng G., Alternative Multifunctional Cyclic Organosilicon as an Efficient Electrolyte Additive for High Performance Lithium-ion Batteries, *Electrochimica Acta*, vol. 254, 112-122, **2017**.
11. Guillot S. L., Peña-Hueso A., Usrey M. L., and Hamers R. J., Thermal and Hydrolytic Decomposition Mechanisms of Organosilicon Electrolytes with Enhanced Thermal Stability for Lithium-ion Batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, 164, p. A1907, **2017**.
12. Yan X., Zhang L., and Lu J., Improve Safety of High Energy Density LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂/Graphite Battery Using Organosilicon Electrolyte, *Electrochimica Acta*, 296, 149-154, **2019**.
13. Jinglun W., Qin R., Chongyu H., Zilong T., Qiduo C., and Xueying Q., Organosilicon Functionalized Electrolytes for Lithium-ion Batteries, *Progress in Chemistry*, 32, 467, **2020**.
14. Organosilicon Electrolyte Market (Application: Rechargeable Lithium-ion Battery and Non-rechargeable Lithium-ion Battery) - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast, 2022-2031, *Transparency Market Research*, **2022**.
15. Karatas Y., Kaskhedikar N., Burjanadze M., and Wiemhöfer H. D., Synthesis of Cross-Linked Comb Polysiloxane for Polymer Electrolyte Membranes, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207, 419-425, **2006**.
16. Chen Z., Wang H., Vissers D., Zhang L., West R., Lyons L., and Amine K., "Kinetic Investigation of the Solvation of Lithium Salts in Siloxanes," *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 2210-2214, **2008**.
17. Schauer N. S., Grzetic D. J., Tabassum T., Kliegle G. A., Le M. L., Susca E. M., S. Antoine, T. J. Keller, K. T. Delaney, and S. Han, The Role of Backbone Polarity on Aggregation and Conduction of Ions in Polymer Electrolytes, *Journal of the American Chemical Society*, 142, 7055-7065, **2020**.
18. Schauer N. S., Grzetic D. J., Tabassum T., Kliegle G. A., Le M. L., Susca E. M., Antoine S., Keller T. J., Delaney K. T., and Han S., The Role of Backbone Polarity on Aggregation and Conduction of Ions in Polymer Electrolytes, *Journal of the American Chemical Society*, 142, 7055-7065, **2020**.
19. Zhan X., Zhang J., Liu M., Lu J., Zhang Q., and Chen F., Advanced Polymer Electrolyte with Enhanced Electrochemical Performance for Lithium-ion Batteries: Effect of Nitrile-functionalized Ionic Liquid, *ACS Applied Energy Materials*, 2, 1685-1694, **2019**.
20. Zhang M., Ma X., Liu Y., Ma J., Chen F., and Zhang Q., High-performance Electrospun POSS-(PMMA 46) 8/PVDF Hybrid Gel Polymer Electrolytes with PP Support for Li-ion Batteries, *Ionics*, 25, 2595-2605, **2019**.
21. Zhou B., Jiang J., Zhang F., and Zhang H., Crosslinked poly (ethylene oxide)-based Membrane Electrolyte Consisting of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocages for All-Solid-state Lithium Ion Batteries, *Journal of Power Sources*,

- 449, 227541, **2020**.
22. Wojnarowska Z., Feng H., Diaz M., Ortiz A., Ortiz I., Knapik-Kowalczyk J., Vilas M., Verdía P., Tojo E., and Saito T., Revealing the Charge Transport Mechanism in Polymerized ionic Liquids: Insight from High Pressure Conductivity Studies, *Chemistry of Materials*, 29, 8082-8092, **2017**.
23. Choi U. H., Liang S., Chen Q., Runt J., and Colby R. H., Segmental Dynamics and Dielectric Constant of Polysiloxane Polar Copolymers as Plasticizers for Polymer Electrolytes, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 3215-3225, **2016**.
24. Nunes S., de Zea Bermudez V., Ostrovskii D., Tavares P., Barbosa P., Silva M., and Smith M., Spectroscopic and Structural Studies of Di-ureasils Doped with Lithium Perchlorate, *Electrochimica Acta*, 53, 1466-1475, **2007**.
25. Cao P.-F., Wojnarowska Z., Hong T., Carroll B., Li B., Feng H., Parsons L., Wang W., B. Lokitz S., and Cheng S., "A star-shaped Single Lithium-ion Conducting Copolymer by Grafting a POSS Nanoparticle," *Polymer*, 124, 117-127, **2017**.
26. Kim K. M., Ly N. V., Won J. H., Lee Y.-G., Cho W. I., Ko J. M., and Kaner R. B., Improvement of Lithium-ion Battery Performance at Low Temperature by Adopting Polydimethylsiloxane-based Electrolyte Additives, *Electrochimica Acta*, 136, 182-188, **2014**.
27. Won J. H., Lee H. S., Hamenu L., Latifatu M., Lee Y. M., Kim K. M., Oh J., Cho W. I., and Ko J. M., Improvement of Low-temperature Performance by Adopting Polydimethylsiloxane-g-polyacrylate and Lithium-modified Silica Nanosalt as Electrolyte Additives in Lithium-ion Batteries, *Journal of industrial and Engineering Chemistry*, 37, 325-329, **2016**.
28. Na W., Lee A. S., Lee J. H., Hong S. M., Kim E., and Koo C. M., Hybrid Ionogel Electrolytes with POSS Epoxy Networks for High Temperature Lithium Ion Capacitors, *Solid State Ionics*, 309, 27-32, **2017**.
29. Zhou G. B., Khan I. M., and Smid J., Solvent-free Cation-conducting Polysiloxane Electrolytes with Pendant Oligo (oxyethylene) and Sulfonate Groups, *Macromolecules*, 26, 2202-2208, **1993**.
30. Qiu Z., Shi L., Wang Z., Mindemark J., Zhu J., Edström K., Zhao Y., and Yuan S., Surface Activated Polyethylene Separator Promoting Li⁺ ion Transport in Gel Polymer Electrolytes and Cycling Stability of Li-metal Anode, *Chemical Engineering Journal*, 368, 321-330, **2019**.
31. Liu B., Huang Y., Zhao L., Huang Y., Song A., Lin Y., Wang M., Li X., and Cao H., A Novel Non-woven Fabric Supported Gel Polymer Electrolyte Based on Poly (methylmethacrylate-polyhedral oligomeric silsesquioxane) by Phase Inversion Method for Lithium Ion Batteries, *Journal of Membrane Science*, 564, 62-72, **2018**.
32. Lee A. S. S., J. Lee H., Lee J.-C., Hong S. M., Hwang S. S., and Koo C. M., Novel Polysilsesquioxane Hybrid Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 1277-1283, **2014**.
33. Lu Q., Dong L., Chen L., Fu J., Shi L., Li M., Zeng X., Lei H., and Zheng F., Inorganic-organic Gel Electrolytes with 3D cross-linking Star-shaped Structured Networks for Lithium Ion batteries, *Chemical Engineering Journal*, 393, 124708, **2020**.
34. Liu B., Huang Y., Cao H., Zhao L., Huang Y., Song A., Lin Y., Li X., and Wang M., A Novel Porous Gel Polymer Electrolyte Based on Poly (acrylonitrile-polyhedral oligomeric silsesquioxane) with High Performances for Lithium-ion Batteries, *Journal of Membrane Science*, 545, 140-149, **2018**.
35. Liu B., Huang Y., Huang Y., Deng X., Song A., Lin Y., Wang M., Li X., Wu Y., and Cao H., A Novel Porous Gel Polymer Electrolyte Based on Poly (acrylonitrile-maleic anhydride) Composite by Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane for Lithium-ion Batteries, *Journal of Applied Electrochemistry*, 49, 1167-1179, **2019**.
36. Yue L., Ma J., Zhang J., Zhao J., Dong S., Liu Z., Cui G., and Chen L., "All solid-state Polymer Electrolytes for High-performance Lithium ion Batteries," *Energy Storage Materials*, 5, pp. 139-164, **2016**.
37. Wang S. and Min K., Solid Polymer Electrolytes of Blends of Polyurethane and Polyether Modified Polysiloxane and Their Ionic Conductivity, *Polymer*, 51, 2621-2628, **2010**.
38. Rodrigues L. C., Silva M. M., Smith M. J., Gonçalves A., and Fortunato E., Preparation and Characterization of Hybrid Oxyethylene/siloxane Electrolyte Systems, *Electroanalysis*, 25, 515-522, **2013**.
39. Cznotka E., Jeschke S., Vettikuzha P., and Wiemhöfer H.-D., Semi-interpenetrating Polymer Network of Poly (methyl methacrylate) and Ether-modified Polysiloxane, *Solid State Ionics*, 274, 55-63, **2015**.
40. Chinnam P. R., Zhang H., and Wunder S. L., Blends of Pegylated Polyoctahedralsilsesquioxanes (POSS-PEG) and Methyl Cellulose as Solid Polymer Electrolytes for Lithium Batteries, *Electrochimica Acta*, 170, 191-201, **2015**.
41. Lu Q., Fu J., Chen L., Shang D., Li M., Xu Y., Jia R., Yuan S., and Shi L., Polymeric Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Ionic Liquids Based Solid Polymer Electrolytes for Lithium ion Batteries, *Journal of Power Sources*, 414, 31-40, **2019**.
42. Shim J., Kim D.-G., Kim H. J., Lee J. H., and Lee J.-C., Polymer Composite Electrolytes Having Core-shell Silica

- fillers with anion-trapping boron moiety in the shell layer for all-solid-state Lithium-ion Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 7690-7701, **2015**.
43. Ren C., Liu M., Zhang J., Zhang Q., Zhan X., and Chen F., Solid-state Single-ion Conducting Comb-like Siloxane Copolymer Electrolyte with Improved Conductivity and Electrochemical Window for Lithium Batteries, *Journal of Applied Polymer Science*, 135, 45848, **2018**.
44. Puthirath A. B., Patra S., Pal S., Manoj M., Balan A. P., and Jayalekshmi S., Transparent Flexible Lithium ion Conducting Solid Polymer electrolyte, *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 11152-11162, **2017**.
45. Li Y.-J., Fan C.-Y., Zhang J.-P., and Wu X.-L., "A Promising PMHS/PEO Blend Polymer Electrolyte for All-solid-state Lithium ion Batteries," *Dalton transactions*, 47, 14932-14937, **2018**.
46. Pan Q., Smith D. M., Qi H., Wang S., and Li C., Hybrid Electrolytes with Controlled Network Structures for Lithium Metal Batteries, *Adv. Mater*, 27, 5995-6001, **2015**.
47. Jung J.-W., Cho S.-H., Nam J. S., and Kim I.-D., Current and Future Cathode Materials for Non-aqueous Li-air (O₂) Battery Technology—A Focused Review, *Energy Storage Materials*, 24, 512-528, **2020**.
48. Crowther O., Meyer B., Morgan M., and Salomon M., Primary Li-air Cell Development, *Journal of Power Sources*, 196, 1498-1502, **2011**.
49. Zou X., Liao K., Wang D., Lu Q., Zhou C., He P., Ran R., Zhou W., Jin W., and Shao Z., Water-proof, Electrolyte-non-volatile, and Flexible Li-air Batteries Via O₂-permeable Silica-aerogel-reinforced Polydimethylsiloxane External Membranes, *Energy Storage Materials*, 27, 297-306, **2020**.
50. Ruan Y., Sun J., Song S., Yu L., Chen B., Li W., and Qin X., A Perfluorocarbon-silicone Oil Oxygen-selective Membrane for Ambient Operation of Aprotic Li-air Batteries, *Electrochemistry Communications*, 96, 93-97, **2018**.
51. Hong J.-H., Kim J. W., Kumar S., Kim B., Jang J., Kim H.-J., Lee J., and Lee J.-S., Solid Polymer Electrolytes from Double-comb Poly (methylhydrosiloxane) Based on Quaternary Ammonium Moiety-containing Crosslinking System for Li/S Battery, *Journal of Power Sources*, 450, 227690, **2020**.
52. Yang Y., Wang W., Li L., Li B., and Zhang J., Stable Cycling of Li-S Batteries by Simultaneously Suppressing Li-dendrite Growth and Polysulfide Shuttling Enabled by a Bioinspired Separator, *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 3692-3700, **2020**.