

Polymerization
Quarterly, 2019
Volume 9, Number 2
Pages 15-26
ISSN: 2252-0449

Performance of Polymer Electrolytes Based on Polyvinylidene Fluoride (PVDF) in Lithium-ion Batteries

Maral Fouladvand, Leila Naji*, and Mehran Javanbakht

Department of Chemistry, Amirkabir University of Technology,
P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 13 October 2018, Accepted: 12 February 2019

Abstract

Polyvinylidene fluoride (PVDF) is a semicrystalline polymer which has been extensively applied in scientific research and industrial processes owing to its desirable features such as excellent dielectric properties, suitable mechanical resistance, high thermal stability, good chemical resistance. PVDF membranes can be applied in a wide range of applications including waste water treatment, gas separation, and separator and polymer electrolyte in lithium ion batteries. PVDF-based polymer electrolytes in lithium ion batteries should have low thickness as well as an appropriate porosity with good mechanical strength and high electrochemical stability. Applying pristine PVDF based polymer electrolytes may cause internal short circuit which will influence the performance of the Li-ion batteries. Blending PVDF with other polymers and incorporation of inorganic fillers have been considered as effective methods to improve the performance of PVDF-based electrolytes. In this paper, PVDF-based electrolytes and their performance requirements have been investigated. The fabrication methods of PVDF membranes and the known strategies which are applied to improve their mechanical and electrochemical characteristics have also been described. Furthermore, the ionic conductivity and electrochemical performance of PVDF-based lithium-ion batteries are discussed.

Key Words

lithium ion battery,
polymer electrolyte,
polyvinylidene fluoride (PVDF),
PVDF nanocomposites,
ionic conductivity

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: leilanaji@aut.ac.ir

بررسی عملکرد الکترولیت‌های پلیمری بر پایه پلی‌وینیلیدن فلوئورید (PVDF) در باتری‌های یون لیتیم

بسیار ش

فصلنامه علمی

سال نهم، شماره ۲

صفحه ۲۶-۱۵، ۱۳۹۸

ISSN: 2252-0449

مارال فولادوند، لیلا ناجی*، مهران جوانبخت

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، گروه مستقل شیمی، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۳۹۷/۷/۲۱، پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۲۳

پلیمر پلی‌وینیلیدن فلوئورید (PVDF) پلیمری نیمه‌بلوری است که به‌علت ویژگی‌های مطلوبی چون خواص دی‌الکتریکی عالی، استحکام مکانیکی مناسب، پایداری گرمایی زیاد، مقاومت شیمیایی خوب و همچنین قابلیت تشکیل غشا به‌طور گسترده در پژوهش‌های علمی و فرایندهای صنعتی استفاده می‌شود. غشاهای PVDF کاربردهای متنوعی در زمینه تصفیه آب، جداسازی گاز و نیز به‌عنوان جداساز و الکترولیت پلیمری در باتری یون لیتیم دارند. جداساز استفاده‌شده در باتری یون لیتیم باید دارای ضخامت کم و اندازه تخلخل و منافذ مناسب با استحکام مکانیکی خوب باشد. الکترولیت پلیمری بر پایه PVDF به‌علت پایداری الکتروشیمیایی در باتری یون لیتیم به‌عنوان ماده مناسبی برای ساخت جداکننده‌ها استفاده می‌شود. با وجود این، پلیمر PVDF خالص استفاده‌شده در آماده‌سازی الکترولیت پلیمری ممکن است باعث ایجاد اتصال کوتاه شود که بر عملکرد باتری اثر می‌گذارد. آمیخته‌سازی با سایر پلیمرها و افزودن پرکننده‌های معدنی و نانوذرات از روش‌های مؤثر برای بهبود عملکرد الکترولیت‌های پلیمری هستند. در این مقاله، الکترولیت‌های پلیمری بر پایه PVDF و الزامات عملکردی آن‌ها بررسی شده است. همچنین، روش‌های ساخت این الکترولیت و راهکارهای شناخته‌شده برای بهبود ویژگی‌های مکانیکی و الکتروشیمیایی آن‌ها شرح داده شده است. افزون بر این، رسانندگی یونی و عملکرد الکتروشیمیایی باتری یون لیتیم بر پایه PVDF نیز بحث می‌شود.

چکیده



مارال فولادوند



لیلا ناجی



مهران جوانبخت

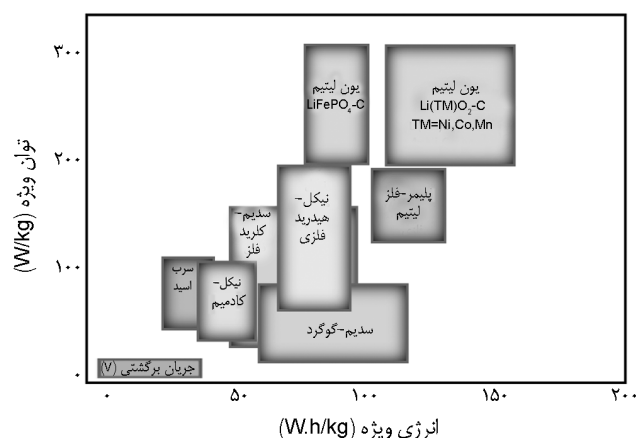
واژگان کلیدی

باتری یون لیتیم، الکترولیت پلیمری، پلی‌وینیلیدن فلوئورید (PVDF)، نانو کامپوزیت‌های پلی‌وینیلیدن فلوئورید، رسانندگی یونی

مقدمه

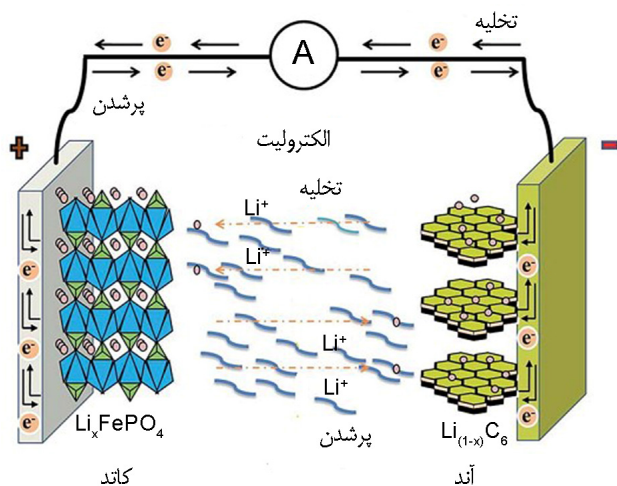
باتری‌های یون لیتیم برای اولین بار توسط شرکت Sony در سال ۱۹۹۰ تولید شدند و طی دو دهه گذشته مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. امروزه این باتری‌ها، به دلیل ویژگی‌های مطلوبی چون وزن سبک، چگالی انرژی زیاد، پرشدن سریع، سرعت تخلیه خودبه‌خود کمتر و سازگاری بیشتر با محیط زیست در وسایل نقلیه الکتریکی، دستگاه‌های ذخیره انرژی و همچنین در بازار محصولات الکترونیکی (مانند تلفن‌های همراه، رایانه‌های شخصی و دوربین‌های رقمی) استفاده می‌شوند. در شکل ۱ توان و انرژی ویژه باتری‌های یون لیتیم با باتری‌های سرب اسید، نیکل کادمیم و باتری‌های سدیمی مقایسه شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، باتری‌های یون لیتیم دارای انرژی و توان ویژه بسیار زیادی هستند، به گونه‌ای که سایر فناوری‌های ذخیره انرژی الکتروشیمیایی این قابلیت را ندارند [۱].

به طور کلی، باتری انرژی شیمیایی ذخیره شده در الکترودها را از راه واکنش اکسایش-کاهش الکتروشیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. باتری‌های یون لیتیم دارای یک کاتد، یک آنود و یک سامانه الکترولیت هستند [۲]. الکترولیت از اجزای کلیدی است که از تماس فیزیکی بین الکترودها جلوگیری می‌کند. ظرفیت سلول، محدوده دمای کاری، مسائل ایمنی و دوام باتری یون لیتیم به طور درخور ملاحظه با توجه به الکترولیت آن تعیین می‌شود. الکترولیت می‌تواند شامل حلال، نمک، جداکننده، افزودنی و غشای جامد رسانای یون یا آمیخته‌ای از این موارد باشد [۱]. با توجه به حالت فیزیکی الکترولیت استفاده شده می‌توان آن‌ها را در دو دسته مایع و جامد طبقه‌بندی کرد. شکل ۲ نمای کلی از باتری با دو نوع متفاوت از الکترولیت را نمایش می‌دهد [۳].

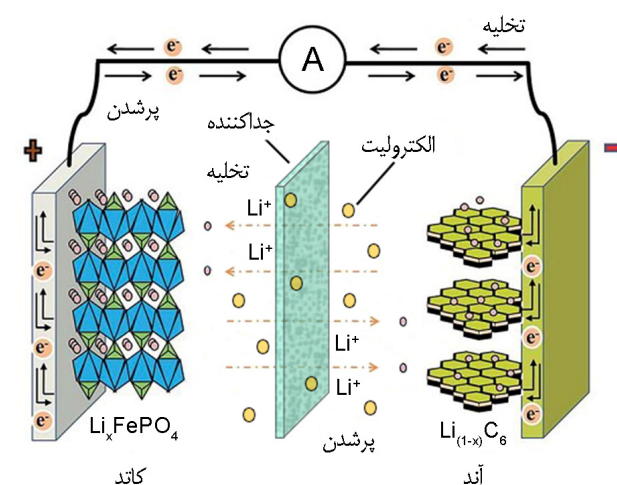


شکل ۱- نمودار توان ویژه در برابر انرژی ویژه برای باتری‌های قابل پرشدن مختلف [۱].

در الکترولیت‌های مایع که معمولاً به دلیل رسانندگی یونی زیاد در باتری یون لیتیم استفاده می‌شوند، انتقال بار با محلولی از نمک لیتیم و حلال آلی بی‌پروتون (aprotic) انجام می‌شود. از مشکلات باتری‌های یون لیتیم با الکترولیت‌های مایع اتصال کوتاه بین کاتد و آنود، ایمنی مربوط به آنود فلز لیتیم، فراریت، اشتعال‌پذیری حلال‌های آلی، نشت الکترولیت‌ها و تبخیر گاز جمع شده در دمای زیاد است که حوادث سوختگی و انفجار را در پی دارند. این مشکلات مانع از تجاری‌شدن آن‌ها می‌شود. بنابراین برای حل مشکلات یادشده، طراحی ساده سلول و بهبود ایمنی باتری یون لیتیم، الکترولیت‌های جامد طراحی شدند [۳-۱]. الکترولیت‌های جامد هم نقش جداکننده و هم نقش الکترولیت رسانای یون در باتری یون لیتیم را دارند. انتقال بار در این الکترولیت‌ها بدون نیاز به حلال‌های فرار و اشتعال‌پذیر موجود در الکترولیت‌های مایع



(الف)



(ب)

شکل ۲- نمای کلی از اجزای باتری با الکترولیت‌های متفاوت: (الف) پلیمری و (ب) مایع [۳].

انجام می‌شود که باعث افزایش ایمنی و انعطاف‌پذیری باتری‌ها می‌شود. الکترولیت‌های حالت جامد معمولاً واکنش‌پذیری کمتری با الکترود لیتیم نسبت به الکترولیت‌های مایع دارند. بدین ترتیب انتظار می‌رود، دوام باتری‌های حالت جامد بسیار بیشتر باشد. جداکننده‌های پلی‌اولفینی مانند پلی‌اتیلن (PE) و پلی‌پروپیلن (PP) و آمیخته آن‌ها به‌طور گسترده در جداکننده‌های باتری یون لیتیم استفاده می‌شوند. با این حال، مشکلاتی چون رطوبت کم، ثبات گرمایی ضعیف و همچنین گرانی، استفاده از آن‌ها را محدود می‌کند. بنابراین، باتری یون لیتیم بر پایه الکترولیت پلیمری در مقایسه با پلی‌اولفین‌ها مزایای بیشتری دارند.

الکترولیت‌های پلیمری

الکترولیت‌های پلیمری با توجه به عدم نشست، شکل‌پذیری بسیار عالی، عدم اتصال داخلی و افزایش مقاومت در برابر تغییر حجم الکترودها در فرایند پرشدن-تخلیه، داشتن ایمنی بیشتر و احتراق‌ناپذیر بودن در سطح الکترود و انعطاف‌پذیری به‌شدت مطالعه شده‌اند. در سال ۱۹۷۳ Fenton و همکاران الکترولیت پلیمری را برای اولین بار مطالعه کردند. آن‌ها متوجه رسانندگی یونی پلی‌اتیلن اکسید (PEO) شدند [۲،۴]. الکترولیت‌های پلیمری به سه دسته الکترولیت‌های پلیمری جامد (SPE)، ژل پلیمری (GPE) و پلیمری کامپوزیتی (CPE) تقسیم می‌شوند. سازوکار رسانندگی یونی در SPEها به‌طور دقیق با حرکت زنجیرهای پلیمر ارتباط دارد. GPEها رسانندگی یونی بیشتر و خواص مکانیکی ضعیف‌تری نسبت به الکترولیت پلیمری جامد دارند. CPEها زیرمجموعه الکترولیت‌های پلیمری هستند که در طراحی آن‌ها نانوذرات پرکننده معدنی به ماتریس پلیمری اضافه می‌شوند. الکترولیت پلیمری باید دارای رسانندگی یونی، عدد انتقال یون لیتیم و پایداری مکانیکی، دمایی، شیمیایی و الکتروشیمیایی زیادی باشند که در ادامه به‌اختصار به آن‌ها پرداخته می‌شود. رسانندگی یونی عامل تعیین‌کننده امپدانس و رفتار الکتروشیمیایی است. الکترولیت‌های مایع در دمای معمولی رسانندگی بین 10^{-3} تا 10^{-2} S.cm⁻¹ دارند. بنابراین، الکترولیت‌های پلیمری به‌عنوان مواد جایگزین الکترولیت‌های مایع باید دارای رسانندگی یونی مطلوب باشند تا انتقال یون راحت‌تر انجام شود. رسانندگی یونی الکترولیت‌های پلیمری با استفاده از معادله (۱) محاسبه می‌شود که در آن A مساحت سطح الکترود، L ضخامت غشا و R_b مقاومت توده است [۵]:

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

بسیاری از سامانه‌های الکترولیت موجود (مایع یا پلیمر) عدد انتقال کمتر از ۰/۵ دارند. یعنی بیش از نیمی از بار یونی با حرکت یون لیتیم منتقل نمی‌شود. به عبارت دیگر، آنیون‌ها و جفت‌یون‌ها برای حمل بار مهم هستند. عدد انتقال بزرگ می‌تواند قطبش غلظتی الکترولیت را در مرحله پرکردن-تخلیه کاهش دهد و چگالی توان بیشتری ایجاد کند. همچنین، کاهش تحرک آنیون می‌تواند عدد انتقال یون لیتیم را افزایش دهد. استحکام مکانیکی مهم‌ترین عامل مورد نیاز الکترولیت پلیمری است و در فرایند تولید باتری یون لیتیم باید در نظر گرفته شود. الکترولیت پلیمری نباید مانند سرامیک شکننده باشد و اگر طی فرایند تولید در سلول‌ها فشار به‌وجود آید، به‌آرامی کشسان شود. از آن‌جا که الکترولیت پلیمری بین مواد آندی و کاتدی ساندویچ می‌شود، ثبات شیمیایی آن باید به گونه‌ای باشد که هیچ واکنش نامطلوب شیمیایی در هنگام تماس الکتریکی برقرار نشود. افزون بر این، برای داشتن محدوده دمایی مناسب، الکترولیت پلیمری باید پایداری گرمایی خوبی داشته باشد. در نهایت الکترولیت پلیمری، در مقایسه با آند لیتیم و مواد کاتدی همچون LiNiO_2 ، LiMnO_4 و TiS_2 باید پنجره پتانسیل الکتروشیمیایی گسترده‌ای داشته باشد [۶] پنجره الکتروشیمیایی به اختلاف پتانسیل بین واکنش اکسایش و کاهش بستگی دارد. بدین معنی که پتانسیل اکسایش الکترولیت پلیمری باید از پتانسیل لیتیم در کاتد بیشتر و پتانسیل کاهش آن از فلز لیتیم در آند کمتر باشد. بنابراین، الکترولیت پلیمری باید پنجره الکتروشیمیایی در محدوده ۴-۵ V داشته باشد.

روش‌های تهیه الکترولیت پلیمری

ریخته‌گری محلول

روش ریخته‌گری محلول به‌علت سادگی از روش‌های معمول در تولید و تهیه الکترولیت‌های پلیمری است که با تبخیر حلال از محلول پلیمری قالب‌گیری‌شده حاوی پلیمر و نمک لیتیم به‌دست می‌آید. حلال انتخاب‌شده باید قابلیت حل کردن پلیمر میزبان و تبخیر سریع داشته باشد. در این روش انتخاب بستر پلیمری، انتخاب نوع ذرات (در صورت استفاده از نانوذرات) و سازگاری این دو با یکدیگر برای قالب‌گیری مناسب حائز اهمیت است [۷]. در روش پلیمر شدن درجا [۸] ماتریس پلیمری با گرمادهی یا تابش‌دهی فرابنفش مخلوطی از عامل شبکه‌ای‌کننده، آغازگر، مونومر و نانوذرات مدنظر حاصل می‌شود. نکته کلیدی در این روش، توزیع مطلوب نانوذرات در بستر پلیمری حاصل است. همچنین، مونومر در حلال مناسب به‌طور یکنواخت برای دست‌یابی

است، به‌طوری که مقدار آن با کاهش قطر الیاف (افزایش تخلخل) افزایش یافته و با جذب بیشتر محلول الکترولیت در غشا، الیاف نازک‌تری فراهم می‌شود.

شکل ۳ تصاویر SEM مربوط به غشای الکترولیسی PVDF و کامپوزیت PMMA-g-TiO₂ را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، در هر دو مورد غشای متخلخلی به‌دست می‌آید که تخلخل آن به‌طور موثر برای جذب و حفظ الکترولیت مفید است. توزیع قطر الیاف‌ها در غشای کامپوزیتی گسترده‌تر از غشای الکترولیسی PVDF است که ناشی از افزایش گرانشی محلول پلیمری است [۱۰].

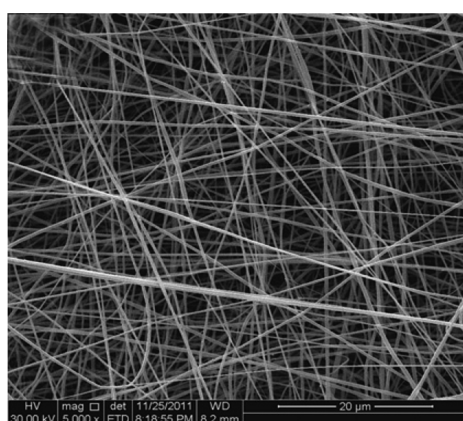
غوطه‌ورسازی

در روش غوطه‌ورسازی غشای پلیمری در محلول الکترولیت، غشای متخلخل در حلال حاوی نانوذرات مدنظر فرو برده می‌شود. مواد و نانوذرات معدنی نه‌تنها باعث افزایش پایداری مکانیکی غشا می‌شوند، بلکه امکان غوطه‌وری غشاها در الکترولیت مایع را برای

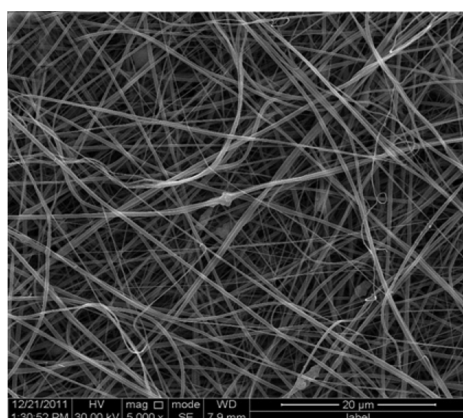
به محلولی همگن حل شده و سپس آغازگر به مخلوط اضافه می‌شود تا پلیمر تشکیل شود. عامل آزادکننده رادیکال یا عامل کاهش هم می‌تواند به‌طور هم‌زمان برای تسهیل فرایند پلیمرشدن به مخلوط اضافه شود.

الکترولیسی

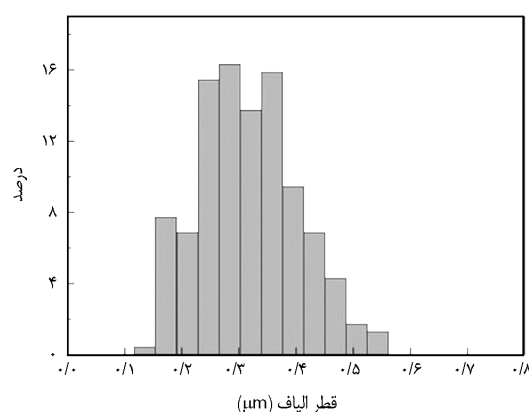
در سال ۱۹۳۰، اولین بار روش الکترولیسی [۹] برای تولید نانوالیاف پلیمری به‌کار گرفته شد. دستگاه الکترولیس شامل سرنگ، جمع‌کننده، نازل ریسندگی و منبعی با ولتاژ زیاد است. این روش فرایند جدید و کارآمدی برای تهیه غشای پلیمری با الیاف دارای قطری در محدوده چند ده نانومتر تا چند صد میکرومتر است. با تنظیم پارامترهای سنتز، می‌توان غشاهای الیاف با تخلخل ۳۰٪ تا ۹۰٪ تولید کرد. قطر الیاف به‌طور موثری بر خواص فیزیکی غشا مانند تخلخل، اندازه حفره‌ها، توزیع اندازه ذرات و مساحت سطح اثر می‌گذارد. به‌عنوان مثال، مقدار تخلخل با افزایش قطر الیاف کاهش می‌یابد. رسانندگی یونی وابسته به قطر الیاف یا تخلخل



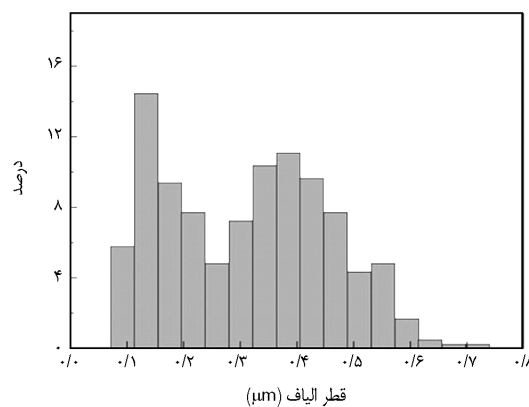
(ب)



(ت)



(الف)



(پ)

شکل ۳- عکس‌های SEM غشای الکترولیسی شده PVDF و کامپوزیت PVDF/PMMA-g-TiO₂ [۱۰].

زمان طولانی‌تری فراهم می‌کنند. پس از خشک شدن در خلأ، فیلم در محلول الکترولیت مایع قرار می‌گیرد که به تشکیل الکترولیت پلیمری منجر می‌شود [۱۱].

جدایش-وارونگی فاز

در حال حاضر، این روش به جدایش-وارونگی فاز با القای ضدحلال (NIP)، با القای بخار (VIPS) و با القای گرمایی (TIPS) تقسیم می‌شود [۱۲]. NIP شامل انحلال پلیمر در حلالی مناسب و رسوب پلیمر با تغییر حلال برای تشکیل غشای متخلخل است. با استفاده از این روش، معمولاً ساختارهای نامتقارنی شکل می‌گیرند. حلال و ضدحلال به کار رفته در این روش به گونه‌ای مخلوط می‌شوند که درصد حلال بیشتر است. در روش VIPS جدایش فاز با نفوذ بخار ضدحلال در محلول و در روش TIPS با تغییرات دمایی در سامانه القا می‌شود. غشاهای تهیه شده با هر یک از این روش‌ها

ویژگی‌های منحصر به فردی دارند.

در روش الکتروریسی، غشاهای متخلخل با اندازه حفره‌های کوچک تهیه می‌شود. اما استحکام مکانیکی این غشاها کم است که سبب ایجاد اتصال کوتاه در باتری می‌شود. در روش وارونگی فاز، غشاهای متخلخل با ساختارهای نامتقارن تشکیل می‌شود. بنابر مطالب پیش گفته، روش ریخته‌گری محلول آسان‌ترین روش برای تهیه الکترولیت‌های پلیمری است. غوطه‌ورسازی غشای پلیمری تشکیل شده در محلول الکترولیت، سبب تهیه غشای متخلخل با پایداری مکانیکی مناسب می‌شود.

پلیمرهای استفاده شده در طراحی الکترولیت پلیمری و ویژگی‌های آن‌ها

تا به امروز چند نوع از الکترولیت‌های پلیمری مشخص شده است که تعدادی از آن‌ها بر پایه پلی‌وینیل کلرید (PVC)،

جدول ۱- ویژگی‌های پلیمرهای رایج در تهیه الکترولیت‌های پلیمری [۱۹-۱۴].

ویژگی‌ها	دما (°C)		فرمول مولکولی	الکترولیت پلیمری
	ذوب	انتقال شیشه‌ای		
ویژگی مکانیکی خوب [۱۴]، بلورینگی زیاد و محدود شدن انتقال یون لیتیم [۱۵]	۶۵	-۶۴	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{O}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$	PEO
هزینه و اشتعال‌پذیری کم، فراوری عالی، رفتار مکانیکی شکننده، مشکلات زیست‌محیطی در تولید مونومر VC، استحکام ضربه‌ای کم و پایداری گرمایی ضعیف [۱۶]	۲۲۰	۸۰	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$	PVC
آثار کششی درخور توجه هنگام الکتروریسی، مقاومت در برابر آتش، عدم سازگاری با الکترو لیتیم و تشکیل لایه عایق بر سطح الکترو لیتیم [۱۷]	۳۱۷	۱۲۵	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CN} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$	PAN
مقیاس‌پذیری بهتر در مقایسه با PAN و خواص فیزیکی عالی، ازدست‌دادن مقدار زیادی لیتیم، انعطاف‌پذیری کم، کاهش رسانندگی یون با افزایش مقدار پلیمر [۱۸]	بی‌شکل	۱۰۵	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OCH}_3 \\ \quad / \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	PMMA
مقاومت شیمیایی عالی، پایداری گرمایی، زیادبودن حل‌پذیری، بلورینگی کم [۱۶]، استحکام مکانیکی ضعیف، هزینه زیاد [۱۹]	۱۳۵	-۹۰	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{CF}_3 \end{array} \right)_n$	P(VDF-HFP)
استحکام مکانیکی مناسب، انعطاف‌پذیری زیاد [۲۰]، ایجاد اتصال کوتاه، وجود ناخالصی‌هایی مانند LiF [۱۹]	۱۷۱	-۴۰	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array} \right)_n$	PVDF

پلی‌وینیلیدن فلوئورید (PVDF)، پلی‌متیل متاکریلات (PMMA)، پلی‌آکریلونیتریل (PAN)، پلی‌اتیلن اکسید (PEO)، پلی‌وینیلیدن فلوئورید-هگزافلوئوروپروپیلن (PVDF-HFP) هستند [۱۳]. جدول ۱ ساختار، خواص فیزیکی و ویژگی‌های پلیمرهای رایج در الکترولیت‌های پلیمری را نشان می‌دهد.

کاربرد پلیمر PVDF در الکترولیت‌های پلیمری باتری یون لیتیم

PVDF پلیمری نیمه‌بلوری و گرمانرم با واحد تکراری $-(CH_2CF_2)_n-$ است که دارای استحکام مکانیکی زیاد، مقاومت شیمیایی و ثبات گرمایی خوب است [۸]. این ویژگی‌ها برای کاربرد در غشاها بسیار مهم هستند. PVDF دمای ذوبی بین $120^{\circ}C$ تا $160^{\circ}C$ دارد [۲۰]، بنابراین الکترولیت‌های پلیمری بر پایه PVDF می‌توانند در دماهای زیاد حل شوند. PVDF در برخی از حلال‌های معمول مانند N,N-دی‌متیل استامید (DMAc) و دی‌متیل فرامید (DMF) محلول است [۲۰]. از میان پلیمرهای نام‌برده، الکترولیت پلیمری بر پایه PVDF به‌علت پایداری الکتروشیمیایی زیاد ($>4V$) در باتری یون لیتیم به عنوان گزینه مناسبی برای ساخت جداکننده‌ها استفاده می‌شود. این پلیمر پایداری نسبتاً زیادی در مقایسه با $P(VDF-HFP)$ دارد. همچنین، PVDF دارای ثابت دی‌الکتریک زیادی است ($\epsilon \approx 8/4$) [۲۱]، که باعث تفکیک نمک لیتیم می‌شود و در پی آن، غلظت زیادی از حاملان بار را فراهم می‌کند. افزون بر این، انعطاف‌پذیری خوب و مقاومت در برابر خوردگی PVDF موجب ایمنی باتری یون لیتیم می‌شود. ایجاد الکترولیت‌های ایمن اولویت مهمی است، اما از آنجا که عملکرد الکترولیت باتری با رسانندگی یونی تعیین می‌شود و خواص مکانیکی الکترولیت‌های پلیمری نیز بسیار اهمیت دارد، به‌علت کم‌بودن رسانندگی یونی الکترولیت پلیمری، استحکام مکانیکی و رسانندگی یونی آن باید بهبود یابند.

رسانندگی یونی در الکترولیت‌های پلیمری بر پایه PVDF و روش‌های بهبود آن

از آنجا که عملکرد الکترولیت باتری با رسانندگی یونی آن تعیین می‌شود، بی‌شک رسانندگی یونی الکترولیت‌های پلیمری از مهم‌ترین مسائل مورد توجه برای به‌کارگیری در باتری‌های یون لیتیم است. در سال ۱۹۸۱، Watanabe و همکاران برای نخستین بار PVDF را بررسی کردند [۲۲]. الکترولیت پلیمری بر پایه PVDF، رسانندگی یونی کمی نشان می‌دهد، زیرا بخش بلوری PVDF مانع مهاجرت یون‌های لیتیم می‌شود. روش‌های گوناگونی برای افزایش رسانندگی یونی بررسی شده است که در این میان

می‌توان به افزودن نرم‌کننده‌ها، استفاده از روش وارونگی فاز برای ایجاد تخلخل، افزودن نانوذرات و آمیخته‌سازی پلیمرها اشاره کرد. نرم‌کننده‌ها در واقع حلال‌هایی با وزن مولکولی کم مانند اتیلن کربنات و پروپیلن کربنات هستند. با کاهش دمای انتقال شیشه‌ای، افزایش ضریب نفوذ لیتیم و کاهش گرانش سامانه پلیمری تفکیک نمک به یون آسان می‌شود. در نتیجه، تحرک یون‌ها افزایش می‌یابد و انتقال یون به‌طور مؤثرتری انجام می‌گیرد. بدین ترتیب، رسانندگی یونی افزایش می‌یابد. Choe و همکاران استفاده از الکترولیت PVDF را با محلول $LiN(SO_2CF_3)_2$ در پروپیلن کربنات گزارش دادند. آن‌ها پیشنهاد کردند، تحرک یونی را می‌توان دو تا چهار مرتبه با افزودن نرم‌کننده‌ها در الکترولیت پلیمر جامد افزایش داد [۲۳]. افزایش تخلخل روش شناخته‌شده‌ای برای افزایش رسانندگی یونی الکترولیت‌های پلیمری بر پایه PVDF است. این الکترولیت بر مبنای ماتریس متخلخل پلیمری با الکترولیت مایع پر و متورم می‌شود. روش وارونگی فاز در تهیه غشاهای با تخلخل زیاد شناخته شده است [۲۴]. در الکترولیت پلیمری افزایش تخلخل باعث افزایش رسانندگی یونی با تامین مسیرهای بیشتر برای مهاجرت یون می‌شود. اما افزایش تخلخل می‌تواند به کم‌شدن استحکام مکانیکی نیز منجر شود [۲۵]. در حقیقت، به‌دام افتادن مقدار بیشتری از الکترولیت مایع در ساختار ماتریس پلیمری، باعث افزایش رسانندگی الکترولیت پلیمری می‌شود، در حالی که استحکام مکانیکی را کاهش می‌دهد. افزون بر این، غشای نازک می‌تواند مقاومت یونی را به حداقل برساند و رسانندگی یونی زیادی را فراهم کند. از طرفی، ضخامت کم غشا می‌تواند مقاومت مکانیکی آن را کاهش داده و خطر اتصال کوتاه را افزایش دهد [۲۶]. افزودن نانوپرکننده‌های معدنی همچون سیلیکا، TiO_2 و CeO_2 سبب افزایش تعداد کانال‌ها می‌شود که رسانندگی یونی و پایداری گرمایی پلیمر را بهبود داده و به‌طور هم‌زمان می‌تواند مقاومت مکانیکی سامانه را نیز بهبود دهد [۲۷].

ثابت دی‌الکتریک PVDF کمک می‌کند تا تفکیک یونی در الکترولیت افزایش یافته و بتوان به غلظت بارهای یونی زیادی دست یافت. افزون بر این، اتصال ضعیف یون‌ها با زنجیرهای پلیمری باعث افزایش رسانندگی یونی می‌شود. پلیمر PVDF در کنار پرکننده‌های نانوذرات معدنی پایداری ابعادی و گرمایی، ظرفیت پرکردن و رسانندگی یونی را بهبود شایان توجهی می‌بخشد. Cui و همکاران پیوستن نانوذرات TiO_2 پیوندخورده با PMMA را به غشای نانوکامپوزیتی الیاف PVDF گزارش دادند. افزودن نانوذرات PMMA-g- TiO_2 مانع از بلوری شدن PVDF شده و باعث افزایش

از جدول مشخص است، رسانندگی عمدتاً با نسبت وزنی PVDF تعیین می‌شود.

کاربرد غشاهای الکتروریسی شده بر پایه PVDF

غشای پلیمری الکتروریسی شده با تخلخل زیاد به عنوان جداساز در باتری یون-لیتیم کاربرد دارد. پژوهشگران نشان داده‌اند، مشکل این جداسازها مقاومت مکانیکی کم آن‌هاست که باعث ایجاد اتصال کوتاه در باتری می‌شود. PVDF دارای ثابت دی‌الکتریک مطلوبی است و به راحتی الکتروریسی می‌شود و از استحکام مکانیکی قوی و پایداری گرمایی زیادی برخوردار است. با وجود این، برخی جداسازها برپایه غشای متخلخل الکتروریسی شده PVDF با مشکلاتی مواجه هستند که ناشی از پیوندهای ضعیف در اتصالات بین الیاف است. این مسئله به ناپایداری ابعاد در دمای بیش از دمای ذوب PVDF (کمتر از 170°C) منجر می‌شود و کاربرد آن‌ها را در شرایط سخت محدود می‌کند.

در این باره الکتروریسی آمیخته PVDF با PAN انجام شده است و مقاومت مکانیکی، جذب الکترولیت و رسانندگی یونی برای غشاهای مخلوط اصلاح شده است [۱۷]. همچنین، در غشای الکتروریسی شده برپایه PVDF و PAN نشان داده شده است، رسانندگی یونی با افزایش ترکیب PVDF افزایش می‌یابد. در غشای آمیخته با مقدار PVDF برابر $69/48\%$ حداکثر رسانندگی یونی $7/98 \text{ mS/cm}$ به دست آمد، زیرا ثابت دی‌الکتریک PVDF نسبت به PAN بیشتر است. در نتیجه، نمک لیتیم به یون لیتیم تبدیل شده و ازدیاد PVDF به افزایش رسانندگی یونی الکترولیت منجر می‌شود [۳۲]. حداکثر رسانندگی یونی برای غشای الیاف PVDF-PAN را می‌توان با بهینه‌سازی پارامترهای الکتروریسی مانند ولتاژ اعمالی، غلظت محلول و مقدار PVDF به دست آورد. افزون بر این، با توجه به بلورینگی زیاد PVDF، در غشای الکتروریسی شده ممکن است انعطاف‌پذیری آن کم شود. گزارش

رسانندگی یونی الکترولیت می‌شود [۱۰]. همچنین، گرافن در میان ترکیبات کربنی به دلیل مساحت سطح زیاد و استحکام کششی خوب، به طور گسترده در باتری یون لیتیم کاربرد دارد. افزودن این نانوذره به الکترولیت پلیمری حاوی PVDF افزایش تخلخل از 57% به 88% کاهش بلورینگی و افزایش رسانندگی یونی از $1/85 \text{ mS/cm}$ به $3/61 \text{ mS/cm}$ را در پی دارد [۵]. افزون بر این، آمیخته‌سازی روش مؤثری برای بهبود عملکرد الکترولیت پلیمری است و باعث تضعیف منطقه بلوری می‌شود. بدین ترتیب، رسانندگی یونی و کشش مکانیکی ترکیبات را افزایش می‌دهد [۲۷].

Berthier و همکاران دریافتند، رسانندگی یونی در الکترولیت‌ها با فاز بی‌شکل نمونه ارتباط دارد. در میان روش‌های مختلف آماده‌سازی الکترولیت پلیمری در ماده بی‌شکل مناسب، آمیخته‌سازی پلیمرها روش مفیدی برای توسعه مواد جدید پلیمری با استحکام مکانیکی خوب است [۲۸]. در مطالعه‌ای غشاهای جدید پلیمری با استفاده از PMMA/PVDF و نمک‌های لیتیم (LiCF_3SO_3 و LiBF_4 ، LiClO_4) تهیه شد. نتایج نشانگر رسانندگی یونی بیشتر الکترولیت پلیمری آمیخته نسبت به الکترولیت پلیمری تنها بر پایه PMMA بود [۲۹]. Yamaj و Jobishima نشان دادند، رسانندگی یونی تحت تاثیر مقدار انتشار یون است که به نوبه خود به اندازه هر یون بستگی دارد. همچنین آن‌ها بدین نتیجه رسیدند، خواص انتقال در نمک LiCF_3SO_3 به دلیل شعاع بزرگ‌تر آنیون آن و درجه کمتر تفکیک نمک، کمتر از نمک‌های LiBF_4 و LiClO_4 است [۳۰]. با افزودن مقداری PVDF (مقدار متوسط $17/5\%$) در الکترولیت پلیمر بر پایه PMMA خالص، رسانندگی افزایش می‌یابد، ولی از سوی دیگر، آثار معکوس بیشتری را نشان می‌دهد. زیرا نسبت وزن بیشتر PVDF در الکترولیت به گرانش بیشتری منجر می‌شود که به نوبه خود باعث کاهش تحرک حاملان بار شده و رسانایی را کاهش می‌دهد [۳۱]. با توجه به جدول ۲ با افزودن PVDF رسانندگی دو مرتبه نسبت به الکترولیت تنها افزایش می‌یابد. همان‌گونه که

جدول ۲- رسانندگی کمپلکس پلیمری PMMA/PVDF/ LiCF_3SO_3 /DMP [۳۱].

فیلم	کمپلکس پلیمر	$\sigma \text{ (mS.cm)}$					
		۳۰۳ K	۳۲۸ K	۳۳۸ K	۳۴۸ K	۳۵۸ K	۳۶۸ K
۱	۶۷-۸-۰-۲۵	۰/۰۰۷	۰/۰۱۶	۰/۰۵۴	۰/۱۲۴	۰/۱۶۳	۰/۲۱۲
۲	۶۷-۵-۷/۵-۱۷	۰/۱۳۲	۰/۲۸۶	۰/۴۷۳	۰/۹۶۷	۱/۴۱۵	۲/۸۲۱
۳	۶۷-۸-۱۷/۵-۷/۵	۰/۹۱۴	۱/۴۸۴	۲/۱۲۳	۳/۴۷۶	۴/۱۲۷	۴/۹۲۸
۴	۶۷-۸-۲۵-۰	۰/۷۲۶	۱/۱۷۳	۱/۷۲۷	۲/۳۴۱	۳/۱۴۴	۳/۳۱۷

جدول ۳- اثر الکترولیت‌های پلیمری PVDF و کامپوزیت‌های آن‌ها در باتری‌های یون لیتیم.

ماتریس پلیمری بر پایه PVDF	اصلاح‌شونده	رسانندگی (mS cm^{-1})	اثر الکترولیت بر پایه PVDF و کامپوزیت آن
PVDF/LiPF ₆ /EC+DMC+EMC/Graphene	گرافن (ترکیبات پایه کربن)	۳/۶۱	افزایش قابلیت جذب، کاهش بلورینگی و به تبع آن افزایش رسانندگی و پایداری [۵]
PVDF/LiPF ₆ /EC+DMC+EMC/PMMA-g-TiO ₂	TiO ₂ (نانوذرات معدنی)	۲/۹۵	مهار بلوری‌شدن، افزایش رسانندگی از $2/51 \text{ mS cm}^{-1}$ به $2/95 \text{ mS cm}^{-1}$ و افزایش دمای پایداری الکتروشیمیایی [۱۰]
PVDF+PAN/LiPF ₆ /EC+DMC+EMC	آمیخته‌سازی پلیمرها	۱/۴۵	اصلاح رسانندگی یونی و افزایش مقاومت و جذب الکترولیت، بازده کلومی بیش از ۹۸٪، تغییر ظرفیت تخلیه پس از ۲۵ چرخه [۱۷]
PVDF/LiPF ₆ /EC+DMC/TiO ₂	TiO ₂ (نانوذرات معدنی)	۱/۴	افزایش انعطاف‌پذیری، مهار بلوری‌شدن و در نهایت افزایش رسانندگی [۳۳]
PVDF+PAN/LiClO ₄ /EC+DEC	آمیخته‌سازی پلیمرها	۷/۹۸	افزایش تخلخل، رسانندگی و جذب الکترولیت، شکل-شناسی یکنواخت [۳۲]
PVDF/PMMA/PVDF/LiPF ₆ /EC+PC	غشای ساندویچی	۱/۹۳	کاهش نشت الکترولیت، افزایش رسانندگی، جذب و پایداری الکتروشیمیایی، کاهش انرژی فعال‌سازی برای حرکت یون [۳۵]
PVDF/LiCF ₃ SO ₃ /THF/PMMA-g-NR	لاستیک طبیعی	$3/25 \times 10^{-1}$	افزایش رسانندگی [۳۵]
PVDF+PMMA/LiClO ₄ /DMP	آمیخته‌سازی پلیمرها	۴/۲	افزایش رسانندگی [۲۹]
PVDF+PMMA/LiCF ₃ SO ₃ /DMF	آمیخته‌سازی پلیمرها	۰/۹۱۴	ثابت دی‌الکتریک زیاد PVDF به رسانندگی یونی بیشتر منجر می‌شود [۳۱]
PVDF/HEC/PVDF/LiPF ₆ /EC+DMC+EMC	هیدروکسی اتیل سلولوز	۰/۸۸	جلوگیری از اتصال کوتاه، افزایش ظرفیت تخلیه و پایداری، کاهش انرژی فعال‌سازی برای حرکت یون [۳۴]
PVDF+PEO/LiClO ₄ /EC+PC	غشای آمیخته‌ای پلیمرها	۳/۰۳	جلوگیری از نشت حلال‌های قابل انفجار، افزایش پایداری الکتروشیمیایی، کاهش انرژی فعال‌سازی برای حرکت یون [۳۷]

باشد. همچنین، رسانندگی یونی پس از افزودن TiO₂ به PVDF به دلیل کاهش مقدار بلوری‌شدن و به دنبال آن شکل‌گیری کانال‌های بیشتر و مهاجرت بهتر یون‌های لیتیم بیشتر می‌شود [۳۳].
با استفاده از روش الکتروریسی می‌توان غشاهایی با تخلخل زیاد سنتز کرد. الکترولیت‌های متخلخل با توجه به رسانندگی یونی

شده است، مقدار بلورینگی پلیمر در اثر افزودن نانوذرات پرکننده، کاهش می‌یابد. بدین دلیل، اثر TiO₂ بر کنترل بلورینگی PVDF مطالعه شده است. مقدار بلورینگی PVDF/TiO₂ کمتر از PVDF تنهاست که دلیل آن می‌تواند به تاخیر افتادن حرکت قطعه‌های پلیمری بین گروه OH در سطح TiO₂ و فلوئورید در زنجیر پلیمری

نتیجه‌گیری

الکترولیت پلیمری، نه تنها به عنوان جداکننده برای کاتد و آند عمل می‌کند، بلکه محیطی برای انتقال یون است. چگونگی دست‌یابی به تعادل بین رسانندگی و خواص مکانیکی الکترولیت پلیمری هنوز هم مشکل است. برای غلبه بر آن، روش‌های پیشرفته‌ای پیشنهاد شده است. برای مثال، استفاده از پلیمرهای رسانای یونی به عنوان غشای الکترولیت پلیمری برای افزایش غلظت حامل، تهیه الکترولیت پلیمری میکرومتخلخل برای تهیه کانال‌های انتقال یون، افزودن نانوذرات آلی-معدنی برای کاهش بلورینگی غشای پلیمری و آمیخته‌ای برای بهبود هم‌زمان رسانندگی یونی و کشش مکانیکی مطرح شده است. در این میان، PVDF به دلیل انعطاف‌پذیری خوب و مقاومت آن در برابر خوردگی، گزینه مناسبی برای الکترولیت پلیمری میکرومتخلخل است. ثابت دی‌الکتریک زیاد این پلیمر باعث انحلال نمک لیتیم می‌شود. افزایش اندازه منافذ در ماتریس PVDF می‌تواند موجب افزایش رسانندگی یونی شود و بدین ترتیب به قابلیت باتری یون لیتیم کمک می‌کند. همچنین معلوم شد، نوع پلیمر استفاده شده در الکترولیت پلیمری پلی‌وینیلیدین فلوئورید در کنار پرکننده‌های نانوذرات و آمیخته‌سازی آن با سایر پلیمرهای به کار رفته در الکترولیت‌های پلیمری بر بهبود عملکرد باتری اثرگذار است.

مراجع

1. Yang M. and Hou J., Membranes in Lithium Ion Batteries, *Membranes*, **2**, 367-383, 2012.
2. Navarchian A., Maazi S., and Monsefpour M., Polymer Application in Construction of Lithium-ion Batteries: A Review, *Polymerization (Persian)*, **6**, 23-33, 2016.
3. Lee H., Yanilmaz M., Toprakci O., Fu K., and Zhang X., A Review of Recent Developments in Membrane Separators for Rechargeable Lithium-ion Batteries, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3857-3886, 2014.
4. Fenton D.E., Complexes of Alkali Metal Ions with Poly(ethylene oxide), *Polymer*, **14**, 589, 1973.
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, *Electrochim. Acta*, **235**, 500-507, 2017.
6. Long L., Wang S., Xiao M., and Meng Y., Polymer Electrolytes for Lithium Polymer Batteries, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 10038-10069, 2016.
7. *Polymer Electrolytes: Fundamentals and Applications*, Sequeira C. and Santos D. (Eds.), Woodhead, Oxford, 1st ed., 272-273, 2010.
8. Yousefi A.A., Polyvinylidene Fluoride Nanocomposites and Their Properties, *Polymerization (Persian)*, **6**, 18-32, 2016.
9. Wang Q., Song W.-L., Fan L.-Z., and Song Y., Facile Fabrication of Polyacrylonitrile/Alumina Composite Membranes Based on Triethylene Glycol Diacetate-2-Propenoic Acid Butyl Ester Gel Polymer Electrolytes for High-Voltage Lithium-ion Batteries, *J. Membr. Sci.*, **486**, 21-28, 2015.
10. Cui W.-W., Tang D.-Y., and Gong Z.-L., Electrospun Poly(vinylidene fluoride)/Poly(methyl methacrylate) Grafted

- TiO₂ Composite Nanofibrous Membrane as Polymer Electrolyte for Lithium-ion Batteries, *J. Power Sources*, **223**, 206-213, 2013.
11. Zhang S.S., A Review on the Separators of Liquid Electrolyte Li-ion Batteries, *J. Power Sources*, **164**, 351-364, 2007.
12. Shahin M. and Tavakoli M., Fluoropolymer Membranes: Some New Approaches in Preparation and Surface Modification, *Polymerization (Persian)*, **4**, 4-21, 2015.
13. Song J.Y., Wang Y.Y., and Wan C.C., Review of Gel-Type Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *J. Power Sources*, **77**, 183-197, 1999.
14. Kammoun M., Berg S., and Ardebili H., Flexible Thin-Film Battery Based on Graphene-Oxide Embedded in Solid Polymer Electrolyte, *Nanoscale*, **7**, 17516-17522, 2015.
15. Abbrent S., Lindgren J., Tegenfeldt J., and Wendsjö Å., Gel Electrolytes Prepared from Oligo(Ethylene Glycol)Dimethacrylate: Glass Transition, Conductivity and Li⁺-Coordination, *Electrochim. Acta*, **43**, 1185-1191, 1998.
16. Elashmawi I.S., Alatawi N.S., and Elsayed N.H., Preparation and Characterization of Polymer Nanocomposites Based on PVDF/PVC Doped with Graphene Nanoparticles, *Results Phys.*, **7**, 636-640, 2017.
17. Zhu Y., Yin M., Liu H., Na B., Lv R., Wang B., and Huang Y., Modification and Characterization of Electrospun Poly(vinylidene fluoride)/Poly(acrylonitrile) Blend Separator Membranes, *Composites Part B*, **112**, 31-37, 2017.
18. Iijima T., Toyoguchi Y., and Eda N., Quasi-Solid Organic Electrolytes Gelatinized with Polymethyl-Methacrylate and Their Applications for Lithium Batteries, *Denki Kagaku*, **53**, 619-623, 1985.
19. Raghavan P., Zhao X., Manuel J., Chauhan G.S., Ahn J.-H., Ryu H.-S., Ahn H.-J., Kim K.-W., and Nah C., Electrochemical Performance of Electrospun Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-Based Nanocomposite Polymer Electrolytes Incorporating Ceramic Fillers and Room Temperature Ionic Liquid, *Electrochim. Acta*, **55**, 1347-1354, 2010.
20. Kang G.-d. and Cao Y.-m., Application and Modification of Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Membranes—A Review, *J. Membr. Sci.*, **463**, 145-165, 2014.
21. 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 Environ. Sci.*, **6**, 618-624, 2013.
22. Watanabe M., Kanba M., Matsuda H., Tsunemi K., Mizoguchi K., Tsuchida E., and Shinohara I., High Lithium Ionic Conductivity of Polymeric Solid Electrolytes, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2**, 741-744, 1981.
23. Choe H.S., Giaccari J., Alamgir M., and Abraham K.M., Preparation and Characterization of Poly(Vinyl Sulfone)- and Poly(Vinylidene Fluoride)-Based Electrolytes, *Electrochim. Acta*, **40**, 2289-2293, 1995.
24. Boudin F., Andrieu X., Jehoulet C., and Olsen I.I., Microporous PVdF Gel for Lithium-Ion Batteries, *J. Power Sources*, **81-82**, 804-807, 1999.
25. Idris N.H., Rahman M.M., Wang J.Z., and Liu H.K., Microporous Gel Polymer Electrolytes for Lithium Rechargeable Battery Application, *J. Power Sources*, **201**, 294-300, 2012.
26. Sabrina Q., Majid N., and Prihandoko B., Application of PVDF Composite for Lithium-Ion Battery Separator, *J. Phys. Conf. Ser.*, **776**, 361-366, 2016.
27. Zhang P., Yang L.C., Li L.L., Ding M.L., Wu Y.P., and Holze R., Enhanced Electrochemical and Mechanical Properties of P(VDF-HFP)-Based Composite Polymer Electrolytes with SiO₂ Nanowires, *J. Membr. Sci.*, **379**, 80-85, 2011.
28. Berthier C., Gorecki W., Miner M., Armand M., Chabagno J., and Rigand D., Increasing the Conductivity of Polymer Solid: A Review, *Solid. State. Ion*, **36**, 165-169, 1989.
29. Mahendran O. and Rajendran S., Ionic Conductivity Studies in PMMA/PVdF Polymer Blend Electrolyte with Lithium Salts, *Ionics*, **9**, 282-288, 2003.
30. Fasciani C., Panero S., Hassoun J., and Scrosati B., Novel Configuration of Poly(vinylidenedifluoride)-Based Gel Polymer Electrolyte for Application in Lithium-ion Batteries, *J. Power Sources*, **294**, 180-186, 2015.
31. Rajendran S., Kannan R., and Mahendran O., An Electrochemical Investigation on PMMA/PVdF Blend-Based Polymer Electrolytes, *Mater. Lett.*, **49**, 172-179, 2001.
32. Hakkak F., Rafizadeh M., Sarabi A.A., and Yousefi M., Optimization of Ionic Conductivity of Electrospun Polyacrylonitrile/Poly(vinylidene fluoride)(PAN/PVdF) Electrolyte Using the Response Surface Method (RSM), *Ionics*, **21**, 1945-1957, 2015.
33. Ding Y., Zhang P., Long Z., Jiang Y., Xu F., and Di W., Preparation of PVdF-Based Electrospun Membranes and Their Application As Separators, *Sci. Technol. Adv. Mat.*, **9**, 015005, 2008.

34. Zhang M.Y., Li M.X., Chang Z., Wang Y.F., Gao J., Zhu Y.S., Wu Y.P., and Huang W., A Sandwich PVDF/HEC/PVDF Gel Polymer Electrolyte for Lithium Ion Battery, *Electrochim. Acta*, **245**, 752-759, 2017.
35. Xiao Q., Li Z., Gao D., and Zhang H., A Novel Sandwiched Membrane As Polymer Electrolyte for Application in Lithium-ion Battery, *J. Membr. Sci.*, **326**, 260-264, 2009.
36. Tian Khoon L., Ataollahi N., Hassan N.H., and Ahmad A., Studies of Porous Solid Polymeric Electrolytes Based on Poly(vinylidene fluoride) and Poly(methyl methacrylate) Grafted Natural Rubber for Applications in Electrochemical Devices, *J. Solid State Electrochem.*, **20**, 203-213, 2016.
37. Deng F., Wang X., He D., Hu J., Gong C., Ye Y.S., Xie X., and Xue Z., Microporous Polymer Electrolyte Based on PVDF/PEO Star Polymer Blends for Lithium Ion Batteries, *J. Membr. Sci.*, **491**, 82-89, 2015.