

واژه‌های کلیدی:

باتری لیتیومی،
الکترولیت‌های پلیمری،
رسانای تک‌یون،
عدد انتقال یون،
رسانایی یونی

مروری بر کاربرد الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک یون در باتری‌های لیتیومی

مهرناز خسروی نژاد، مارال قهرمانی*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه فرایندهای پلیمریزاسیون

چکیده ...

باتری‌های لیتیومی به‌عنوان یکی از پیشرفته‌ترین باتری‌های قابل شارژ امروزه در کاربردهای مختلفی مورد استفاده قرار می‌گیرند. الکترولیت به‌عنوان یکی از اجزای اصلی باتری لیتیومی به انواع مختلفی مانند الکترولیت مایع، جامد و الکترولیت پلیمری تقسیم می‌شود. الکترولیت‌های پلیمری در نقش یکی از اجزای اصلی این باتری‌ها، جایگزین مناسبی برای برطرف کردن مشکلات ایمنی الکترولیت‌های مایع هستند. در نتیجه، با استفاده از الکترولیت‌های پلیمری طول عمر باتری افزایش می‌یابد. اگرچه این الکترولیت‌ها دارای نقاط ضعفی مانند عدد انتقال یون لیتیوم و رسانایی یونی پائین و سازگاری ضعیف با الکترودها هستند. یکی از راهکارها به‌منظور حل چالش‌های ذکرشده، استفاده از الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون است. الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون، از ستون فقرات پلیمری با شاخه‌های جانبی حاوی گروه‌های عاملی آنیونی تشکیل شده که حرکت آزاد یون لیتیوم را تسهیل می‌کند. الکترولیت‌های رسانای تک‌یون را به انواع مختلفی مانند مواد بر پایه سولفونیل‌ایمید، کربوکسیلات، سولفونات، بور و پلی‌یورتان می‌توان تقسیم‌بندی کرد. استفاده از این الکترولیت‌ها به‌عنوان روش موثر و مطلوب برای افزایش طول عمر باتری‌ها در نظر گرفته می‌شود. با توجه به اهمیت این موضوع، در این تحقیق مروری بر الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون مورد استفاده در نسل‌های بعدی باتری‌های لیتیومی انجام خواهد شد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

maral.ghahramani@modares.ac.ir

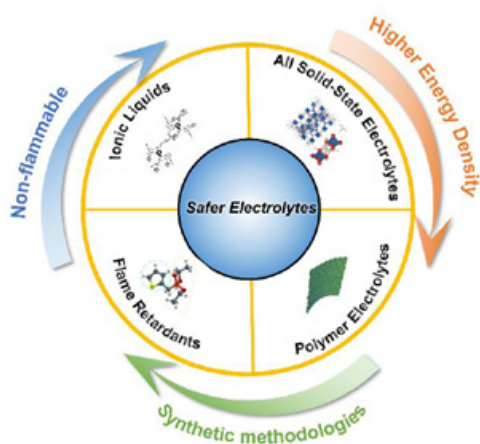
۱ مقدمه

الکترونیکی (Electronic Separator) الکترودهای مثبت و منفی عمل می‌کنند [۶]. الکترولیت‌های جامد (Solid Electrolytes) به دو دسته الکترولیت‌های سرامیکی (Ceramic Electrolytes) و پلیمری (Polymer Electrolytes) تقسیم‌بندی می‌شوند. الکترولیت‌های سرامیکی دارای مدول مکانیکی (Mechanical Moduli) بالایی هستند و می‌توانند رشد دندریت (رسوب یون لیتیوم بر سطح الکتروده به صورت زنجیره وار) را سرکوب و رسانایی یونی (Ionic Conductivities) را افزایش دهند. دندریت که موجب ایجاد اتصال کوتاه بین آند و کاتد می‌شود. علاوه بر این، بیشتر سرامیک‌ها رسانای تک‌یون (Single Ion Conductor) هستند. با این حال، ترک‌خوردگی، مقاومت‌های بین سطحی، پایداری در برابر لیتیوم و عدم پردازش‌پذیری، استفاده از الکترولیت‌های سرامیکی را محدود می‌کند. الکترولیت‌های پلیمری انعطاف‌پذیر هستند و می‌توانند تغییرات حجمی را در خود جای داده، از ترک خوردن جلوگیری کرده و پایداری بیشتری در برابر فلز لیتیوم دارند. استفاده از الکترولیت‌های مایع، هدایت یونی را بهبود می‌بخشد، اما حلال‌های آلی که در ساختار این مواد موجود است، باعث تشکیل دندریت در سطح مشترک الکترولیت و الکترودها، و در نتیجه ایجاد اتصال کوتاه و مسائل ایمنی جدی مانند نشت حلال، انفجار و اشتعال‌پذیری در باتری می‌شوند. بنابراین، یافتن الکترولیت‌های پایدارتر و ایمن‌تر برای دستیابی به عملکرد بهتر باتری‌های لیتیومی بسیار مهم است (شکل ۲).

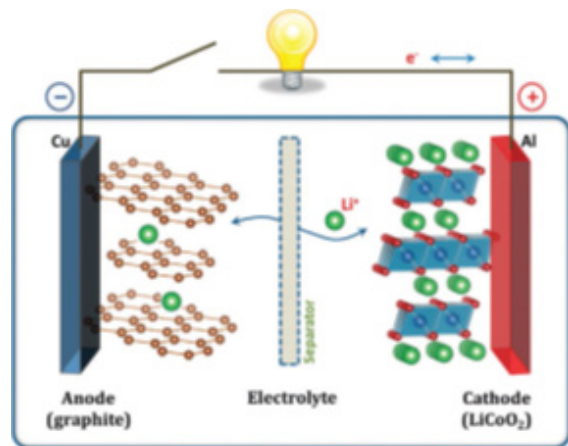
الکترولیت‌های پلیمری با برطرف کردن مشکلات ایمنی الکترولیت‌های مایع، باعث جلوگیری از آتش‌سوزی و نشت حلال می‌شوند. همچنین از تشکیل دندریت در سطح مشترک الکترولیت و الکترودها نیز جلوگیری می‌کنند، در نتیجه اتصال

امروزه پیشرفت فناوری، موجب افزایش رونق بازار ذخیره‌سازهای انرژی شده است. باتری‌های یون لیتیوم (LIBs) (Lithium-Ion Batteries) به دلیل انرژی ویژه، چگالی انرژی بالا، خواص الکتروشیمیایی خوب، ولتاژ بالا، عمر چرخه پرشدن و تخلیه طولانی (Cycle Life)، پایداری طولانی و سازگاری با محیط زیست، به طور گسترده در کاربردهایی مانند دستگاه‌های الکترونیکی قابل حمل، شبکه‌های هوشمند و وسایل نقلیه الکتریکی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱]. پیش‌بینی می‌شود که تا سال ۲۰۲۵ بازار جهانی باتری‌های قابل پرشدن به ۲۵۰ میلیارد دلار در سال برسد [۲]. باتری لیتیومی از آند (Anode) [۳] (الکتروده منفی) و کاتد (Cathode) [۴] (الکتروده مثبت) تشکیل شده است که درون الکترولیت (Electrolyte) حاوی یون‌های لیتیوم قرار می‌گیرند. در هر دو سمت الکتروده باتری لیتیومی، جمع‌کننده جریانی قرار دارد که وظیفه آن جمع‌کردن و انتقال الکترون به سمت مدار جریان است [۵]. مطابق شکل ۱ الکترودها توسط جداکننده پلیمری از یکدیگر جدا شده‌اند که این امر تسهیل‌کننده حرکت یون‌های لیتیوم بر خلاف جهت حرکت الکترون‌ها بین دو الکتروده است [۶].

الکترولیت یکی از اجزای اصلی باتری‌های لیتیومی است و ترکیب آن ارتباط نزدیکی با عملکرد الکتروشیمیایی باتری‌های ثانویه دارد [۷]. الکترولیت باتری لیتیوم یونی عمدتاً از حلال‌ها، مواد افزودنی و نمک‌های لیتیومی تشکیل شده است. الکترولیت‌ها را می‌توان به دو دسته الکترولیت‌های مایع و جامد تقسیم‌بندی کرد. الکترولیت‌های معمولی برای باتری‌های لیتیومی تجاری، مایعات یا ژلهایی هستند که هم به عنوان محل ذخیره‌سازی (Storage Reservoir) و هم به عنوان جداکننده



شکل ۲ رویکردها برای طراحی الکترولیت‌های ایمن [۸].



شکل ۱ فرایند پرشدن و تخلیه باتری لیتیومی [۶].

که در آن گرادیان غلظت $\frac{\partial c_{Li}^+}{\partial x}$ وابسته به چگالی جریان (I)، عدد انتقال یون لیتیم (t_{Li}^+)، ضریب انتشار یون لیتیم (D_{Li}^+) و F ثابت فارادی است. سپس، t_{Li}^+ با استفاده از (معادله ۲) [۱۵] محاسبه می‌شود، که در آن R_0 مقاومت اندازه‌گیری شده قبل از اعمال پتانسیل (ΔV) ، I_0 جریان اولیه اندازه‌گیری شده در ابتدای قطبش و I_{SS} و R_{SS} جریان حالت پایدار و مقاومت حالت پایدار هستند که به ترتیب پس از پلازیزه شدن اندازه‌گیری می‌شوند.

$$t_{Li}^+ = \frac{I_{SS}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{SS} R_{SS})} \quad (2)$$

این در حالی است که رسانایی یونی (Ionic Conductivity) (σ) الکترولیت‌ها با استفاده از معادله ۳ محاسبه می‌شود [۱].

$$\sigma = \frac{L}{R_b S} \quad (3)$$

در این معادله R_b مقاومت توده (Ω)، L و S به ترتیب ضخامت (cm) و مساحت (cm^2) غشاها هستند. در عمل، راهبردها برای افزایش عدد انتقال یون، اغلب منجر به رسانایی یونی کم می‌شود و بالعکس، در اصل بین این دو عامل رابطه‌ی داد و ستد (Trade-Off) برقرار است (شکل ۴) [۱۶]. عدد انتقال یون لیتیم (t_{Li}^+) نقش مهمی در پر شدن و تخلیه باتری‌های یون لیتیم ایفا می‌کند و افزایش آن می‌تواند قطبش غلظت را کاهش، واکنش‌های جانبی نامطلوب آنیون‌ها روی الکترودها را سرکوب و در نتیجه عملکرد باتری را در کاربرد عملی افزایش دهد.

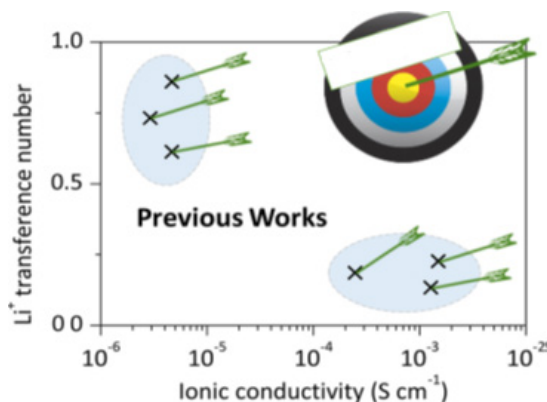
مواد الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون از ستون فقرات پلیمری تشکیل شده که دارای گروه‌های جانبی آنیونی با پیوند کووالانسی همراه با یون‌های ضدلیتیوم بدون حرکتی هستند که مسئولیت تحرک کاتیون را دارند. مقایسه‌ای بین عملکرد

کوتاه در باتری رخ نمی‌دهد [۹]. اما برخلاف الکترولیت‌های مایع، الکترولیت‌های جامد هدایت یونی کمتری دارند. به‌منظور افزایش هدایت یون در الکترولیت‌های پلیمری، الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون، به‌عنوان راهکار و ضرورتی برای توسعه باتری‌های لیتیومی نسل بعدی معرفی می‌شوند. الکترولیت‌های پلیمری استاندارد از پلیمر پایه مانند پلی‌اتیلن اکسید (PEO) و نمک لیتیم حل‌شده در آن تشکیل شده‌اند [۱۰]. الکترولیت‌های پلیمری دارای هدایت یون و عدد انتقال لیتیم پائین هستند [۱۱]. این گروه از الکترولیت‌ها را می‌توان به چهار گروه تقسیم‌بندی کرد: (۱) الکترولیت‌های پلیمری جامد- (Solid Polymer Electrolytes) (SPEs)، (۲) الکترولیت‌های پلیمری ژل (Gel Polymer Electrolytes) (GPEs)، (۳) الکترولیت‌های نرم‌شده با استفاده از نرم‌کننده (Plasticized Polymer Electrolytes) (PPEs)، (۴) الکترولیت‌های پلیمری مرکب (Composite Polymer Electrolytes) (CPEs) [۱۲]. الکترولیت‌های جامد پلیمری تا سال ۲۰۲۹ نقش کلیدی در بازار باتری‌های جامد خواهند داشت [۱۳]. در طراحی این الکترولیت‌ها، چگالی انرژی بالا، ذخیره انرژی با عملکرد بالا همراه با طول عمر طولانی، قابلیت شارژ سریع، طیف گسترده‌ای از دمای کاری، ایمنی خوب و هزینه کم برای محدوده شرایط کاری، مورد اهمیت است (شکل ۳) [۱۴].

۲ الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون

در الکترولیت مایع حاوی دو یون (Dual-ion Liquid Electrolytes)، آنیون و کاتیون در جهت مخالف در میدان الکتریکی حرکت می‌کنند که منجر به تشکیل گرادیان غلظت در درون باتری می‌شود (معادله ۱) [۱۵].

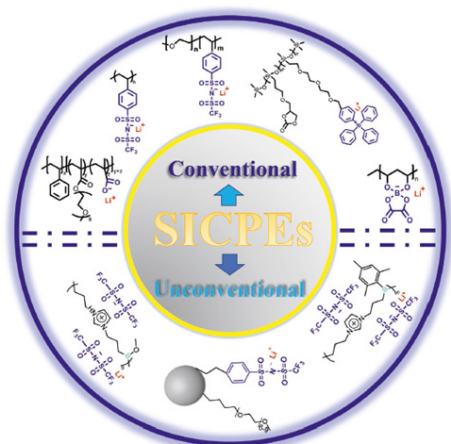
$$\frac{\partial c_{Li}^+}{\partial x} \{x = 0, t > 0\} = \frac{I(1 - t_{Li}^+)}{FD_{Li}^+} \quad (1)$$



شکل ۴ رابطه‌ی داد و ستد بین عدد انتقال لیتیم و رسانایی یونی [۱۶].



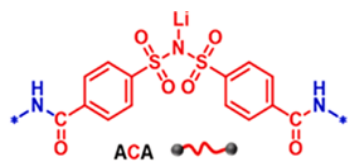
شکل ۳ تصویری از الزامات آینده باتری‌های لیتیم فلزی پیشرفته [۱۴].



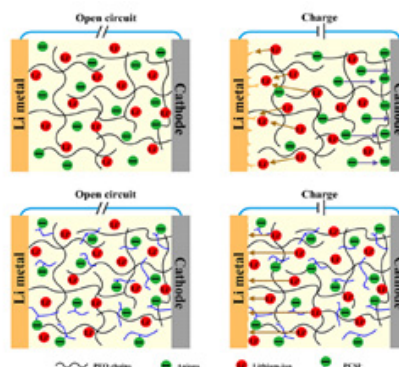
شکل ۶ ساختارهای شیمیایی الکترولیت پلیمری رسانای تک‌یون [۱۸].

ایمید اغلب رسانایی لیتیوم بالایی را به دلیل هماهنگی ضعیف بین آنیون‌های حجیم و یون‌های لیتیوم نشان می‌دهند. این الکترولیت‌ها اغلب رسانایی یونی رضایت‌بخش $1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ یا عدد انتقال یون لیتیوم $0.93 <$ را نشان می‌دهند. بنابراین، برای بهبود عملکرد باتری، توسعه SPE‌های جدید که همزمان عدد انتقال لیتیوم و رسانایی یونی بالاتری ارائه می‌دهند، تلاش‌های بسیاری صورت گرفته است (شکل ۷).

در همین راستا، لوکا و همکاران [۱۶]، الکترولیت‌های پلیمری جدید با کوپلیمر شدن رادیکالی ساده یک‌مرحله‌ای لیتیوم [۱-۳]-(متاکریلویلوکسی)- پروپیل سولفونیل-۱-تری فلئورومتیل سولفونیل) ایمید (LiMTFSI) با پلی(اتیلن گلیکول) متیل اتر متاکریلات (PEGM) و پلی(اتیلن گلیکول) متیل اتر دی متاکریلات دو عاملی (PEGDM)، در حضور پروپیلن کربنات (PC) به‌عنوان نرم‌کننده تهیه کردند. این نوع الکترولیت‌ها به دلیل وجود PC معمولاً به‌عنوان الکترولیت ژل پلیمری تعریف می‌شوند. مقدار هدایت یون به دست آمده در 25°C برای الکترولیت پلیمری رسانای تک‌یون (SICPE) بیشتر از $1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ بود. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که افزودن PC به‌طور قابل توجهی تحرک یون لیتیوم را در ماتریس پلیمری افزایش می‌دهد. بنابراین، یکی از اشکالات عمده



شکل ۷ ساختار شیمیایی الکترولیت پلیمری بیس (۴-کربونیل بنزن سولفونیل ایمید) گرفت شده با سیلوکسان رسانای تک‌یون [۱۹].



شکل ۵ نمای از سلول‌های باتری لیتیومی که با الف و ب) الکترولیت‌های پلیمری جامد رسانای دو یونی ج و د) الکترولیت‌های پلیمری جامد تک‌یون رسانا لیتیوم در الف و ج) مدار باز و ب و د) مدار بسته می‌کنند [۱۷].

سلول‌های باتری لیتیومی در حضور الکترولیت با قابلیت انتقال دو یون و تک‌یون در شکل ۵ شرح داده شده است [۱۷]. با افزایش عدد انتقال یون در باتری‌های لیتیومی، معمولاً به دلیل کاهش تحرک زنجیره پلیمر، ضریب هدایت یون آن کاهش می‌یابد. محققان به‌منظور بهبود عملکرد الکترولیت‌هایی با قابلیت انتقال تک‌یون و نزدیک کردن آن به محدوده ایده آل (شکل ۴)، به دنبال افزایش همزمان ضریب هدایت یون و عدد انتقال یون در الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون هستند [۱۸]. در مقایسه با آنیون‌های رایج از جمله SO_4^{2-} ، PO_4^{3-} و غیره، آنیون‌های نوع مایع یونی دارای قدرت جفت شدن و سد انرژی تفکیک کمتری با یون‌های لیتیوم هستند. علاوه بر این، برخی از رویکردهای دیگر، مانند پیوند آنیون‌های آلی بر روی اجزای معدنی برای تشکیل مواد معدنی آلی هیبریدی، استفاده از گیرنده‌های آنیون برای سرکوب تحرک آنیون‌ها از طریق فعل و انفعالات اسید و باز لوئیس، نیز گزارش شده است که به سنتز الکترولیت پلیمری رسانای تک‌یون (Single Ion Conducting Polymer Electrolytes) (SICPE) با اعداد انتقال یون لیتیوم بالا یعنی SICPE‌های غیر متعارف کمک می‌کند (شکل ۶). در همین راستا در ادامه، به بررسی انواع مختلف الکترولیت‌های رسانای تک‌یون بر پایه سولفونیل ایمید، کربوکسیلات، سولفونات، بور و پلی‌یورتان پرداخته خواهد شد.

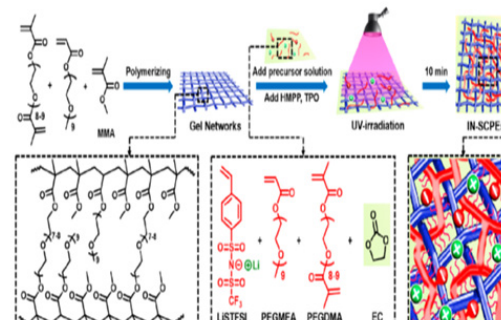
۲-۱ الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون بر پایه سولفونیل ایمید

اخیراً الکترولیت‌های پلیمری جامد رسانای تک‌یون بر پایه پلیمرهای اکریلات، بورات، سولفونات و سولفونیل-ایمید مورد بررسی قرار گرفته‌اند. الکترولیت‌های پلیمری بر پایه سولفونیل

SICPE و IN-SICPE پتانسیل واکنش اکسایش بالایی را نشان دادند و IN-SICPE از نظر الکتروشیمیایی پایدارتر از SICPE بود (۵/۳ ولت در برابر ۴/۷ ولت). در IN-SICPE، t_{Li}^+ برابر با ۰/۹۰ که بسیار بالاتر از الکترولیت‌های دویونی است (>۰/۵)، مشاهده شد. چنین مقدار t_{Li}^+ بالایی به تثبیت آنیون‌ها در ساختار متقابل IN-SICPE نسبت داده شد. گوانگمی و همکاران [۲۰] غشای الکترولیت پلیمری متقاطع از رسانای تک‌یون لیتیوم (SLIC-PEM) با هدایت یونی و انعطاف‌پذیری بالا را گزارش کردند. این SLIC-PEM متشکل از لیتیوم ۴-استایرن سولفونیل (تری فلئورومتیل سولفونیل) ایمید (PLiSTFSI)، PEGM و PEGDMA و EC با پلیمر شدن رادیکال آزاد، سنتز شد. رسانایی یونی SLIC-PEM، کاملاً با نسبت جرم LiSTFSI یا کسری از PLiSTFSI همبستگی دارد و با افزایش محتوای PLiSTFSI در 30°C به حداکثر $1/8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ در ۱۵٪ وزنی افزایش می‌یابد و سپس با افزایش بیشتر کسر PLiSTFSI کاهش می‌یابد. یعنی زمانی که محتوای PLiSTFSI کمتر از ۱۵ درصد وزنی باشد، یون‌های لیتیوم تمایل به تفکیک دارند و تفکیک به افزایش رسانایی یونی کمک می‌کند. در حالی که با محتوای PLiSTFSI بالای ۱۵٪ وزنی، تشکیل خوشه‌های یونی منجر به کاهش هدایت یونی می‌شود. علاوه بر این، حضور EC به‌عنوان نرم‌کننده برای دستیابی به هدایت یونی بالا در SLIC-PEM ضروری است. SLIC-PEM سنتز شده در غیاب EC دارای رسانایی یونی ضعیف در حدود $9/85 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ بود. یکی دیگر از ویژگی‌های حیاتی برای الکترولیت‌های به‌کاررفته در LIBها، پایداری الکتروشیمیایی است. هیچ قله جریان آندی آشکاری تا ۴/۸ V برای SLIC-PEM وجود ندارد که نشان‌دهنده پایداری الکتروشیمیایی عالی SLIC-PEM در ولتاژ بالا باشد. داندان و همکاران [۲۱] مجموعه‌ای از الکترولیت‌های پلیمری رسانای تک‌یونی بر اساس پلی‌امید، پلی (آریلن اتر) و پلی‌ایمید سنتز کردند که اکثر آنها محلول در آب بودند. این الکترولیت از پیوند زنجیره جانبی لیتیوم ۴-آمینو بنز سولفونیل (تری فلئوروسولفونیل) ایمید (LiATFSI) (برای بی‌حرکت کردن آنیون‌ها) به پلیمر متناوب پلی (اتیلن-مالئیک انیدرید) (PEMA) سنتز شدند. اگرچه زنجیره اصلی این پلیمر آب‌گریز بود، زنجیره‌های جانبی قطبی متراکم باعث می‌شوند که پلیمر پیوندی مستعد انحلال در آب باشد. در واقع، حلالیت پلیمر لیتیوم‌دار غیرقطبی تنظیم کرد. سپس PSMA-g-LiATFSI پلی (استایرن-کو-مالئیک انیدرید) با پلی (وینیلیدین فلئوراید) (PVDF) مخلوط شد تا غشای الکترولیت پلیمری رسانای تک‌یونی آماده

الکترولیت‌های رسانای تک‌یونی را برطرف می‌کند. شبکه‌های پلیمری در هم‌تنیده Interpenetrating Polymer Networks (IPNs) به‌دلیل ساختار سه‌بعدی در هم تنیده به‌طور گسترده برای افزایش استحکام مکانیکی الکترولیت‌های پلیمری استفاده شده است. علاوه بر این، IPNها می‌توانند بلورینگی ماتریس پلیمری را با شکستن آرایش نظم‌دهنده زنجیره پلیمری کاهش داده، بنابراین هدایت یونی را در ناحیه فاز آمورف افزایش می‌دهند. با الهام از این الگو، تینایون و همکاران [۱۱]، IPN جدیدی از الکترولیت‌های رسانای تک‌یونی Interpenetrating Networks of Single-ion Conductive Polymer Electrolytes (IN-SICPE) با رسانایی یونی و استحکام مکانیکی بالا را معرفی کردند. IN-SICPEهای سنتز شده از پلی (متیل متاکریلات-کو-پلی (اتیلن گلایکول) متیل اتر اکریلات-کو-پلی (اتیلن گلایکول) دی متاکریلات) (PMMA-PEGDMA-co-PEGMA-co-PEGDMA) آماده شده و مبتنی بر شبکه‌های ژل و پلیمرهای متقاطع پخت‌شده با نور فرابنفش از لیتیوم ۴-استایرن سولفونیل (تری فلئورومتیل سولفونیل) ایمید (LiSTFSI)، پلی (اتیلن گلایکول) متیل اتر اکریلات (PEGDMA) و پلی (اتیلن گلایکول) دی متاکریلات (MA LiSTFSI) در حضور اتیلن کربنات (EC) تشکیل شده بودند (شکل ۸). در IN-SICPEهای سنتز شده، بخش پلیمری شده LiSTFSI رسانایی یون لیتیوم منفرد را تضمین و بخش PEGDMA تشکیل متقاطع شبکه پلیمری متصل برای افزایش استحکام مکانیکی شرکت می‌کند. به‌عنوان نرم‌کننده مولکولی کوچک با ثابت دی‌الکتریک بالاتر، EC تفکیک Li^+ را تا حد زیادی بهبود بخشیده و به سنتز IN-SICPE با رسانایی یونی در دمای بالاتر اتاق کمک می‌کند.

پایداری الکتروشیمیایی توسط ولتامتری روبشی خطی (Linear Sweep Voltammetry) (LSV) با استفاده از باتری SS/Li آزمایش شد که در آن SS نشان‌دهنده فولاد ضدزنگ است.



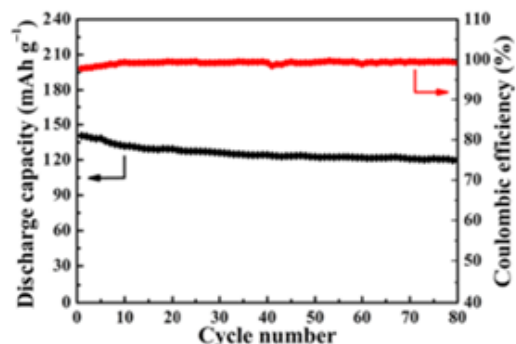
شکل ۸. نمای از سنتز IN-SICPEs [۱۱].

حسب درجه بلورینگی بالاتر تعیین می‌شود، در حالی که در دمای بالاتر از دمای ذوب، به مقدار لیتیوم قابل دسترس بستگی دارد. با این وجود، یون‌های بیش از حد لیتیوم مستعد تشکیل جفت‌های یونی هستند که برای انتقال لیتیوم از طریق حرکت قطعه‌های زنجیره‌های PEO مضر هستند. عدد انتقال لیتیوم این نمونه حدود 0.84 محاسبه شد. سلول Li/PEO-LiPCSI/LiFe-PO₄ ظرفیت تخلیه اولیه حدود 141 mAh g^{-1} (با توجه به LiFePO₄) داشت، در حالی که پس از گذشت ۸۰ چرخه، ظرفیت به حدود 1120 mAh g^{-1} رسید (شکل ۱۰).

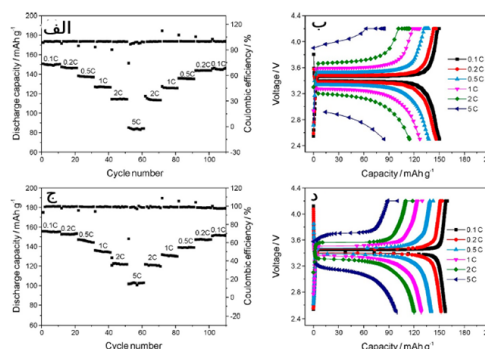
در جدول ۱ خلاصه‌ای از تحقیقاتی که در زمینه الکترولیت‌های رسانای تک‌یون بر پایه سولفونیل‌ایمید انجام شده، ارائه شده است.

۲-۲ الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون دارای گروه کربوکسیلات

پلیمرهای دارای گروه کربوکسیلات به دلیل در دسترس بودن، به‌عنوان پلیمر دارای گروه آنیون و با قابلیت انتقال تک‌یون لیتیوم در باتری لیتیومی مورد توجه قرار گرفته‌اند. در همین راستا، رولاند و همکارانش [۲۸] الکترولیت کوپلیمر جامد متشکل از کوپلیمر قطعه‌ای پلی(لیتیوم متاکریلات-کو-الیگواتیلن گلایکول متاکریلات) (P(MALi-co-OEGMA)) را سنتز کردند (شکل ۱۱ الف). رسانایی یونی پلیمر به‌دست‌آمده در دمای محیط ($10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ در 20°C) به دلیل جفت شدن یونی قوی یون لیتیوم با کربوکسیلات بسیار کم بود. در عین حال، رسانایی یونی عالی تا 0.02 mS cm^{-1} در دمای اتاق و عدد انتقال یون 0.84 را نشان داد. علاوه بر این، ساختار تک‌یون بر پایه زنجیره اصلی پلی‌آنیونی، اعداد انتقال بالا، نزدیک به واحد را فراهم کرد. الکترولیت تهیه‌شده پنجره پایداری الکتروشیمیایی گسترده تا 4.5 V را ایجاد و باعث ایجاد رابط‌های



شکل ۱۰ رفتار چرخه‌پذیری سلول Li/PEO-LiPCSI/LiFePO₄ در سرعت جریان 0.1 C [۲۷].



شکل ۹ عملکرد سرعت پذیری (الف) باتری ثانویه لیتیوم فلزی رسانای تک‌یونی (ج) باتری ثانویه لیتیوم فلزی رسانای دو یونی و منحنی‌های پرشدن/تخلیه مربوطه (ب) باتری ثانویه لیتیوم فلزی رسانای تک‌یونی (د) باتری ثانویه لیتیوم فلزی رسانای دو یونی [۲۱].

شود. عدد انتقال یون برای این الکترولیت حدود 0.93 محاسبه شد. شکل ۹ عملکرد باتری‌های ثانویه لیتیوم فلزی را در نرخ سرعت‌های مختلف به ترتیب با الکترولیت پلیمری رسانای تک‌یونی و الکترولیت رسانای دو یونی مقایسه می‌کند. ظرفیت تخلیه باتری لیتیومی رسانای تک‌یونی در (شکل ۹ الف) به ترتیب، 150 mAh g^{-1} در 0.1 C ، 137 mAh g^{-1} در 0.5 C و 1127 g در نرخ سرعت 1 C محاسبه شد. شکل ۹ بود محدوده ولتاژ باتری لیتیومی رسانای تک‌یونی و باتری لیتیومی رسانای دو یونی را به‌طور جداگانه نشان می‌دهند. واضح است که شکاف ولتاژ (افت اهمی) بین منحنی‌های پرشدن و تخلیه باتری لیتیومی رسانای تک‌یونی بزرگ‌تر از باتری لیتیومی رسانای دو یونی با همان نرخ سرعت جریان است. چگالی بار آنیونی هادی یون لیتیوم (آنیون متصل به زنجیره پلیمر)، تأثیر فوق‌العاده‌ای بر تفکیک لیتیوم می‌گذارد. هرچه چگالی بار منفی بیشتر باشد، جداسازی Li⁺ از نمک لیتیوم سخت‌تر است. بنابراین برای دستیابی به درجه بالایی از تفکیک لیتیوم، کاملاً ضروری است که بارهای منفی هادی یون لیتیوم پراکنده شوند. برای مثال، گروه بیس (تری فلوروئورومتان سولفونیل)‌ایمید (CF₃SO₂N(-)SO₂CF₃)، به لطف فلوروآلکان (Fluoroalkane) قوی الکترون‌کشنده، جابه‌جایی بار منفی بهتری را نشان می‌دهد. با توجه به این موضوع، هانگیان و همکاران [۱۷] سنتز لیتیوم پلی[سیانو(۴-استایرن سولفونیل)‌ایمید][LiPCSI] را پیشنهاد کردند.

غشاهای خودایستا الکترولیت‌های پلیمری رسانای تک‌یون با ریخته‌گری PEO و LiPCSI با نسبت‌های مختلف EO/Li⁺ ساخته شدند. برای الکترولیت پلیمری رسانای تک‌یون، رسانایی یونی در زیر دمای ذوب، عموماً با حرکت قطعه‌ای پلیمر بر

جدول ۱ خلاصه‌ای از ساختار شیمیایی و خواص رسانایی الکترولیت‌های پلیمری رسانای تک‌یون بر پایه سولفونیل‌ایمید.

مرجع	عدد انتقال یون	عدد رسانایی	ساختار شیمیایی
[۲۲]	۰/۹۳	$4/1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	پلی (بیس-۴- هیدروکسی بنزن) اتر- آلت- بیس (۴- فلورین بنزن سولفونیل) ایمید اتر لیتیوم دار شده
[۲۲]	۰/۹۰	$1/1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	پلی (بیس-۴- آمینو بنزن) اتر- آلت- بیس (۴- کربوکسیل بنزن سولفونیل) ایمید آمید لیتیوم دار شده
[۲۳]	۰/۸۶	$6/61 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$	لیتیوم ۴،۴ دی فلورو بنزن سولفونیل ایمید کوپلیمریزه شده با اتیلن گلاکول
[۲۴]	۰/۹۱	$1/35 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	پلی (۴-استایرن سولفونیل) (تری فلورو متیل (S- تری فلورو متیل سولفونیل ایمینو) سولفونیل) ایمید
[۲۵]	۰/۸۳	$2/3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$	کوپلیمر پلی (اتیلن گلاکول) متیل اتر متاکریلات- b- پلی لیتیوم ۱- [۳- (متاکریلویکسی) پروپیل سولفونیل]- ۱- (تری فلورو متیل سولفونیل) ایمید
[۲۶]	۰/۹۵	$7/8 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$	ژل پلیمر الکترولیت رسانای تک یون پلی (آریل اتر کتون)
[۲۷]	۰/۸۵	$1/3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$	کوپلیمر بلوکی پلی (استایرن تری فلورو متان سولفونیل ایمید لیتیوم) - پلی (اتیلن اکساید)

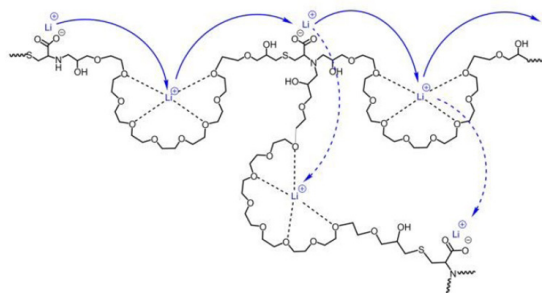
را نشان دادند.

پایدار در الکترودها شد.

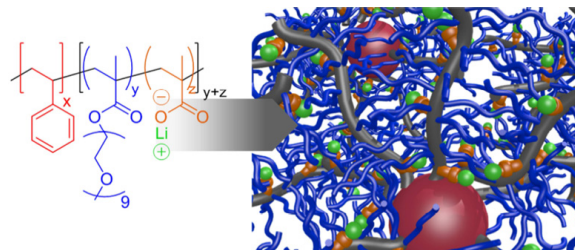
۲-۳ الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون دارای گروه سولفونات

اتصال آنیون‌های معمولی مانند SO_4^{2-} ، PO_4^{3-} و غیره به ستون فقرات پلیمری روش مرسوم برای افزایش عدد انتقال یون ترکیبات پلیمری است. در مقایسه با گروه‌های کربوکسیلات، آنیون‌های سولفونات عموماً قدرت جفت‌شدن کمتری با یون‌های لیتیوم نشان می‌دهند و بسیاری از مطالعات به توسعه الکترولیت‌های رسانای تک یون مبتنی بر سولفونات اختصاص داده شده‌اند. دو و همکارانش [۳۰] مجموعه‌ای از الکترولیت‌های رسانای تک‌یون را با ذوب الیگومرهای PEG و واکنش با نمک سدیم دی متیل ۵- سولفو ایزوفتالات سنتز کردند. نتایج نشان داد که هدایت یونی به‌طور قابل توجهی با افزایش طول

زانگ و همکاران [۲۹] نوعی الکترولیت حاوی لیتیوم کربوکسیلات و بخش‌های PEG در ساختار پرشاخه ایجاد کردند (شکل ۱۱ ب). بخش‌های بلوری PEG به میزان زیادی مانع از حمل لیتیوم می‌شوند. معرفی ساختار پرشاخه به ستون فقرات پلیمری به‌عنوان روش موثر برای مهار بلورینگی PEG ثابت شده است. ساختار سه‌بعدی پرشاخه نامنظم منجر به درهم‌تنیدگی زنجیره‌ای کم و در نتیجه تحرک زنجیره عالی، پردازش‌پذیری خوب، دمای انتقال شیشه‌ای پایین (Tg) و درجه کم یا عدم تبلور را به همراه دارد. بنابراین، پلیمرهای پرشاخه حاوی تعداد زیادی واحد اتیلن اکسید پیوسته، میزبان پلیمری ایده آلی برای انتقال یون لیتیوم هستند. الکترولیت‌های به دست آمده از این روش، رسانایی یونی $1/2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ در 85°C ، عدد انتقال یون ۰/۸۶ و پایداری الکتروشیمیایی تا حدود ۴/۸ V



شکل ب



شکل الف

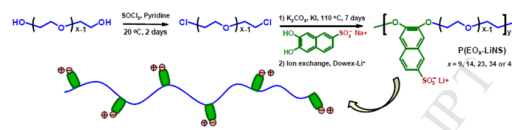
شکل ۱۱ الف) طراحی مولکولی کوپلیمر بلوک سه‌عاملی [۲۸] ب) سازوکار پرش یون در الکترولیت‌ها با قابلیت انتقال تک‌یون [۲۹].

طول قطعه PEO در بین حوزه‌های نفتالین سولفونات، بلورینگی کاهش و دمای انتقال شیشه‌ای با کاهش وزن مولکولی PEO افزایش یافت. در دمای ۸۰ و ۱۲۰ °C، رساناهای تک‌یون لیتیوم، به ترتیب به رسانایی به $1/4 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ و $5/5 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ رسیدند. استفاده از کوپلیمرهای چندبلوکی با بلوک‌ها یا بخش‌های آنیونی متناوب، می‌تواند چندین ریزفاز جدا شده از هم را متصل کند و در نتیجه خواص مکانیکی بهبودیافته‌ای مانند ازدیاد طول و چقرمگی در محصول نهایی ایجاد کند. از آنجایی که آنیون سولفونات با پیوند نهایی به ساختار پلیمر تثبیت شده است، باید عدد انتقال لیتیوم آن نزدیک به واحد باشد. همان‌طور که انتظار می‌رفت، هدایت یونی تمام الکترولیت‌های پلیمری موجود با افزایش دما به دلیل افزایش تحرک، افزایش یافت. در جدول ۲ خلاصه‌ای از تحقیقاتی که در زمینه الکترولیت‌های رسانای تک‌یون بر پایه سولفونات انجام شده، ارائه شده است.

۲-۴ الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون بر پایه بور

تا به امروز، چندین ساختار شیمیایی برای تهیه الکترولیت‌های پلیمری تک‌یونی پیشنهاد و بررسی شده است. در بیشتر موارد، گروه‌های عاملی آنیونی متصل به ستون فقرات پلیمری کربوکسیلات‌ها، سولفونات‌ها، سولفونامیدها یا بورات‌های چهاروجهی هستند. بالاترین قابلیت رسانای یونی با آنیون‌هایی مانند سولفونامیدها یا بورات‌های چهاروجهی به دست می‌آیند (شکل ۱۳) [۳۷].

مانند آلومینیوم، بور دارای الکترون‌گاتیوی بسیار کمتری نسبت به گوگرد یا نیتروژن است. در نتیجه، آنیون‌های بورات تمایل بیشتری به جابه‌جایی بار دارند [۳۸]. SICPE‌های مبتنی بر بور یکی دیگر از سامانه‌های الکترولیت پلیمری هستند که به دلیل



شکل ۱۲ طراحی مولکولی و مسیر سنتز الکترولیت [۳۲].

فاصله‌دهنده‌های PEG بهبود یافته است. روندهای مشابهی با افزایش طول PEG برای یون‌های Na، Li و Cs مشاهده شد. نتایج نشان داد که انتقال یون در الکترولیت‌های رسانای تک‌یون ارتباط نزدیکی با دینامیک بخش‌های (Segmental Dynamic) زنجیره پلیمری دارد. به منظور کاهش انرژی اتصال بین آنیون لیتیوم و سولفونات، شاو و همکاران [۳۱] در مورد کوپلیمرهای سه‌بلوکی BAB بسیار رسانا با بلوک‌های A از پلی (اتیلن اکسید) یا پلی (اتیلن اکسید-کو- پروپیلن اکسید) (PEOPO) و بلوک‌های B از پلی (لیتیوم ۲،۳،۵،۶ تترا فلئورو استایرن ۴ سولفونات) (PPFSLi) گزارشی را ارائه دادند. کوپلیمرها پایداری حرارتی بالایی در اثر حضور گروه‌های الکترون‌کشنده فلئورو دارا بودند. کاهش قدرت اتصال سولفونات همچنین منجر به رسانایی خوب برای کوپلیمرهای بلوک مبتنی بر پلی‌اتر و پلی‌اتیلن اکسید شد. کوپلیمرهای بلوکی مبتنی بر پلی‌اتیلن اکسید با نسبت $[EO]:[Li] = [18]:[1]$ رسانایی در حدود $1/4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ در ۶۰ °C نشان دادند.

بعدها پاتریک و همکاران [۳۲]، همان گروه شیمیایی را روی بخش سولفونات مبتنی بر نفتالین برای الکترولیت‌های رسانای تک‌یون متصل به PEO تهیه کردند تا جداسازی میکروفازها و اتصال متقابل فیزیکی را مورد مطالعه قرار دهند (شکل ۱۲). با این حال، با برهم‌کنش قوی π - π ، ترکیب واحدهای نفتالین را افزایش و در نتیجه به طور قابل توجهی مقدار T_g پلیمرهای تهیه شده را افزایش داد. به دلیل افزایش هماهنگی یونی و کاهش

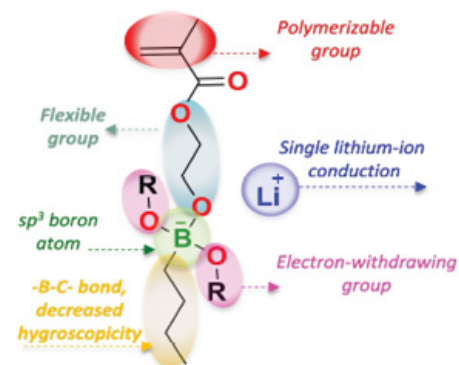
جدول ۲ خلاصه‌ای از ساختار شیمیایی و خواص رسانایی الکترولیت‌های پلیمری رسانای تک‌یون بر پایه سولفونات.

مرجع	عدد انتقال یون	عدد رسانایی	ساختار شیمیایی
[۳۳]	-	$2/3 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$	چارچوب‌های آلی- فلزی رسانای لیتیوم یونی
[۳۴]	۰/۹۳	$1/1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	الکترولیت‌های پلیمری تک یون قابل کشش بر پایه لیتیوم پلوئورونیک و ۲-اکریل آمیدو - ۲-متیل پروپان سولفونیک
[۳۵]	۰/۵۲	$2/52 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	غشای الکترولیت پلیمری رسانای تک یون لیتیوم مبتنی بر یک غشای نانوالیافی الکترورسی شده با لیتیوم سولفونته شده پلی‌اتر کتون
[۳۶]	۰/۹۳	$5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	الکترولیت پلیمری رسانای تک یون بر پایه کوپلیمر تصادفی پلی (وینیلیدن فلئوراید)

قطعات اتیلن اکسید، رسانایی و ثابت دی‌الکتریک بالاتری را در مقایسه با SICPE‌های سولفونات مبتنی بر PEO که قبلاً گزارش شده بود، نشان داد. با همان محتوای مولی یون‌های لیتیوم، پلیمر حاوی نمک‌های پرفلوئورو تترافنیل بورات دارای غلظت یون‌های رسانا سه‌برابر بیشتر نسبت به یون‌های غیرفلوئوردار است. در جدول ۳ خلاصه‌ای از تحقیقاتی که در زمینه الکترولیت‌های رسانای تک‌یون بر پایه بورون انجام شده، ارائه شده است.

۲-۵ الکترولیت‌های پلیمری با قابلیت انتقال تک‌یون بر پایه پلی‌یورتان

الکترولیت‌های مبتنی بر پلی‌یورتان‌ها (PU) به دلیل انعطاف‌پذیری در طراحی ساختار، استحکام مکانیکی عالی، اصلاح آسان، پایداری حرارتی و الکتروشیمیایی بالا، مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. PU به‌طور کلی از بخش‌های نرم و سخت تشکیل شده است. بخش‌های نرم عمدتاً از پلی‌اتر، پلی‌استر و ... تشکیل شده که به نفع حرکت لیتیوم است. در حالی که قطعات سخت از دی‌ایزوسیانات‌ها، دی‌آمین‌ها تشکیل می‌شوند که استحکام مکانیکی را تضمین می‌کنند. ساختار بخش نرم و سخت منحصر به فرد، سازگاری عالی PU را با سایر ماتریس‌های پلیمری فراهم می‌کند و آن را قادر می‌سازد با اکثر ماتریس‌های پلیمری برای به‌دست‌آوردن الکترولیت‌های پلیمری ترکیب شود. علاوه بر این، پیوند هیدروژنی ایجاد شده توسط NH- در بخش‌های سخت می‌تواند برهمکنش PU با پرکننده‌های معدنی را برای تشکیل کامپوزیت‌های الکترولیت پلیمری تقویت کند، این موضوع می‌تواند رفتار انتقال یونی را بهبود بخشد و پنجره الکتروشیمیایی را گسترش دهد [۴۴]. لوکا و همکاران [۴۵]، پلی‌یورتان‌های رسانای تک‌یونی (SIPUs) مبتنی بر ایزوفورون دی‌ایزوسیانات (IPDI)، قطعه PEG و یک دی‌ال‌آنیونی عامل‌دار شده با استر (Bis-MPTFSI) با آویز گروه TFSI و یون‌های



شکل ۱۳ راهبرد طراحی برای مونومرهای لیتیوم بورات [۳۷].

کاهش برهم‌کنش یون‌های لیتیوم و پلی‌آنیون‌های بور محور، به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در سال ۲۰۱۳، فنگ و همکارانش [۳۹] سنتز و خواص الکتروشیمیایی SICPE بر پایه پلی‌وینیل الکل اگزالات بورات را مورد بررسی قرار دادند. پس از بهینه‌سازی نسبت مولی [OH]:[B] = [۰/۲]:[۱/۰۵] از طریق تنظیم نسبت مولی واکنش‌دهنده‌ها، SICPE حاصل رسانایی یونی متوسط تا $6/11 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ در دمای 25°C و پایداری الکتروشیمیایی فوق‌العاده بالا تا 7 V در مقابل Li/Li^+ نشان داد، که برای LIBها با کاتدهای ولتاژ بالا برای دستیابی به چگالی انرژی بسیار جذاب است. برای بررسی تأثیر ماهیت شیمیایی و توپولوژی پلی‌آنیون بورات بر رسانایی یون لیتیوم، کلبی و همکارانش [۳۸] سه نوع رسانای تک‌یونی مبتنی بر پلی‌سیلوکسان را با کربنات‌های حلقوی و انواع مختلف لیتیوم تترافنیل-بورات‌ها به‌عنوان زنجیر جانبی سنتز کردند. کربنات حلقوی (به جای واحدهای PEO) به دلیل ثابت دی‌الکتریک بالاتر (به‌طور معمول $60-70$ برای کربنات در مقابل کمتر از 10 برای EO در دمای اتاق) مورد استفاده قرار گرفتند. پلیمر بورات به‌دست‌آمده با

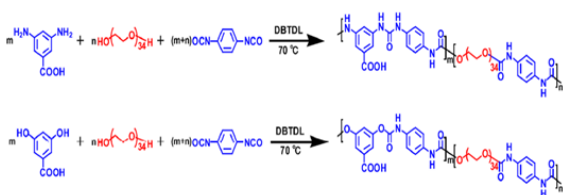
جدول ۳ خلاصه‌ای از ساختار شیمیایی و خواص رسانایی الکترولیت‌های پلیمری رسانای تک‌یون بر پایه بور.

مرجع	عدد انتقال یون	عدد رسانایی	ساختار شیمیایی
[۴۰]	۰/۸۹	$1/47 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	لیتیوم بیس (آلیل مالوناتو) بورات و پنتا اری تریتول تتراکس (۲- مرکاپتواستات)
[۴۱]	۰/۹۳	$2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	الکترولیت ژل پلیمری فلوئوردار با محوریت بور حاوی لیتیوم
[۴۲]	۰/۹۱	$4/5 \times 10^{-4} \text{ mS cm}^{-1}$	لیتیوم پلیمری تارتاریک اسید بورات و پلی (وینیلیدن فلوراید-کو-هگزافلوئورو پروپن)
[۴۳]	۰/۷۹	$2/52 \text{ mS cm}^{-1}$	الکترولیت پلیمری رسانای تک یون غیر قابل اشتعال (AEP)

ایجاد شود [۴۷]. یوکینگ و همکاران [۴۸] گروه جدیدی از SLICPEها را بر اساس PU و لیتیوم تترازولات از طریق روشی اقتصادی و ساده ایجاد کردند. نمونه‌ها با زنجیره EO طولانی‌تر، رسانایی بالاتری را به دلیل حلالیت قوی‌تر و حرکت قطعه‌ای انعطاف پذیرتر نشان می‌دهند. از طرف دیگر، بسترهای دی‌ایزوسیانات نیز تأثیر آشکاری بر رسانایی آن‌ها داشتند. الکترولیت‌های پلیمری مبتنی بر HDI، رسانایی بسیار کمتر از نمونه‌های مبتنی بر TDI و IPDI نشان داد، زیرا ماهیت نیمه‌بلوری بخش نرم برای انتقال یون نامطلوب بود. مقادیر t_{Li}^+ برای TPULi-1000، HPULi-1000 و IPULi-1000 به ترتیب ۰/۹۴، ۰/۸۳ و ۰/۸۸ محاسبه شد. نتایج نشان داد که استفاده از گسترش‌دهنده زنجیر یونی، خاصیت انتقال تک‌یون را به الکترولیت‌های پلیمری می‌بخشد. نایچی و همکاران [۴۹] الکترولیت پلیمری را به کمک PEG با وزن مولکولی‌های مختلف و با گسترش‌دهنده زنجیر نمک مونولیتیوم ۵- سولفو ایزوفتالیک اسید (5-LSIPA) واکنش دادند تا پلی‌استر پلی‌ال سولفون مبتنی بر PEG حاصل شود. الکترولیت‌های پلیمری سنتز شده به دلیل وجود گروه عاملی سولفورتری‌اکسید از قابلیت انتقال تک‌یون برخوردار بودند. رسانایی یونی الکترولیت‌های PUE برابر با $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ در 30°C گزارش شد. نایچی و همکاران [۵۰]، پلی‌یورتانی متشکل از PPDI و بسط‌دهنده‌های زنجیر ۳،۵- دی آمینوبنزوئیک اسید (DABA) و ۳،۵- دی هیدروکسی بنزوئیک اسید (DOHBA) به‌عنوان جزء سخت و PEG را به‌عنوان جزء نرم سنتز کردند (شکل ۱۴). نمونه‌هایی با محتوای نمک لیتیوم بالاتر مقادیر T_g بالاتری را در بخش نرم ($T_{g,s}$) و تفاوت کمتری را در T_g (ΔT_g) بین بخش‌های نرم و سخت) نشان دادند که نشان‌دهنده کاهش درجه جدایی فاز است.

ساختار آنیونی حجیم بنزوئیل-تری فلورومتان سولفونامید نظم حوزه سخت را مختل می‌کند، در حالی که یون‌های لیتیوم سازگاری بین بخش سخت و بخش نرم قطبی را افزایش می‌دهد. بنابراین فازهای مخلوط بیشتری در سامانه پلیمر وجود داشت. نانومجراهای تشکیل شده در حوزه‌های سخت برای انتقال یون

لیتیوم همراه ارائه کردند. SIPU طراحی شده در این تحقیق هدایت یون حدود $9/2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ نمایش داد. نایچی و همکاران [۴۶] هادی تک‌یونی پلی‌اورتان اوره (PUA) بر اساس PEO طراحی کردند و اثر دی‌ایزوسیانات‌های مختلف را بر ساختار میکروفاز، توانایی تفکیک Li^+ و رسانایی یونی بررسی کردند. به‌طور هم‌زمان، تأثیر نسبت‌های Li^+/EO و گروه‌های اورتان/اوره بر ساختار و عملکرد هادی‌های تک‌یونی نیز مورد بررسی قرار گرفت. تمام PUAها با استفاده از لیتیوم ۲،۵- دی‌آمینو بنزن سولفونات، PEO و مقدار کمی دی‌ایزوسیانات سنتز شدند. با توجه به ساختار دی‌ایزوسیانات‌ها، یونومرها PUA-I-x و PUA-II-x کدگذاری شد. متغیر x نشان‌دهنده درصد مول لیتیوم دی‌آمینوبنزن سولفونات و ایزوسیانات تغذیه شده است. همه یونومرها به جز PUA-I-۵۰ (حاوی ۴۸/۶٪ وزنی بخش سخت) دارای دو دمای انتقال شیشه‌ای بودند که نشان‌دهنده ساختار دو فازی نمونه تهیه شده بود. پیوند هیدروژنی و نیروهای بین‌مولکولی قوی در پلی‌یورتان‌ها، عموماً به‌عنوان نیروی اولیه برای جداسازی میکروفاز در نظر گرفته می‌شوند. رفتار پیوند هیدروژنی عامل کلیدی در درک رابطه بین ریزساختار و خواص (قدرت و هدایت یونی) یونومرهای PUA است. رسانایی یونی PUA-I-30 (حاوی ۳۵/۴٪ وزنی بخش سخت) نرم‌شده همیشه بالای $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ است که می‌تواند الزامات کاربرد عملی هادی‌های یونی را برآورده کند. پتانسیل‌های اکسایش غشاهای PUA-I-30 و PUA-II-30 (حاوی ۲۷/۶٪ وزنی بخش سخت) مشابه هستند و هر دو از ۴ فراتر می‌روند، که نشان می‌دهد همه یونومرهای PUA برای مواد کاتدی سستی مانند $LiFePO_4$ مناسب هستند. انتخاب قطعه نرم یکی دیگر از عواملی است که در طراحی پلی‌یورتان باید در نظر گرفته شود، زیرا مشاهده شده است که قدرت برهمکنش بین گروه‌های موجود در ساختار پلیمر و کاتیون‌ها به‌طور مستقیم بر هدایت یونی و عدد انتقال تأثیر می‌گذارد. به‌طور معمول، وزن مولکولی کم پلیمر با قابلیت رسانای یونی برای دستیابی به رسانایی یونی بالا ترجیح داده می‌شود، زیرا این امر پویایی زنجیره را تسهیل می‌کند. بخشی از افزایش دینامیک در وزن‌های مولکولی پایین از انتهای زنجیره‌های آزادانه متحرک سرچشمه می‌گیرد. با این حال، در پلی‌یورتان‌ها، انتهای زنجیره بخش‌های نرم رسانای یونی به بخش سخت پیوند کووالانسی دارند. این امر پویایی قطعه‌ای زنجیره‌ها و در نتیجه هدایت یونی آن‌ها را محدود می‌کند. ترکیب درصد بخش نرم در ساختار پلی‌یورتان نیز بر هدایت یونی تأثیر می‌گذارد، مقدار بیشتر بخش نرم اجازه می‌دهد تا مسیرهای بیشتری برای هدایت یون در زمینه پلیمری

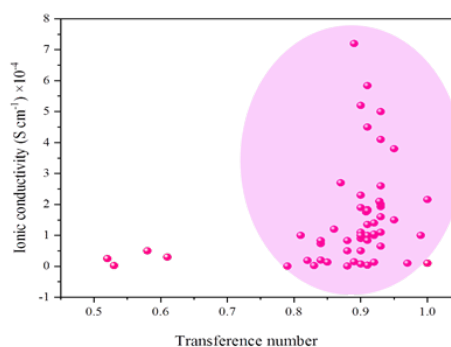


شکل ۱۴ مسیر سنتز الکترولیت پلیمری [۵۰]

انتقال یون (بیش از مقدار ۰/۸) و ضریب هدایت بالا (بیش از مقدار 10^{-4} mS/cm است) به صورت هم‌زمان است.

۵ نتیجه‌گیری

امروزه باتری‌های لیتیومی به دلیل چگالی انرژی و عمر چرخه بالا، به طور گسترده‌ای در دستگاه‌های الکترونیکی قابل حمل، وسایل نقلیه الکتریکی و سایر زمینه‌ها مورد توجه محققان قرار گرفته است. دستیابی به باتری با عملکرد مناسب، نیازمند طراحی الکترولیت‌های پلیمری است که علاوه بر مزیت‌های بشمار مانند برطرف کردن مشکلات ایمنی، انعطاف‌پذیری ذاتی، پایداری حرارتی ذاتی و استحکام مکانیکی خوب، قابلیت انتقال تک‌یون نیز داشته باشند. از میان پلیمرهای استفاده‌شده برای این کاربرد، الکترولیت‌های پلیمری دارای گروه عاملی سولفونیل ایمید، کربوکسیلات، بورات و همچنین پلی‌یورتان‌های یونی بهترین عملکرد را برای این کاربرد نشان داده‌اند. حضور گروه‌های شیمیایی یادشده در ساختار پلیمر معمولاً کاهش تحرک زنجیره و در نتیجه قابلیت هدایت یون پلیمرها را به همراه دارد. برای افزایش عملکرد باتری لیتیومی در تحقیقات آتی پیشنهاد می‌شود از الکترولیت‌های رسانای تک‌یونی استفاده شود که علاوه بر عدد انتقال یون بالا، ضریب انتقال یون بالایی را نیز نشان می‌دهند که ویژگی‌های مهمی در باتری‌ها است. این مهم با افزایش انعطاف‌پذیری زنجیره پلیمر به پلیمرهایی با دمای انتقال شیشه‌ای پائین مانند PEG امکان‌پذیر خواهد بود.



شکل ۱۵ خلاصه‌ای از مقادیر عدد انتقال یون و ضریب هدایت الکترولیت‌های پلیمری ارائه شده در مقالات مختلف.

مساعد بوده و منجر به افزایش سریع هدایت یونی می‌شوند. مقدار هدایت یونی الکترولیت پلیمری PUTA-30 (DABA/]) $[PPDI] = 3:10$) حدود $10^{-4} \times 1/1$ S cm⁻¹ در ۳۰ °C بود که نیاز کاربرد الکترولیت پلیمری رسانای تک‌یون را برآورده می‌کند. مقدار ولتاژ پایداری الکتروشیمیایی تمام نمونه‌ها از ۴/۵ V فراتر رفت، که نشان‌دهنده قابلیت استفاده از نمونه‌های PUTA در باتری‌های لیتیومی است.

در شکل ۱۵ خلاصه‌ای از مقادیر ضریب هدایت یون و عدد انتقال یون نمونه‌های پلیمری ارائه شده در مقالات بیان شده است، دستیابی به الکترولیت‌های پلیمری مطلوب برای کاربرد در باتری لیتیومی نیازمند ساخت نمونه‌هایی با میزان ضریب

مراجع

- Jamalpour S., Ghahramani M., Ghaffarian S. R., Javanbakht M., The Effect of Poly (Hydroxyl Ethyl Methacrylate) on the Performance of PVDF/P-(MMA-co-HEMA) Hybrid Gel Polymer Electrolytes for Lithium Ion Battery Application, *Polymer*, 195, 122427, 2020.
- Lingua G., Gryan P., Vlasov P. S., Verge P., Shaplov A. S., Gerbaldi C., Unique Carbonate-Based Single Ion Conducting Block Copolymers Enabling High-Voltage, All-olid-state Lithium Metal Batterie, *Macromolecules*, 54, 6911-6924, 2021.
- Lu J., Chen Z., Pan F., Cui Y., Amine K., High-Performance Anode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *Electrochemical Energy Reviews*, 1, 35-53, 2018.
- Deng D., Li-Ion Batteries: Basics, Progress, and Challenges, *Energy Science & Engineering*, 3, 385-418, 2015.
- Voelker P., Scientific T., Trace Degradation Analysis of Lithium-Ion Battery Components, *R&D Magazine*, 19, 2205315, 2014.
- Liu Y. K., Zhao C. Z., Du J., Zhang X. Q., Chen A. B., Zhang Q., Research Progresses of Liquid Electrolytes in Lithium-Ion Batteries, *Small*, 19, 2205315, 2023.
- Zhu Y. S., Wang X. J., Hou Y. Y., Gao X. W., Liu L. L., Wu Y. P., Shimizu M., A New Single-Ion Polymer Electrolyte Based on Polyvinyl Alcohol for Lithium Ion Batteries, *Electrochimica Acta*, 87, 113-118, 2013.
- Cao C., Zhong Y., Shao Z., Electrolyte Engineering for Safer Lithium-Ion Batteries, A Review, *Chinese Journal of Chemistry*, 41, 1119-1141, 2023.
- Yang Y., Li W., Zhou N., Shen J., Design and Construction of Cross-Linked PEO with the Integration of Helical Polyurethane as an Advanced All-Solid-State Polymer Electrolyte for Lithium Batteries, *Journal of Chemical Education*, 97, 3758-3765, 2020.
- Merrill L. C., Chen X. C., Zhang y., Ford H. O., Polymer-Ceramic Composite Electrolytes for Lithium Batteries: A Comparison Between the Single-Ion-Conducting Polymer Matrix and Its Counterpart, *ACS Applied Energy Materials*, 3, 8871-8881, 2020.
- Guan T., Rong Z., Cheng F., Zhang W., Chen J., UV-Cured Interpenetrating Networks of Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes for Rechargeable Lithium Metal Batteries, *ACS Applied Energy Materials*, 3, 12532-12539, 2020.
- Aziz S. B., Woo T. J., Kadir M., Ahmed H. M., A Conceptual Review on Polymer Electrolytes and Ion Transport Models, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 3, 1-17, 2018.
- <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/solid-electrolyte-market/147478/>.
- Li M., Wang C., Davey K., Li J., Li G., Zhang S., Mao J., Guo Z., Recent Progress in Electrolyte Design for Advanced Lithium Metal Batteries, *Smart Mat*, 4, 1-20, 2023.
- Krause C. H., Butzelaar A. J., Diddens D., Dong D., Théato P., Bedrov D., Hwang B. J., Winter M., Brunklaus G., Quasi-Solid Single Ion Conducting Polymer Electrolyte Membrane Containing Novel Fluorinated Poly (Arylene Ether Sulfonimide) for Lithium Metal Batteries, *Journal of Power Sources*, 484, 229267, 2021.
- Porcarelli L., Shaplov A. S., Bella F., Nair J. R., Mecerreyes D., Gerbaldi C., Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes for Lithium-Metal Polymer Batteries that Operate at Ambient Temperature, *ACS Energy Letters*, 1, 678-682, 2016.
- Yuan, H., Luan J., Yang Z., Zhang J., Wu Y., Lu Z., Liu H., Single lithium-Ion Conducting Solid Polymer Electrolyte with Superior Electrochemical Stability and Interfacial Compatibility for Solid-state Lithium Metal Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7249-7256, 2020.
- Zhu J., Zhang Z., Zhao S., Westover A. S., Belharouak I., Cao P. F., Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes for Solid-State Lithium-Metal Batteries: Design, Performance, and Challenges, *Advanced Energy Materials*, 11, 2003836, 2021.
- Hu Z., Zhang Y., Fan W., Li X., Huo S., Jing X., Bao W., Zhang Y., Cheng H., Flexible, High-Temperature-Resistant, Highly Conductive, and Porous Siloxane-Based Single-Ion Conducting Electrolyte Membranes for Safe and Dendrite-Free Lithium-Metal Batteries, *Journal of Membrane Science*, 668, 121275, 2023.
- Luo G., Yuan B., Guan T., Cheng F., Zhang W., Chen J., Synthesis of Single Lithium-Ion Conducting Polymer Electrolyte Membrane for Solid-State Lithium Metal Batteries, *ACS Applied Energy Materials*, 2, 3028-3034, 2019.
- Du D., Hu X., Zeng D., Zhang Y., Sun Y., Li J., Cheng H., Water-Insoluble Side-Chain-Grafted Single Ion Conducting Polymer Electrolyte for Long-Term Stable Lithium Metal Secondary Batteries, *ACS Applied Energy Materials*, 3, 1128-1138, 2019.
- Chen Y., Ke H., Zeng D., Zhang Y., Sun Y., Cheng H., Superior Polymer Backbone with Poly (Arylene Ether) over Polyamide for Single Ion Conducting Polymer Electrolytes, *Journal of Membrane Science*, 525, 349-358, 2017.
- Chen Y., Tian Y., Li Z., Zhang N., Zeng D., Xu G., Zhang Y., Sun Y., Ke H., Cheng H., An AB Alternating Diblock Single

- Ion Conducting Polymer Electrolyte Membrane for All-Solid-State Lithium Metal Secondary Batteries, *Journal of Membrane Science*, 566, 181-189, **2018**.
24. Ma Q., Zhang H., Zhou C., Zheng L., Cheng P., Nie J., Feng W., Hu Y. S., Li H., Huang X., Chen L., Armand M., Zhou Z., Single Lithium-Ion Conducting Polymer Electrolytes Based on a Super-Delocalized Polyanion, *Angewandte Chemie International Edition*, 55, 2521-2525, **2016**.
25. Porcarelli L., Shaplov A. S., Salsamendi M., Nair J. R., Vygodskii Y. S., Mecerreyes D., Gerbaldi C., Single-Ion Block Copoly (ionic liquid)s as Electrolytes for All-Solid State Lithium Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 10350-10359, **2016**.
26. Li Z., You Y., Liang X., Wang P., Zhang Z., Du X., Liu B., Sun Z., Hu W., A Single Ion Polymer Electrolyte via Copolymerization of Lithium (4-Styrenesulfonyl)(Trifluoromethanesulfonyl) Imide and Allyl Poly (Aryl Ether Ketone) Enables Safe Lithium Ion Batteries, *Applied Surface Science*, 611, 155363, **2023**.
27. Lee J., Kim S., Kwon H., Jo S., Ryu D. Y., Choi U. H., Kim B. S., Single-Ion-Conducting Polyether Electrolytes via Orthogonal Postpolymerization Modification, *Macromolecules*, 56, 7520-7531, **2023**.
28. Rolland J., Poggi E., Vlad A., Gohy J. F., Single-Ion Diblock Copolymers for Solid-State Polymer Electrolytes, *Polymer*, 68, 344-352, **2015**.
29. Zhang M., Yu S., Mai Y., Zhang S., Zhou Y., A Single-Ion Conducting Hyperbranched Polymer as a High Performance Solid-State Electrolyte for Lithium Ion Batteries, *Chemical Communications*, 55, 6715-6718, **2019**.
30. Dou S., Zhang S., Klein R. J., Runt J., Colby R. H., Synthesis and Characterization of Poly (Ethylene Glycol)-Based Single-Ion Conductors, *Chemistry of Materials*, 18, 4288-4295, **2006**.
31. Shao Z., Jannasch P., Single Lithium-Ion Conducting Poly (Tetrafluorostyrene Sulfonate)-Polyether Block Copolymer Electrolytes, *Polymer Chemistry*, 8, 785-794, 2017.
32. Nederstedt H., Jannasch P., Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes with Alternating Ionic Mesogen-Like Moieties Interconnected by Poly (Ethylene Oxide) Segments, *Polymer*, 177, 231-240, **2019**.
33. Panda D. K., Maity K., Palukoshka A., Ibrahim F., Saha S., Li⁺ Ion-Conducting Sulfonate-Based Neutral Metal-Organic Framework, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 4619-4624, **2019**.
34. Cai Y., Wu H., Yan W., Yu Z., Ma W., Liu C., Zhang Q., Jia X., A Stretchable and Highly Conductive Sulfonic Pendant Single-Ion Polymer Electrolyte Derived from Multifunctional Tri-Block Polyether, *ACS Applied Polymer Materials*, 3, 3254-3263, **2021**.
35. He Y., Wang J., Zhang Y., Huo S., Zeng D., Lu Y., Liu Z., Wang D., Cheng H., Effectively Suppressing Lithium Dendrite Growth via an es-LiSPCE Single-Ion Conducting Nano Fiber Membrane, *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 2518-2528, **2020**.
36. Nguyen T. K. L., Lopez G., Iojoiu C., Bouchet R., Ameduri B., Novel Single-Ion Conducting Electrolytes Based on Vinylidene Fluoride Copolymer for Lithium Metal Batteries, *Journal of Power Sources*, 498, 229920, **2021**.
37. Guzmán-González G., Vauthier S., Alvarez-Tirado M., Cotte S., Castro L., Guéguen A., Casado N., Mecerreyes D., Single-Ion Lithium Conducting Polymers with High Ionic Conductivity Based on Borate Pendant Groups, *Angewandte Chemie*, 134, e202114024, **2022**.
38. Liang S., Choi U. H., Liu W., Runt J., Colby R. H., Synthesis and Lithium Ion Conduction of Polysiloxane Single-Ion Conductors Containing Novel Weak-Binding Borates, *Chemistry of Materials*, 24, 2316-2323, **2012**.
39. Lian F., Guan H. y., Wen Y., Pan X. r., Polyvinyl Formal Based Single-Ion Conductor Membranes as Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries, *Journal of Membrane Science*, 469, 67-72, **2014**.
40. Deng K., Wang S., Ren S., Han D., Xiao M., Meng Y., Network Type sp³ Boron-Based Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries, *Journal of Power Sources*, 360, 98-105, **2017**.
41. Liu K., Jiang S., Dzwiniel T. L., Kim H. K., Yu Z., Dietz Rago N. L., Kim J. J., Fister T. T., Yang J., Liu Q., Molecular Design of a Highly Stable Single-Ion Conducting Polymer Gel Electrolyte, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12, 29162-29172, **2020**.
42. Wang X., Liu Z., Kong Q., Jiang W., Yao J., Zhang C, Cui G., A Single-Ion Gel Polymer Electrolyte Based on Polymeric Lithium Tartaric Acid Borate and Its Superior Battery Performance, *Solid State Ionics*, 262, 747-753, **2014**.
43. Deng K., Guan T., Liang F., Zheng X., Zeng Q., Liu Z., Wang G., Qiu Z., Zhang Y., Xiao M., Flame-Retardant Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes Based on Anion Acceptors for High-Safety Lithium Metal Batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 9, 7692-7702, **2021**.
44. Lv Z., Tang Y., Dong S., Zhou Q., Cui G., Polyurethane-Based Polymer Electrolytes for Lithium Batteries: Advances and Perspectives, *Chemical Engineering Journal*, 430, 132659, **2022**.
45. Porcarelli L., Manojkumar K., Sardon H., Llorente O., Shaplov A. S., Vijayakrishna, K.; Gerbaldi, C.; Mecerreyes,

- D., Single Ion Conducting Polymer Electrolytes Based on Versatile Polyurethanes, *Electrochimica Acta*, 241, 526-534, **2017**.
46. Wang N., Chen X., Sun Q., Song Y., Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes Based on Random Polyurethane-Urea with Different Diisocyanate Structures for Lithium Batteries, *ACS Applied Energy Materials*, 5, 4743-4754, **2022**.
47. Andersson R., Hernández G., See J., Flaim T. D., Brandell D., Mindemark J., Designing Polyurethane Solid Polymer Electrolytes for High-Temperature Lithium Metal Batteries, *ACS Applied Energy Materials*, 5, 407-418, **2022**.
48. Fei Y., Liu S., Long Y., Lu L., He Y., Ma X., Deng Y., New Single Lithium Ion Conducting Polymer Electrolyte Derived from Delocalized Tetrazolate Bonding to Polyurethane, *Electrochimica Acta*, 299, 902-913, **2019**.
49. Wang N., Qin D., Sun Q., Chen X., Song Y., Xin T., Single-Ion Conducting Polyurethane-Ester Solid Polymer Electrolyte Membrane toward Lithium Metal Batteries, *ACS Applied Polymer Materials*, 5, 2607-2616, **2023**.
50. Wang N., Chen X., Sun Q., Song Y., Xin T., Fast Li⁺ Transport Polyurethane-Based Single-Ion Conducting Polymer Electrolyte with Sulfonamide Side Chains in the Hard Segment for Lithium Metal Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2023**.

