

An Introduction to the Structure and Performance of Polymer Electrolyte Membranes and their Applications

Polymerization
Quarterly, 2024
Volume 13, Number 4
Pages 29-41
ISSN: 2252-0449

Mahdi Tohidian¹, Seifollah Jamalpour^{2*}, Sahar Enayati¹,
and Mobina Tohidian³

1. Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran
2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran
3. Department of Anatomical Sciences, School of Medicine, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

Received: 2 December 2022, Accepted: 11 February 2023

Abstract

In recent years, research on polymer electrolytes (PEs) has been developed, because these materials can be considered as a suitable alternative to liquid electrolytes in various applications. Using polymer electrolytes solve the problems of solvent leakage, dendrite growth (lithium dendrite in lithium ion batteries), internal short circuit, use of corrosive solvent and production of harmful gases. During the last three decades, the introduction of polymer electrolyte membranes has led to significant progress in expanding and improving the performance of electrochemical devices such as batteries, fuel cells, supercapacitors, sensors, solar cells, etc. In general, PEs are ion-doped structures that have the ability to transfer and exchange ions via ion conducting sites. In various applications, polymer electrolyte membranes should provide properties, such as flexibility and proper filmability, high safety, suitable ionic conductivity for practical applications, low electrical conductivity, good mechanical strength, and thermal and electrochemical stability. In this article, in order to develop a sufficient knowledge of polymer electrolyte membranes, their specific chemical structure, ion transport mechanisms, methods of improving properties, as well as the applications of polymer electrolytes (such as fuel cells, batteries, capacitors, etc.) has been reviewed

Key Words

polymer electrolyte,
ionic conductivity,
lithium battery,
fuel cell,
supercapacitor

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

مروری بر ساختار و عملکرد غشاهای الکترولیتی پلیمری و کاربردهای آنها

بسیار ش

فصلنامه علمی

سال سیزدهم، شماره ۴،

صفحه ۴۱-۲۹، ۱۴۰۲

ISSN: 2252-0449

مهدی توحیدیان^۱، سیف اله جمال پور^{۲*}، سحر عنایتی^۳، مبینا توحیدیان^۳

۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ

۲- اهواز، دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

۳- اصفهان، دانشکده پزشکی، گروه علوم تشریحی، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان

دریافت: ۱۴۰۱/۹/۱۱، پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۲۲

در سال‌های اخیر، پژوهش و توسعه درباره الکترولیت‌های پلیمری با سرعت زیادی در حال پیشرفت است، زیرا این مواد می‌توانند به‌عنوان جایگزین مناسبی برای الکترولیت‌های مایع در کاربردهای مختلف در نظر گرفته شوند. استفاده از الکترولیت‌های پلیمری مشکلات نشت حلال، رشد دارینه (نظیر دارینه لیتیم در باتری‌های لیتیمی)، اتصال کوتاه داخلی، استفاده از حلال خورنده و تولید گازهای مضر را برطرف می‌سازد. طی سه دهه گذشته، معرفی غشاهای الکترولیتی پلیمری به پیشرفت‌های چشمگیر در گسترش و بهبود عملکرد وسایل الکتروشیمیایی مانند باتری‌ها، پیل‌های سوختی، ابرخازن‌ها، حسگرها، سلول‌های خورشیدی و غیره منجر شده است. به‌طور کلی، الکترولیت‌های پلیمری ساختارهای دوپه‌شده با یون هستند که قابلیت انتقال و تبادل یون را از طریق مواضع رسانا دارند. غشاهای الکترولیتی پلیمری باید در کاربردهای مختلف از خواصی چون انعطاف‌پذیری و قابلیت فیلم‌شدن مناسب، ایمنی زیاد، رسانندگی یونی مناسب برای کاربردهای عملی، رسانندگی الکتریکی کم، استحکام مکانیکی خوب، پایداری گرمایی و الکتروشیمیایی مطلوب برخوردار باشند. در این مقاله، برای ایجاد درک کافی از غشاهای الکترولیتی پلیمری، ساختار شیمیایی مشخص، سازوکارهای انتقال یون، روش‌های بهبود خواص و همچنین کاربردهای الکترولیت‌های پلیمری (در کاربردهایی نظیر پیل‌های سوختی، باتری‌ها، خازن‌ها و غیره) مرور شده است.

چکیده



مهدی توحیدیان



سیف اله جمال پور



سحر عنایتی



مبینا توحیدیان

واژگان کلیدی

الکترولیت پلیمری،
رسانندگی یونی،
باتری لیتیمی،
پیل سوختی،
ابرخازن

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

jamalpour@scu.ac.ir

مقدمه

امروزه پژوهش‌های بسیاری درباره توسعه منابع جدید انرژی و سامانه‌های ذخیره‌سازی آن اختصاص یافته است. این مطالعات به پیشرفت در علم مواد برای توسعه انواع الکترولیت‌ها، به‌ویژه غشاهای الکترولیتی پلیمری برای کاربردهای عملی در دستگاه‌های الکتروشیمیایی مانند پیل‌های سوختی، ابرخازن‌ها، حسگرها، صنایع کلر-آلکالی، سلول‌های خورشیدی و غیره منجر شده است. به‌طور کلی، مواد الکترولیتی استفاده‌شده در دستگاه‌های الکتروشیمیایی می‌توانند به‌صورت الکترولیت‌های پلیمری، سرامیکی و مایع باشند. در این میان الکترولیت‌های مایع، اگرچه رسانندگی یونی زیادی را نشان می‌دهند، اما با مشکلات ایمنی مواجه هستند.

الکترولیت‌های سرامیکی، انعطاف‌پذیری بسیار کم و رسانندگی نه‌چندان مطلوبی دارند. اما الکترولیت‌های پلیمری مشکلات نشت و تشکیل گاز را در طول تجزیه حلال در الکترولیت‌های مایع از بین می‌برند. افزون بر این، آن‌ها دارای رسانندگی یونی قابل قبول، ایمنی زیاد و انعطاف‌پذیری ساختاری زیاد هستند. این خواص نشان می‌دهند، الکترولیت‌های پلیمری می‌توانند از مشکلات مشاهده‌شده در الکترولیت‌های مایع و سرامیکی جلوگیری کنند [۱].

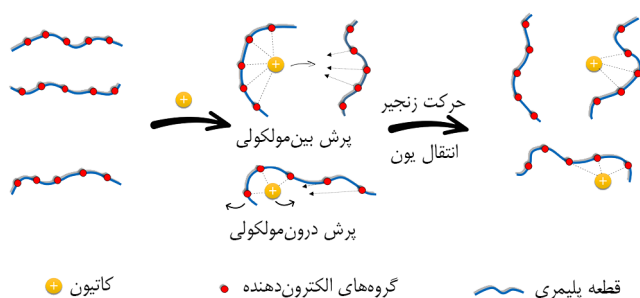
به‌طور کلی، الکترولیت‌های پلیمری غشاهایی هستند که از حل شدن نمک‌ها در ماتریس پلیمری با وزن مولکولی زیاد تشکیل می‌شوند. این پلیمرها گروه‌هایی دارند که می‌توانند با کاتیون‌ها برهم‌کنش کنند، کمپلکس‌های پلیمر-نمک را تشکیل دهند و در نتیجه به حل شدن نمک در ساختار منجر می‌شوند. این سامانه‌های بدون حلال می‌توانند خواص انتقال یون قابل مقایسه با الکترولیت‌های مایع را نشان دهند. برای این منظور، لازم است به‌طور پیش‌فرض مراکز فعال برای تشکیل کمپلکس با نمک در ساختار زنجیر پلیمر به‌میزان کافی وجود داشته باشند. همچنین، قطعه‌های زنجیرهای پلیمری باید از تحرک‌پذیری هرچه بیشتر برخوردار باشند. از آنجا که الکترولیت‌های پلیمری نقش دوگانه‌ای را به‌عنوان جداکننده الکترودها و الکترولیت برای انتقال یون دارند، خواص مختلف نظیر رسانندگی یونی بیش از 10^{-4} Scm^{-1} در دمای محیط، رسانندگی الکتریکی کمتر از 10^{-9} Scm^{-1} ، پایداری الکتروشیمیایی زیاد، انرژی فعال‌سازی کم برای رسانندگی یونی، محدوده فعالیت گسترده دمایی و هزینه‌بری کم، سهولت شکل‌گیری، وزن کم و سازگاری با محیط زیست از الزامات مهم در این الکترولیت‌ها هستند. معیارهای مختلف برای طبقه‌بندی الکترولیت‌های پلیمری وجود دارد که از آن جمله می‌توان به شکل فیزیکی یا منبع تأمین این پلیمرها (طبیعی یا سنتزی) اشاره کرد [۲].

طبقه‌بندی الکترولیت‌های پلیمری

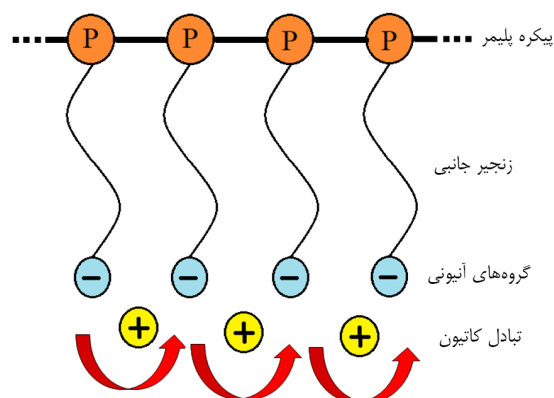
الکترولیت پلیمری جامد

الکترولیت‌های پلیمری جامد (SPEs) غشاهای نازکی هستند که از حل کردن نمک‌ها در یک ماتریس پلیمری با گروه‌های الکترودهنده تشکیل می‌شوند. در سامانه‌های بدون حلال، غشا معمولاً به‌عنوان عایق الکتریکی و رسانای یونی برای انتقال یون‌ها بین الکترودهای آند و کاتد عمل می‌کند و معمولاً ضخامت $20 \mu\text{m}$ تا $100 \mu\text{m}$ دارد. پلیمرهای مختلف به‌عنوان میزبان در SPEها استفاده شده است. این پلیمرها باید گروه‌های الکترودهنده مناسب (مانند فلئوئور، اکسیژن، نیتروژن و گوگرد) داشته باشند. حل‌پذیری نمک در پلیمرهای میزبان به برهم‌کنش پلیمر و کاتیون‌ها بستگی دارد. زمانی که انرژی شبکه نمک کم و ثابت دی‌الکتریک (ϵ) پلیمر میزبان زیاد باشد، می‌توان کمپلکس مناسبی از پلیمر و نمک تشکیل داد. از جمله پلیمرهایی که می‌توان آن‌ها را به‌عنوان میزبان استفاده کرد، پلی‌اتیلن اکسید (PEO)، پلی (متیل متاکریلات) (PMMA)، پلی (آکریلونیتریل) (PAN)، نفیون، پلی (وینیلیدن فلئوئورید) (PVDF) و غیره است. در ساختار برخی الکترولیت‌های پلیمری، زنجیرهای درشت مولکولی حاوی گروه‌های یونی هستند که از نظر شیمیایی به زنجیرهای اصلی ماتریس پیوند دارند. گروه‌های کربوکسیلات ($-\text{CO}_2^-$) یا سولفونات ($-\text{SO}_3^-$) از رایج‌ترین گروه‌های تبادلگر کاتیون‌ها در ساختارهای الکترولیت‌های پلیمری هستند که می‌توانند از طریق دست‌به‌دست کردن کاتیون‌ها، آن‌ها را در طول زنجیر منتقل کنند [۳].

رسانندگی یونی در الکترولیت‌های پلیمری جامد از پرش (hopping) کاتیون‌ها روی مکان‌های فعال در زنجیرهای پلیمر ناشی می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، کاتیون‌ها با گروه‌های الکترودهنده مانند اتم‌های اکسیژن اتری روی زنجیر PEO برهم‌کنش برقرار می‌کنند. بنابراین، با فرایندهای شکست-تشکیل



شکل ۱- انتقال یون در PEO از طریق سازوکار پرش کاتیون‌ها میان مکان‌های فعال در زنجیر.



شکل ۲- نحوه تبادل نوعی کاتیون میان گروه‌های تبادله‌گر یون متصل به زنجیر.

پیوند میان گروه‌های الکترون‌دهنده-کاتیون، انتقال یون با پرش بین یا درون زنجیرها در الکترولیت پلیمری انجام می‌شود. همچنین، حرکت قطعه پلیمری می‌تواند تحرک کاتیون‌ها را با ایجاد حجم آزاد افزایش دهد. در شکل ۲ نیز نحوه تبادل کاتیون، میان گروه‌های آنیونی متصل به زنجیر در یک یونومر نمایش داده شده است. حرکت سریع یون‌ها در فاز بی‌شکل انجام می‌گیرد. بنابراین، رسانندگی یونی در این فاز به مراتب بیش از فاز بلوری است. از این جهت، به علت بلورینگی زیاد الکترولیت پلیمری جامد برپایه PEO، رسانندگی یونی در دمای محیط کم (در حدود 10^{-8} Scm $^{-1}$) است. با توجه به اینکه الکترولیت‌های پلیمری معمولاً در دمای محیط استفاده می‌شوند، بهبود رسانندگی یونی SPE‌ها در این دما با کاهش بلورینگی برای کاربردهای عملی بسیار مهم است [۴].

الکترولیت پلیمری ژلی

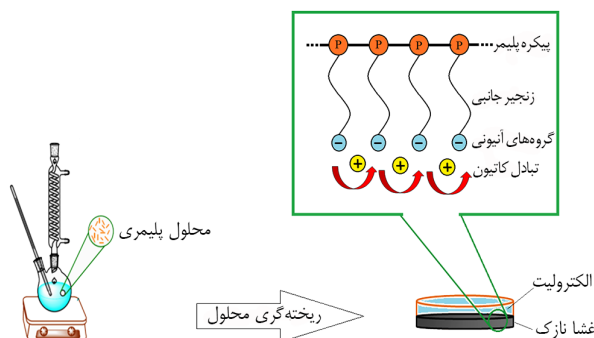
الکترولیت‌های مایع با رسانندگی یونی زیاد در حد 10^{-2} - 10^{-3} Scm $^{-1}$ و تماس عالی با الکترودها هستند. با این حال، مسائل ایمنی مانند نشت حلال و تشکیل دارینه می‌توانند به طور درخور توجهی کاربرد آن‌ها را محدود کند. از سوی دیگر، اگرچه الکترولیت‌های پلیمری جامد مشکلات مزبور را حل می‌کنند، اما رسانندگی یونی کم و عملکرد چرخه‌ای ضعیفی دارند. الکترولیت‌های پلیمری ژلی (GPE)، مزایای الکترولیت‌های پلیمری مایع و جامد را ترکیب می‌کنند و به طور درخور توجهی ایمن‌تر از الکترولیت‌های مایع هستند و رسانندگی یونی بیشتری نسبت به الکترولیت‌های پلیمری جامد هستند. با جذب حلال یا نرم‌کننده در الکترولیت پلیمری، رسانندگی یونی نه تنها از طریق سازوکار پرش یون‌ها و حرکت قطعه زنجیرهای پلیمری اتفاق می‌افتد، بلکه در سازوکار دیگری

(سازوکار انتقالی) با انتقال یون در فاز ژل منبسط‌شده انجام می‌گیرد. بنابراین، مقدار الکترولیت محلول به‌دام‌افزاده در ماتریس پلیمری می‌تواند به طور شایان توجهی بر عملکرد GPE اثر بگذارد و در نتیجه رسانندگی یونی را به 10^{-3} Scm $^{-1}$ در دمای محیط بهبود بخشد. با توجه به ساختار، غشاهای استفاده‌شده در GPE می‌توانند متراکم یا متخلخل باشند. ساختار متخلخل می‌تواند محلول الکترولیت بیشتری را در خود نگه دارد که به افزایش درخور ملاحظه رسانندگی یونی منجر می‌شود.

از مشخصه‌های پلیمرهای به‌کاررفته در GPE می‌توان به آسانی حرکت قطعه‌ها در زنجیر پلیمر، وجود گروه‌های الکترون‌دهنده مناسب برای کمک به حل شدن نمک‌ها و تبادل کاتیون، دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) کم، وزن مولکولی زیاد، بلورینگی کم و پایداری در دمای زیاد را نام برد. از پلیمرهایی که به طور گسترده به‌عنوان چارچوبی برای GPE در نظر گرفته شده‌اند می‌توان به PEO، PMMA، PAN، پلی‌وینیل کلراید (PVC) و PVDF اشاره کرد. همچنین افزون بر ماتریس پلیمری، نرم‌کننده‌ها باید دارای خواص مطلوبی مانند ثابت دی‌الکتریک زیاد، گروه‌های الکترون‌دهنده برای تفکیک بیشتر یون‌ها، پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی زیاد باشند. افزون بر این، آن‌ها می‌توانند باعث افزایش نواحی بی‌شکل در ماتریس پلیمری، افزایش حرکت قطعه‌ها در زنجیر پلیمر و کمک به تفکیک یون‌های نمک و در نتیجه بهبود رسانندگی یونی شوند. به طور کلی، نرم‌کننده‌ها می‌توانند حلال‌های آلی، مواد با وزن مولکولی کم و مایعات یونی (ILS) باشند [۵].

الکترولیت پلیمری کامپوزیتی

افزودن پرکننده‌هایی نظیر LiNbO_3 ، PbTiO_3 ، BaTiO_3 ، SiO_2 ، Al_2O_3 ، TiO_2 ، خاک رس و نانولوله‌های کربنی (CNTs) به ساختارهای الکترولیتی پلیمری و تهیه الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیتی (CPEs) می‌تواند راه‌حل سودمندی برای تولید مواد جدید در حوزه الکترولیت‌ها باشند. ویژگی‌های کلی کامپوزیت‌ها به‌عنوان مواد چندفازی، به ویژگی‌های پرکننده‌ها و ماتریس ترکیب‌شده، خواص فصل مشترک و برهم‌کنش‌های ماتریس-پرکننده نسبت داده می‌شود. از مشکلات مهم در تولید این CPE‌ها، به‌ویژه زمانی که از نانوپرکننده‌ها استفاده می‌شود، تمایل به انبوهش در این پرکننده‌هاست که موجب ایجاد مواد کامپوزیتی ناهمگن می‌شود. افزایش سازگاری میان ماتریس و پرکننده را می‌توان از طریق اصلاح سطح نانوپرکننده‌ها به‌دست‌آورد. وجود پرکننده‌ها، به‌ویژه آن‌هایی که با گروه‌های تبادله‌گر یون اصلاح شده‌اند، خواص



شکل ۳- تهیه غشای الکترولیتی پلیمری متراکم از طریق ریخته‌گری محلول.

میکروسکوپی هیچ منفذی ندارند. در این نوع غشاهای، گرادیان پتانسیل الکتریکی در درجه اول به‌عنوان نیروی محرکه برای انتقال یون‌ها از میان ضخامت غشا عمل می‌کند. غشاهای متراکم معمولاً از طریق روش ریخته‌گری محلول ساخته می‌شوند که در آن پلیمر میزبان در یک حلال خاص حل می‌شود تا محلول همگنی تهیه شود. محلول می‌تواند روی یک شیشه مسطح ریخته شود تا حلال حذف و غشای نازکی از پلیمر میزبان آماده شود. پس از خشک‌شدن، غشاهای به‌دست‌آمده در یک الکترولیت آلی غوطه‌ور می‌شوند تا نمک‌های مدنظر (نظیر نمک‌های لیتیم) را جذب کنند. شکل ۳، طرحواره‌ای از آماده‌سازی یک غشای الکترولیتی پلیمری متراکم را نشان می‌دهد [۹].

تهیه غشاهای متخلخل

غشاهای متخلخل، قابلیت جذب الکترولیت (محلول نمک) بیشتری نسبت به غشاهای متراکم دارند که این مسئله می‌تواند به افزایش رسانندگی یون منجر شود. برای تهیه غشا با ساختار متخلخل، روش‌های مختلفی برای القای جدایش فاز پیشنهاد شده است. این روش‌ها به‌طور عمده براساس تغییر حالت ترمودینامیکی محلول‌های پلیمری استوار هستند. شکل ۴، حالت‌های ترمودینامیکی محلول پلیمری را در نمودار فازی نشان می‌دهد. سازوکارهای جدایش فاز، شامل هسته‌زایی و رشد (NG) یا تجزیه اسپینودال (SD) است. هنگامی که سامانه در ناحیه شبه‌پایدار است، جدایش فاز با سازوکار هسته‌زایی و رشد انجام می‌شود و شکل‌شناسی سلولی (شکل‌شناسی سلول‌بسته، سلول‌باز یا گره‌ای) به‌دست می‌آید. با وجود این، اگر سامانه در ناحیه ناپایدار باشد، جدایش فاز با تجزیه اسپینودال انجام شده که به شکل‌شناسی پیوسته منجر می‌شود [۱۰]. به‌منظور اعمال جدایش فاز برای ایجاد تخلخل در ساختار غشا،

مکانیکی را افزایش می‌دهند. همچنین، اثر فصل مشترک و ترویج تفکیک جفت‌های یونی از طریق جذب روی سطح پرکننده‌ها بر رسانندگی یونی اثرگذار است. افزون بر این گزارش شده است، وجود نانوپرکننده‌ها می‌تواند رسانندگی یونی را با کاهش میزان بلورینگی در ماتریس الکترولیتی پلیمری افزایش دهد [۶].

به‌طور کلی برای تهیه غشاهای CPE، به‌ویژه زمانی که پرکننده در اندازه نانو باشد، ریخته‌گری محلول CPE به‌عنوان روش مناسبی در نظر گرفته می‌شود. در این روش، نانوپرکننده‌ها، زنجیرهای پلیمر ماتریس و نمک در حلال مشترک با هم مخلوط می‌شوند و در نهایت فیلم CPE پس از تبخیر حلال، با ضخامت از پیش‌معین تشکیل می‌شود. با این حال، اختلاط نانوذرات در حالت سل-ژل یا اختلاط مذاب نیز ممکن است برای به‌دست‌آوردن CPEها استفاده شود. John و همکاران [۷]، اثر وجود نانوپرکننده‌های Al_2O_3 را بر تقویت PEO به‌عنوان ماتریس میزبان دوپه‌شده با لیتیم تریفلات ($LiCF_3SO_3$) مطالعه کردند. آن‌ها نتیجه گرفتند، با توجه به مطالعات پراش پرتو ایکس (XRD) و گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)، افزایش رسانندگی CPEهای حاصل به‌دلیل افزایش نواحی بی‌شکل است که انعطاف‌پذیری قطعه‌های زنجیرهای پلیمری و ساختار بی‌نظم الکترولیت را افزایش می‌دهد. اگرچه در بارگذاری کم این نانوپرکننده‌ها، رسانندگی یون ممکن است بهبود یابد، اما در بارگذاری زیاد آن‌ها (بیش از ۱۵٪ wt)، رسانندگی یونی به‌دلیل مسدودشدن مسیرهای رسانش به‌وسیله نانوذرات، کاهش می‌یابد. همچنین نشان داده شده است، اندازه نانوذرات نانوپرکننده یا گروه‌های عاملی موجود در سطح آن می‌تواند بر رسانندگی یونی CPEهای ساخته‌شده اثر بگذارد. در این راستا گزارش شده است، در نانوذرات اصلاح‌شده، مکان‌های اضافی، مسیرهای رسانش مطلوبی را برای انتقال یونی از طریق برهم‌کنش‌های نوع اسید-باز لوویس میان گروه‌های سطحی نانوپرکننده و گونه‌های یونی ایجاد می‌کند [۸].

روش‌های آماده‌سازی غشاهای الکترولیتی پلیمری

غشاهای الکترولیتی پلیمری استفاده‌شده در کاربردهای مختلف، دو شکل کلی متراکم (نامتخلخل) یا متخلخل دارند. در ادامه، روش‌های مختلف ساخت هر یک از آن‌ها معرفی می‌شود.

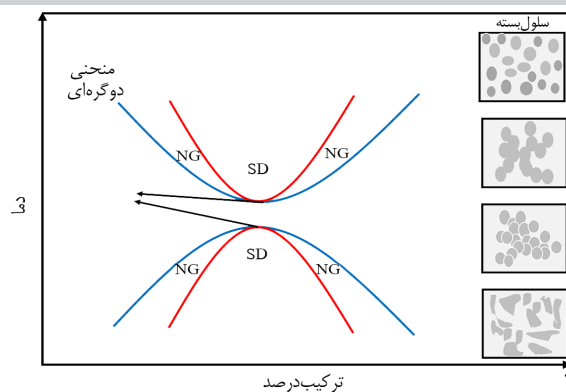
تهیه غشاهای متراکم

به‌طور کلی، غشاهای متراکم غشاهای همگنی هستند که در مقیاس

حلال و ضدحلال و جدایش فاز رخ می‌دهد. درنهایت، ترکیب پلیمر-حلال-ضدحلال از ناحیه تک‌فاز به دوفاز منتقل شده و در نتیجه ساختار متخلخل تشکیل می‌شود. پارامترهایی مانند غلظت محلول پلیمری، نوع حلال و ضدحلال، مواد افزودنی، امتزاج‌پذیری حلال و ضدحلال و غیره می‌توانند بر ساختار متخلخل اثر بگذارند. به‌عنوان مثال، غلظت و گران‌روی کمتر و آب‌دوستی بیشتر محلول پلیمری و امتزاج‌پذیری بیشتر حلال و ضدحلال می‌تواند باعث تبادل سریع‌تر شود که به ساختار متخلخل بازتر با اندازه منافذ بزرگ‌تر و توزیع اندازه گسترده‌تر منجر می‌شود [۱۱].

بسیاری از پژوهشگران از روش جدایش فاز القاشده با ضدحلال برای تهیه الکترولیت‌های پلیمری متخلخل استفاده کرده‌اند. جمال پور و همکاران [۵]، GPE متخلخلی را با استفاده از این روش طراحی کردند. در این مطالعه، PVDF/SiO₂-PMMA، PVDF و wt (PVDF/SiO₂-P(MMA-co-HEMA) ۷۰/۳۰٪ در مخلوطی از دی‌متیل فراماید (DMF) و N-متیل-۲-پیرولیدون (NMP) حل شدند. سپس محلول روی یک بستر شیشه‌ای ریخته و در حمام آب غوطه‌ور شد تا ساختار متخلخل ایجاد شود.

شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، شکل‌شناسی سطح و مقطع غشاهای PVDF/SiO₂-PMMA و PVDF/SiO₂-P(MMA-co-HEMA) را نشان می‌دهد. در این شکل، اثر ترکیب پلیمر بر ساختار متخلخل مشاهده می‌شود. در نمونه‌های

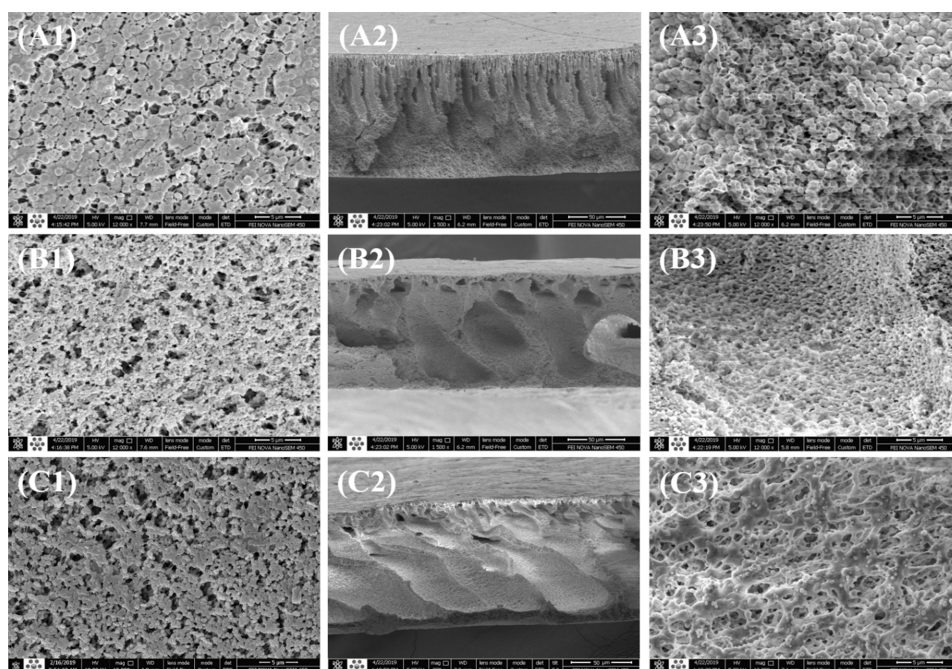


شکل ۴- نمودار فازی و رایج‌ترین شکل‌شناسی‌های غشای ناشی از جدایی فاز محلول‌های پلیمری.

روش‌های متنوعی استفاده شده که در زیر به آن اشاره می‌شود.

جدایش فاز القاشده با ضدحلال

جدایش فاز القاشده با ضدحلال از متداول‌ترین روش‌ها برای تهیه غشاهای متخلخل است که در آن از ترکیب سه‌تایی شامل پلیمر، حلال و ضدحلال استفاده شده که هرچند گاهی شامل مواد افزودنی نیز می‌شود. این فرایند با تهیه نوعی محلول همگن از پلیمر و حلال آغاز می‌شود. سپس محلول روی یک بستر ریخته می‌شود تا لایه نازکی با ضخامت مدنظر تشکیل شود. پس از آن، سامانه در محیط انعقاد شامل ضدحلال غوطه‌ور می‌شود. در این مرحله، تبادل



شکل ۵- تصاویر SEM از سطح شکست غشاهای: (الف تا پ) PVDF، (ت تا ج) PVDF/SiO₂-PMMA و (چ تا خ) PVDF/SiO₂-P(MMA-co-HEMA). بزرگ‌نمایی در ستون اول و سوم ۵ μm و در ستون دوم ۵۰ μm است [۵].

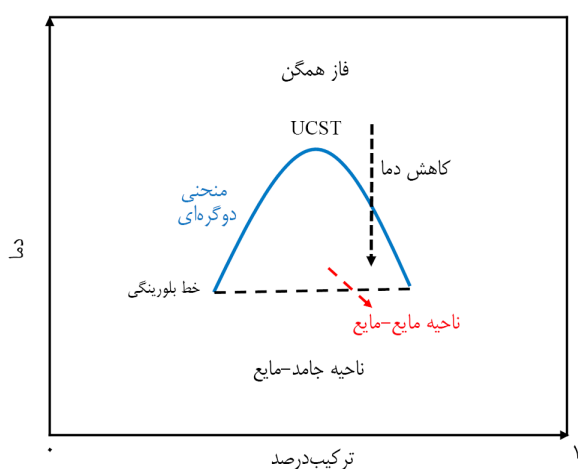
جدول ۱- تخلخل، جذب الکترولیت و رسانندگی یونی GPE های PVDF/SiO₂-g-PMMA، PVDF/SiO₂-g-P(MMA-co-HEMA) و PVDF/SiO₂-g-P(MMA-co-HEMA) [۵].

ژل الکترولیت پلیمری	تخلخل (%)	جذب الکترولیت (%)	رسانندگی یونی (mS.cm ⁻¹)
PVDF	۵۳	۴۹۰	۱/۱۷
PVDF/SiO ₂ -g-PMMA	۷۰	۵۶۰	۲/۰۴
PVDF/SiO ₂ -g-P(MMA-co-HEMA)	۸۱	۶۹۰	۲/۶۳

PVDF/PMMA-رقیق‌کننده می‌تواند با افزایش مقادیر PMMA باعث تغییر جدایش فاز مایع-مایع به جامد-مایع شود. این مسئله به تغییر ساختار غشا از ساختار سلولی به ساختار شبکه‌ای منجر می‌شود. تغییر ساختار می‌تواند رسانندگی یونی را افزایش دهد.

جدایش فاز القاشده با بخار

روش جدایش فاز القاشده با بخار تقریباً شبیه فرایند جدایش فاز القاشده با ضدحلال است که دارای یک سامانه سه‌جزئی بوده و شامل پلیمر/حلال/ضدحلال است. در این روش، ضدحلال (معمولاً بخار آب) از فاز بخار به محلول پلیمری نفوذ می‌کند. عموماً پس از قرارگرفتن در معرض بخار ضدحلال، فرایند غوطه‌وری نهایی در حمام انعقادی برای آماده‌سازی ساختار متخلخل مورد نیاز است. ساختارهای معمول در روش جدایش فاز القاشده با بخار ساختارهای سلولی متقارن، سلولی نامتقارن، مدولار متقارن و ساختارهای متقارن پیوسته هستند. این ساختارهای مختلف را می‌توان با کنترل عواملی مانند غلظت پلیمر، ترکیب درصد حلال و ضدحلال، رطوبت نسبی بخار، زمان قرارگیری و دمای بخار به‌دست آورد [۱۴، ۱۵].



شکل ۶- نمودار فازی ترکیب درصد-دما با جدایش فاز مایع-مایع و مایع-جامد.

PVDF/SiO₂-P(MMA-co-HEMA) و PVDF/SiO₂-PMMA (شکل ۵ ح و ح)، نفوذ ضدحلال در کل عرض غشا انجام می‌شود. این را می‌توان به وجود ۳۰ wt % مواد هیبریدی آلی-معدنی با PVDF (۷۰/۳۰ wt %) نسبت داد که بلورینگی غشاها را کاهش می‌دهد و به تبادل حلال در فرایند وارونگی فاز کمک کرد. میزان تخلخل، جذب محلول و رسانندگی این نمونه‌ها در جدول ۱ آمده است. رسانندگی زیاد نمونه‌های هیبریدی می‌تواند به دلیل تخلخل و جذب محلول زیاد باشد.

جدایش فاز القاشده با گرما

این روش بیشتر برای تهیه ساختارهای متخلخل از گرمانرم‌های نیمه‌بلوری با حل‌پذیری ضعیف در حلال‌های مختلف در دمای محیط استفاده می‌شود. فرایند جدایش فاز القاشده با گرما شامل یک پلیمر، یک رقیق‌کننده و معمولاً یک حلال استخراج‌کننده است. این فرایند، جدایش فاز را با اختلاط مایع-مایع یا مایع-جامد القا می‌کند. برای دستیابی به محلول همگن، پلیمر در یک رقیق‌کننده در دمای زیاد، بیش از دمای بحرانی بالایی انحلال (UCST) حل می‌شود. سپس با سرعت معین تا زیر UCST سرد می‌شود تا جدایش فاز انجام شود (شکل ۶). رقیق‌کننده برای تهیه غشای متخلخل استخراج می‌شود. در اختلاط مایع-مایع ساختار سلولی و در اختلاط جامد-مایع ساختار کروی تشکیل می‌شود. شایان ذکر است در اختلاط جامد-مایع فرایند استخراج ضروری نیست [۱۲، ۱۳]. Cui و همکاران [۱۳]، از روش جدایش فاز القاشده با گرما برای ساخت یک غشای متخلخل برپایه PVDF/PMMA برای باتری لیتیومی استفاده کردند. آن‌ها محلول همگنی از PVDF، PMMA و رقیق‌کننده (نوعی استر) را با هم‌زدن مداوم به مدت ۲ h در اتمسفر نیتروژن تهیه کردند. سپس، محلول در نیتروژن مایع تبدیل به جامد شد. نمونه‌های به‌دست‌آمده در قالب فشرده شدند تا لایه نازکی تشکیل شود. فیلم‌ها در اتانول غوطه‌ور شده تا رقیق‌کننده طی ۲۴ h در دمای محیط حذف شدند. در نهایت، غشاهای متخلخل به مدت ۱۲ h در خلأ خشک شدند. مشخص شد، جدایش فاز سامانه

الکتروریسی

الکتروریسی فرایندی ساده، کنترل پذیر و کارآمد است که می تواند به سرعت غشاهای پلیمری متخلخل را تهیه کند. الیاف الکتروریسی شده دارای قطری در مقیاس میکرون تا نانو هستند که از ریسندگی محلول یا مذاب با اعمال میدان الکتریکی تولید می شوند. غشاهای به دست آمده از خواص عالی مانند تخلخل زیاد، ساختار یکنواخت، چگالی کم، ساختارهای منفذ باز کاملاً بهم پیوسته، نسبت سطح به حجم زیاد و غیره برخوردارند که آنها را برای استفاده در الکترولیت های پلیمری مناسب می کند. گفتنی است در فرایند الکتروریسی، پارامترهای مختلفی ممکن است بر الیاف آماده شده اثر بگذارد. نوع حلال (در الکتروریسی محلول)، گرانروی محلول، کشش و رسانندگی سطحی، غلظت پلیمر، سرعت تغذیه-جریان، رطوبت، ولتاژ اعمالی، شکل جمع کننده و فاصله سوزن تا جمع کننده از جمله این عوامل هستند [۱۶].

سازوکارهای انتقال یون در الکترولیت های پلیمری

به طور کلی، انتقال یون به صورت های زیر انجام می شود [۱۷]:
- انتقال یون از طریق الکترولیت جذب شده در ساختار GPE ها یا CPE ها.

- انتقال یون از طریق برقراری کمپلکس های پلیمر-نمک در سامانه های بدون حلال که در آنها حرکت قطعات زنجیرهای پلیمری در ماتریس در انتقال یون، به ویژه در دماهای بیش از دمای انتقال شیشه ای نقش دارد.

- انتقال یون از طریق پرش میان گروه های تبادلگر یون در ساختار زنجیر.

الکترولیت های پلیمری عموماً از فازهای بلوری و بی شکل تشکیل شده اند که فاز بی شکل نقش مهمی در رسانندگی یونی ایفا می کند. کاتیون ها در برهم کنش با گروه های عاملی زنجیرهای پلیمری میزبان می توانند در طول زنجیر حرکت کنند. زنجیرهای موجود در ساختار الکترولیت پلیمری به عنوان مسیرهایی برای پدیده انتقال یون در نظر گرفته می شوند. به عبارت دیگر با وارد شدن نمک به پلیمر میزبان، یون های سازنده از هم تفکیک شده و کاتیون ها به مواضع باز لوویس روی پلیمر متصل می شوند. در این راستا، رسانندگی یونی در دمای بیش از T_g رخ می دهد، جایی که قطعه های پلیمری می توانند آزادانه تر حرکت کنند. از دیدگاه دیگر، حجم آزاد درون میزبان پلیمری نیز می تواند مسیرهایی را برای حرکت یون ها از طریق محیط الکترولیت جذب شده فراهم کند.

به طور کلی می توان گفت، رسانندگی یونی کل می تواند افزون بر

سازوکار پرش، تحت تأثیر نفوذ محلول الکترولیت جذب شده در ساختار الکترولیتی پلیمری نیز قرار گیرد. دما نیز نقش مؤثری بر میزان رسانندگی یونی اندازه گیری شده دارد. وابستگی رسانندگی یونی و دما را می توان از طریق مدل های آرنیوس تفسیر کرد. معادله (۱)، مدل آرنیوس را برای رابطه بین رسانندگی یونی ($\sigma(T)$) و دما (T) تعریف می کند [۱۸]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (1)$$

که در آن، σ_0 ضریب پیش نمایی، E_a انرژی فعال سازی و K ثابت بولتزمن هستند.

رویکردهایی برای بهبود عملکرد الکترولیت های پلیمری

رویکردهای مختلفی برای بهبود خواص مکانیکی و الکتروشیمیایی الکترولیت های پلیمری در کاربردهای عملی پیشنهاد شده است. در این بخش، روش هایی از قبیل آمیخته سازی، کوپلیمر کردن، شبکه ای کردن و افزودن پرکننده های معدنی معرفی می شود.

آمیخته های پلیمری

همان گونه که پیش تر گفته شد، به طور کلی رسانندگی یونی به وسیله فاز بی شکل ماتریس پلیمری کنترل می شود که ارتباط مستقیمی با حرکت زنجیرهای پلیمری و انعطاف پذیری آنها دارد. این مسئله به طور معمول با انتخاب یک پلیمر با دمای انتقال شیشه ای نسبتاً کم به دست می آید. به منظور کاهش بلورینگی و ایجاد حجم آزاد بیشتر در یک الکترولیت پلیمری، به ویژه برای کاربرد در دمای محیط و در نتیجه افزایش تحرک یونی، ایجاد درجه خاصی از بی نظمی در ساختار غشای الکترولیتی پلیمری ضروری است. این بدین دلیل است که نواحی بلوری در پلیمرهای نیمه بلوری اجازه حرکت آزادانه را به یون ها نمی دهند. با تهیه آمیخته هایی از پلیمرهای مختلف می توان بدین هدف دست یافت.

Rajendran و همکاران [۱۹]، غشاهای الکترولیت پلیمری را شامل آمیخته پلی (اتیل متاکریلات)-پلی (وینیل کلرید) (PEMA/PVC) به عنوان ماتریس، پروپیلن کربنات (PC) به عنوان نرم کننده و LiClO_4 به عنوان نمک افزوده مطالعه کردند. نتایج طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوری (FTIR) نشان داد، نوارهای مشخصه در آمیخته به اعداد موجی بیشتر منتقل می شوند که می تواند ناشی از برهم کنش های میان اجزای آمیخته باشد. الگوهای XRD نشان می دهد، در آمیخته پلیمری، پیک های خالص PEMA و PVC به صورت پیک پهنی با

یونی زیاد، عملکرد چرخه‌ای عالی و مقاومت خوب در برابر رشد دارینه لیتیم در باتری‌های لیتیم منجر شود. مطالعات متعددی درباره استفاده از ساختارهای شبکه‌ای شده به‌طور شیمیایی یا فیزیکی در الکترولیت‌های پلیمری انجام شده است.

Lehman و همکاران [۲۱]، نوعی الکترولیت پلیمری شبکه‌ای متشکل از پلی (اتیلن ایمین) شاخه‌دار (PEI) و PEO را طراحی کردند. مشاهده شد، اتصال عرضی به‌طور چشمگیری به بهبود خواص مکانیکی و کاهش بلورینگی PEO کمک می‌کند. افزون بر این، گروه‌های عاملی آمین در سامانه شبکه‌ای PEI-PEO می‌تواند به‌عنوان باز لوویس عمل کنند که به ایجاد پیوند هیدروژنی منجر می‌شود. بنابراین، حل شدن نمک لیتیم آسان‌تر می‌شود و رسانندگی یونی بهبود می‌یابد. در نتیجه، الکترولیت PEI-PEO شبکه‌ای شده خواص مکانیکی مطلوب و رسانندگی یونی فوق‌العاده $1.7 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ در دمای 30°C و $1.2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ در دمای 80°C با $20\% \text{ wt}$ تترامیلین گلیکول دی‌متیل اتر را به‌عنوان یک نرم‌کننده نشان می‌دهد.

نانوکامپوزیت‌ها

همان‌گونه که پیش از این اشاره شد، حوزه CPE ها در حال گسترش است. در صورتی که پرکننده‌های افزوده شده به ساختار الکترولیتی پلیمری در مقیاس نانو باشند، کمک شایانی به بهبود خواص الکترولیت پلیمری تهیه شده می‌کنند. افزون بر پدیده بلورینگی در ساختار، ثابت دی‌الکتریک کم پلیمرهای میزبان ممکن است به رسانندگی یونی ضعیف منجر شود. در این راستا، افزودن پرکننده‌های غیرآلی با ثابت دی‌الکتریک زیاد، می‌تواند ضمن کاهش میزان بلورینگی به الکترولیت‌های پلیمری برای افزایش تفکیک نمک نیز کمک کند. باید در نظر گرفت، کسر حجمی، اندازه و شکل نانوپرکننده‌ها می‌تواند بر عملکرد الکتریکی الکترولیت‌های پلیمری نانوکامپوزیتی اثر بگذارد. همچنین، گروه‌های شیمیایی موجود بر سطح نانوپرکننده‌ها می‌تواند در مرز مشترک پلیمر-پرکننده به‌عنوان گروه‌های تبادله‌گر یون، به افزایش میزان رسانندگی یون کمک کنند.

کاربردهای الکترولیت‌های پلیمری

باتری‌ها

غشاهای الکترولیتی پلیمری در باتری‌ها، به‌ویژه باتری‌های لیتیمی به‌عنوان جداکننده و الکترولیت کاربرد ویژه‌ای دارند. استفاده از الکترولیت‌های پلیمری در مقایسه با الکترولیت‌های مایع به‌کاررفته در باتری‌های لیتیمی، مزایایی را در باتری‌ها ایجاد می‌کند که

شدت کمتر ظاهر می‌شوند که نشانگر کاهش میزان بلورینگی در ماتریس پلیمری است. حداکثر رسانندگی ($3/454 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$) در دمای محیط با پایداری مکانیکی خوب برای ساختار $(5\% \text{ wt}) \text{ PVC} - (20\% \text{ wt}) \text{ PEMA} - (67\% \text{ wt}) \text{ LiClO}_4$ مشاهده شده است. در میان ترکیبات مختلف مطالعه شده، رسانندگی بیشتر در این ترکیب را می‌توان به حجم درخور توجه نواحی بی‌شکل آن نسبت داد.

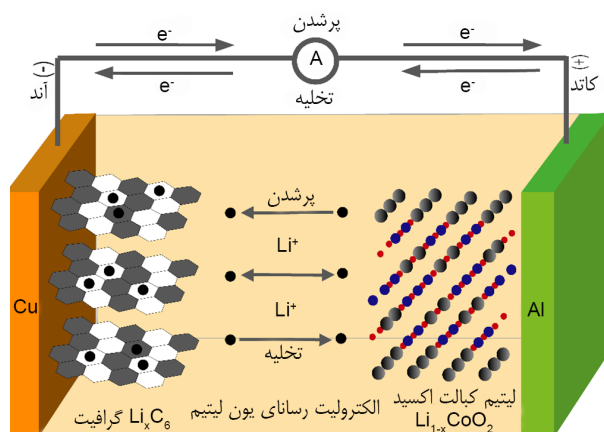
کوپلیمرها

کوپلیمرشدن، روش امیدبخشی برای بهبود عملکرد الکترولیت‌های پلیمری است. کوپلیمرهای تهیه شده از حداقل دو نوع مونومر مختلف در مقایسه با هوموپلیمرها ویژگی‌های برتری نشان می‌دهند که می‌تواند به آثار هم‌افزایی در ساختار آن‌ها نسبت داده شود. از این رو، بسیاری از پژوهشگران بر طراحی و تولید الکترولیت‌های پلیمری به روش کوپلیمرشدن متمرکز شده‌اند. به‌طور مثال، کوپلیمرهای برپایه وینیلیدین فلئورید (VDF)، مانند پلی (وینیلیدین فلئورید-تری فلئورواتیلن) (P(VDF-TrFE))، پلی (وینیلیدین فلئورید-هگزافلئوروپروپیلن) (P(VDF-HF)) و پلی (وینیلیدین فلئورید-کلروتتری فلئورواتیلن) (PVDF-CTFE) را بررسی کردند. در این کوپلیمرها با افزودن کومونومرها به دسته‌های VDF، ضمن برخورداری از واحدهای تکرار شونده دارای گروه فلئور (گروه تبادله‌گر یون) در ساختار زنجیر، درجه بلورینگی نیز کاهش می‌یابد که به افزایش رسانندگی یونی منجر می‌شود.

Liu و همکاران [۲۰]، GPE ها را با استفاده از کوپلیمرهای پلی (آکریلونیتریل-کو-متیل متاکریلات) (P(AN-co-MMA)) با نسبت‌های مولی مختلف مونومرها طراحی کردند. به‌منظور بهبود خواص مکانیکی GPE، کوپلیمر با پلی اتیلن پشته‌بانی می‌شود. AN به پایداری شیمیایی و تشکیل منافذ بزرگ‌تر کمک می‌کند و MMA میل ترکیبی زیادی با الکترولیت‌های مایع قطبی ایجاد می‌کند. نتایج، جذب زیاد الکترولیت مایع ($150\% \text{ wt}$) و رسانندگی یونی $2/06 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ را در دمای محیط برای GPE با نسبت مولی AN به MMA برابر با ۴ به ۱ نشان داد.

الکترولیت‌های پلیمری شبکه‌ای شده

استفاده از زنجیرهای پلیمری شبکه‌ای شده، روش مطلوبی برای بهبود خواص مکانیکی، گرمایی و الکتروشیمیایی الکترولیت پلیمری است. شبکه‌ای کردن می‌تواند بلورینگی الکترولیت‌های پلیمری نیمه‌بلوری مانند PEO را کاهش دهد و به رسانندگی



شکل ۷- حرکت Li^+ در میان غشای الکترولیتی پلیمری و وارد کردن-استخراج Li^+ به الکترودها در باتری لیتیومی ثانویه.

استفاده می‌شود. رسانندگی پروتون زیاد، پایداری شیمیایی خوب، دوام زیاد و همچنین خواص گرمایی و مکانیکی خوبی را نشان می‌دهد. با این حال، بخش‌های زیادی از پژوهش‌ها به بازساخت جایگزین‌هایی برای نفیون اختصاص داده شده است. این مسئله به دلیل کمبود آب نفیون در دمای زیاد که مقادیر رسانش پروتون را کاهش می‌دهد و هزینه‌بری و نفوذپذیری سوخت درخور توجه مانند متانول که موجب کاهش عملکرد کلی پیل می‌شود.

الکترولیت پلیمری مناسب باید رسانندگی یونی (پروتون) زیاد، خواص مکانیکی خوب، پایداری شیمیایی، اکسایشی و آب‌کافتی شایان توجه، رسانندگی الکتریکی کم و قابلیت استفاده در الکترودهای غشایی را داشته باشد. در این راستا، چند پلیمر رسانای پروتون به‌عنوان جایگزین نفیون معرفی شده است. این پلیمرهای جدید افزون بر اینکه سد مناسبی برای سوخت هستند، باید دارای مقادیر رسانندگی پروتون قابل‌قبولی نیز باشند. ارائه مواد مقرون به صرفه به‌عنوان غشاهای پیل سوختی، چالشی بزرگ است. در این راستا، پلیمرهای آروماتیک سولفون‌دار شده و حتی پلیمرهای طبیعی مانند کیتوسان تا به امروز مطالعه شده‌اند [۲۳-۲۵].

صنایع کلرآلکالی

صنایع کلرآلکالی به صنایعی گفته می‌شود که کلر و هیدروکسید سدیم تولید می‌کنند. همچنین، اصطلاح صنعت کلرآلکالی شامل تولید کلر با پتاسیم یا هیدروکسید لیتیم است. هیدروکسید سدیم معمولاً به‌عنوان سود سوزآور یا کاستیک سودا شناخته می‌شود. صنایع تولیدی پلی‌وینیل کلرید و تیتانیم دی‌اکسید (TiO_2) بزرگ‌ترین مصرف‌کننده کلر هستند. درواقع، در فرایند کلرآلکالی

شامل ایمنی، انعطاف‌پذیری، واکنش‌پذیری کمتر با مواد الکتروده و غیره می‌شود. با پیشرفت در کاربرد باتری‌های لیتیومی، افزایش تقاضا به‌همراه ایمنی کم و نشت مایع در الکترولیت‌های مایع به جایگزینی الکترولیت‌های پلیمری در آینده نزدیک منجر می‌شود. کاربرد الکترولیت‌های پلیمری شامل باتری‌های لیتیومی با ولتاژ زیاد، باتری‌های لیتیومی انعطاف‌پذیر، باتری‌های فلز لیتیم، باتری‌های لیتیم-گوگرد (Li-S)، باتری‌های لیتیم-اکسیژن (Li-O) و باتری‌های لیتیومی هوشمند است. نقش اصلی چنین غشاهایی افزون بر جداسازی هر دو بخش آند و کاتد، کمک به هدایت هر چه بیشتر کاتیون لیتیم از میان ساختار غشاست.

انواع مختلف الکترولیت‌های پلیمری شامل الکترولیت‌های پلیمری جامد، الکترولیت‌های پلیمری ژلی و الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیتی در باتری‌ها کاربرد دارند. با توجه به الزامات اولیه پیش‌گفته در بین الکترولیت‌های پلیمری جامد مختلف، PEO و مشتقات آن کاندید بالقوه عمل می‌کنند که ناشی از انعطاف‌پذیری کافی، دمای انتقال شیشه‌ای کم (T_g)، پایداری الکتروشیمیایی زیاد و حل‌پذیری با نمک‌های لیتیم است. حرکت یون لیتیم در پلیمر به تعداد کاتیون آزاد و غلظت نمک لیتیم بستگی دارد. اندازه بزرگ‌تر آنیون‌ها باعث تجزیه یونی و غلظت نمک بیشتر می‌شود و تعداد بیشتری از یون‌ها را تولید می‌کند. در الکترولیت‌های پلیمری ژلی نیز وجود محلول الکترولیت و در الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیتی وجود نانوذرات می‌تواند عملکرد الکتروشیمیایی غشا را به‌طور شایان توجهی بهبود دهد. شکل ۷، نمایی از عبور Li^+ از میان غشای الکترولیتی پلیمری در ساختار یک باتری لیتیومی را نشان می‌دهد [۲۲].

پیل‌های سوختی

در سال‌های اخیر، پیل‌های سوختی به‌عنوان منابع تولید انرژی تجدیدپذیر با هدف کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از مصرف بی‌رویه سوخت‌های فسیلی توسعه یافته‌اند. پیل سوختی غشایی الکترولیت پلیمری (PEMFC)، به‌دلیل راه‌اندازی سریع، سهولت حمل‌ونقل، طراحی ساده با وزن نسبتاً کم، بازده تبدیل انرژی زیاد و طول عمر طولانی برای استفاده از منابع انرژی در دستگاه‌های مختلف قابل‌حمل یا ثابت مناسب هستند. غشاهای پلی‌الکترولیت که بستری را برای انتقال پروتون میان آند و کاتد فراهم می‌کنند، هسته چنین پیکربندی‌هایی در نظر گرفته می‌شوند. نفیون به‌عنوان یک الکترولیت پلیمری تجاری برپایه پرفلئوروسولفونیک اسید است که اغلب در کاربرد پیل سوختی

غشاهای الکترولیتی پلیمری در حسگرها و عملگرها، انواع محرک‌ها برای کاربردهای پزشکی و سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ گزارش شده است.

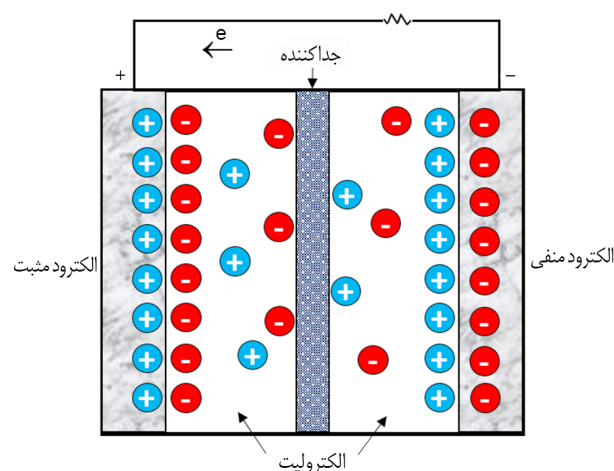
نتیجه‌گیری

امروزه الکترولیت‌ها، به‌ویژه در وسایل تولید یا ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی کاربرد گسترده‌ای دارند. الکترولیت‌های مایع دارای رسانندگی یونی زیادی هستند، اما با برخی مسائل ایمنی مانند نشت محلول، تشکیل دارینه و غیره مواجه هستند. الکترولیت‌های پلیمری مشکلات الکترولیت‌های مایع و سرامیکی را حل می‌کنند و رسانندگی یونی مطلوب، ایمنی عالی و انعطاف‌پذیری زیادی را نشان می‌دهند. بنابراین، توسعه الکترولیت‌های پلیمری ضروری است که هم به‌عنوان الکترولیت و هم به‌عنوان جداکننده برای دستگاه‌های ذخیره انرژی عمل کنند. رسانندگی یونی مطلوب و ایمنی زیاد الکترولیت‌های پلیمری هم از نظر فکری چالش‌برانگیز و هم از نظر فناوری جذاب هستند. در الکترولیت‌های پلیمری، پلیمرهای میزبان دارای گروه‌های الکترون‌دهنده هستند و می‌توانند نمک‌ها را تفکیک کنند و با کاتیون‌ها کمپلکس تشکیل دهند. این الکترولیت‌ها مزایای زیادی را از جمله رسانندگی یونی زیاد، چگالی انرژی زیاد، پایداری ساختاری، انعطاف‌پذیری خوب، پایداری گسترده الکتروشیمیایی، سهولت تشکیل و سبکی وزن ایجاد می‌کنند. الکترولیت‌های پلیمری در دستگاه‌های الکتروشیمیایی مختلف مانند باتری‌ها، پیل‌های سوختی، ابرخازن‌ها، حسگرها، صنایع کلرآلکالی، دستگاه‌های الکتروورنگی، سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ و غیره استفاده می‌شوند. امروزه پلیمرهای مختلفی برای تهیه الکترولیت‌های پلیمری معرفی شده‌اند که در ساختار آن‌ها گروه‌هایی با قابلیت تبادل یون وجود دارد. از این پلیمرها می‌توان به PMMA، PVDF، PEO، PAN، PVC، PVA، TPU و چند پلیمر طبیعی مانند کیتوسان، نشاسته، سلولوز و مشتقات آن اشاره کرد. این پلیمرها در ساختار انواع الکترولیت‌های پلیمری شامل الکترولیت پلیمری جامد، ژلی و کامپوزیتی به‌کارگرفته می‌شوند. گفتنی است، چالش اصلی استفاده از الکترولیت‌های پلیمری برای کاربردهای عملی آن‌ها در دستگاه‌های مختلف الکتروشیمیایی، افزایش رسانندگی یونی آن‌ها در دمای محیط است. زیرا استفاده از الکترولیت‌های پلیمری در این دماها اجتناب‌ناپذیر است. بنابراین، تلاش‌هایی برای توسعه

با تحت تأثیر قراردادن جریان الکتریکی از طریق محلول نمک کلرید سدیم، هیدروکسید سدیم و کلر تولید می‌شوند. سه فرایند متمایز کلرآلکالی در حال استفاده سلول‌های جیوه، دیافراگمی و غشایی وجود دارد. برخی از سلول‌ها ممکن است جداکننده‌ای مانند دیافراگم یا غشا داشته باشند تا تولیدات آند و کاتد را جدا نگه دارند. غشاهای الکترولیتی پلیمری می‌تواند به‌عنوان غشاهای مناسب در این سامانه‌ها به‌کارگرفته شود. در حال حاضر، غشاهای نفیون ساخت شرکت Du Pont و فلمیون ساخت شرکت Asahi Glass در صنعت استفاده می‌شوند [۲۶].

ابرخازن‌ها

ابرخازن‌ها، خازن‌های الکتروشیمیایی جالبی هستند که به‌طور بالقوه می‌توانند جایگزین باتری‌های ثانویه یا قابل‌پرشدن مجدد باشند. آن‌ها دارای زمان پرشدن سریع، طول عمر چرخه‌ای طولانی، چرخه‌پذیری درخور توجه و چگالی انرژی عالی هستند. ابرخازن‌ها می‌توانند ظرفیت خازنی بیشتری نسبت به خازن‌های معمولی و چگالی توان بیشتر در مقایسه با باتری‌ها ایجاد کنند. بنابراین، می‌توان از آن‌ها در کاربردهای مختلف مانند تجهیزات پزشکی و نظامی، ژنراتورها، دوربین‌ها و غیره استفاده کرد. به‌طور کلی، سلول ابرخازن‌ها به‌وسیله دو الکتروود، یک جداکننده نفوذپذیر یونی و یک الکترولیت تشکیل می‌شود که به‌صورت یونی هر دو الکتروود را به هم متصل می‌کند (شکل ۸). سازوکار ذخیره انرژی در ابرخازن‌ها براساس جداسازی بارها در سطح مشترک یک الکتروود جامد و یک الکترولیت و تشکیل لایه‌های دوگانه الکتریکی و/یا واکنش‌های اکسایش-کاهش فارادی سریع در سطح مشترک است [۲۷]. افزون بر کاربردهایی که به آن‌ها اشاره شد، کاربردهایی از



شکل ۸- ساختار یک سلول ابرخازن.

شبکه‌ای کردن، افزودن پرکننده‌های معدنی و ایجاد تخلخل در ساختار الکترولیتی پلیمری اشاره کرد.

الکترولیت‌های پلیمری با عملکرد مطلوب در دماهای کم انجام گرفته است. از آن جمله می‌توان به آمیخته‌سازی، کوپلیمر کردن،

مراجع

- Cheng X., Pan J., Zhao Y., Liao M., and Peng H., Gel Polymer Electrolytes for Electrochemical Energy Storage, *Adv. Funct. Mater.*, **8**, 1-16, 2017.
- Winie T., Arof A.K., and Thomas S., *Polymer Electrolytes: Characterization Techniques and Energy Applications*, John Wiley and Sons, 80-90, 2019.
- Fang J., Qiao J., Wilkinson D.P., and Zhang J., *Electrochemical Polymer Electrolyte Membranes*, CRC, 39-42, 2015.
- Arya A. and Sharma A., Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries: A Critical Study, *Ionics*, **23**, 497-540, 2017.
- Jamalpour S., Ghahramani M., Ghaffarian S.R., and 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**, 1-12, 2020.
- Jamalpour S., Ghahramani M., Ghaffarian S.R. and Javanbakht M., Improved Performance of Lithium Ion Battery by the Incorporation of Novel Synthesized Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticles SiO₂-Poly(methyl methacrylate-co-ureidopyrimidinone) in Gel Polymer Electrolyte Based on Poly(vinylidene fluoride), *Polymer*, **228**, 1-10, 2021.
- Johan M.R., Shy O.H., Ibrahim S., Yassin S.M., and Hui T.Y., Effects of Al₂O₃ Nanofiller and EC Plasticizer on the Ionic Conductivity Enhancement of Solid PEO-LiCF₃SO₃ Solid Polymer Electrolyte, *Solid State Ion.*, **196**, 41-47, 2011.
- Hoang Huy V.P., So S., and Hur J., Inorganic Fillers in Composite Gel Polymer Electrolytes for High-Performance Lithium and Non-lithium Polymer Batteries, *J. Nanomater.*, **11**, 614, 2021.
- Tohidian M., Ghaffarian S.R., Nouri M., Jaafarnia, E., and Haghighi A.H., Polyelectrolyte Nanocomposite Membranes Using Imidazole-Functionalized Nanosilica for Fuel Cell Applications, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **54**, 17-31, 2015.
- Lu W., Yuan Z., Zhao Y., Zhang H., Zhang H., and Li X., Porous Membranes in Secondary Battery Technologies, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 2199-2236, 2017.
- Tan X. and Rodrigue D., A Review on Porous Polymeric Membrane Preparation. Part I: Production Techniques with Polysulfone and Poly(vinylidene fluoride), *Polymers*, **11**, 1160, 2019.
- Zeinali R., Del Valle L.J., Torras J., and Puiggali J., Recent Progress on Biodegradable Tissue Engineering Scaffolds Prepared by Thermally-Induced Phase Separation (Tips), *Int. J. Mol. Sci.*, **22**, 3504, 2021.
- Cui Z.Y., Xu Y.Y., Zhu L.P., Wang J.Y., Xi Z.Y., and Zhu B.K., Preparation of PVDF/PEO-PPO-PEO Blend Microporous Membranes for Lithium Ion Batteries Via Thermally Induced Phase Separation Process, *J. Membr. Sci.*, **325**, 957-963, 2008.
- Ismail N., Venault A., Mikkola J.P., Bouyer D., Drioli E., and Kiadeh N.T., Investigating the Potential of Membranes Formed by the Vapor Induced Phase Separation Process, *J. Membr. Sci.*, **597**, 117601, 2020.
- Chen Y., Li Z., Liu X., Zeng D., Zhang Y., Sun Y. et al., Construction of Interconnected Micropores in Poly(arylene ether) Based Single Ion Conducting Blend Polymer Membranes Via Vapor-Induced Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, **544**, 47-57, 2017.
- Gan H., Li S., Zhang Y., Wang J., and Xue Z., Electrospun Composite Polymer Electrolyte Membrane Enabled with Silica-Coated Silver Nanowires, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **45**, 4639-4646, 2021.
- Elwan H.A., Mamlouk M., and Scott K., A Review of Proton Exchange Membranes Based on Protic Ionic Liquid/Polymer Blends for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *J. Power Sources*, **484**, 229197, 2021.
- Nasirinezhad M., Ghaffarian S.R., and Tohidian M., Eco-Friendly Polyelectrolyte Nanocomposite Membranes Based on Chitosan and Sulfonated Chitin Nanowhiskers for Fuel Cell Applications, *Iran. Polym. J.*, **30**, 355-67, 2021.
- Rajendran S., Prabhu M.R., and Rani M.U., Characterization of PVC/PEMA Based Polymer Blend Electrolytes, *Int. J. Electrochem.*, **3**, 282-290, 2008.
- Liu B., Huang Y., Zhao L., Huang Y., Song A., Lin Y. et al., A Novel Non-woven Fabric Supported Gel Polymer Electrolyte Based on Poly(methylmethacrylate-polyhedral oligomeric silsesquioxane) by Phase Inversion Method for Lithium Ion Batteries, *J. Membr. Sci.*, **564**, 62-72, 2018.
- Lehmann M.L., Yang G., Nanda J., and Saito T., Well-Designed Crosslinked Polymer Electrolyte Enables High Ionic Conductivity and Enhanced Salt Solvation, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 70539, 2020.
- Li C., Huang Y., Feng X., Zhang Z., Gao H., and Huang J., Silica-Assisted Cross-Linked Polymer Electrolyte Membrane with High Electrochemical Stability for Lithium-Ion Batteries,

- J. Colloid Interface Sci.*, **594**, 1-8, 2021.
23. Tohidian M. and Ghaffarian S.R., Polyelectrolyte Nanocomposite Membranes Based on Chitosan and Surface Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes for Use in Fuel Cell Applications, *J. Macromol. Sci.*, **58**, 778-91, 2021.
 24. Nasirinezhad M., Ghaffarian S.R., and Tohidian M., Nanocomposite Membranes Based on Imidazole-Functionalized Chitin Nanowhiskers for Direct Methanol Fuel Cell Applications, *J. Macromol. Sci.*, **60**, 663-685, 2021.
 25. Tohidian M. and Ghaffarian S.R., Surface Modified Multi-walled Carbon Nanotubes and Nafion Nanocomposite Membranes for Use in Fuel Cell Applications, *Polym. Adv. Technol.*, **29**, 1219-1226, 2018.
 26. Taghavi S., Mohammadi F., and Barzin J., Ionic Polymer-Metal Composites (IPMC) from Recycled Flemion Membrane Used in Chlor-Alkali Industry, *Sci. Iran.*, **23**, 1117-1127, 2016.
 27. Alipoori S., Mazinani S., Aboutalebi S.H., and Sharif F., Review of PVA-Based Gel Polymer Electrolytes in Flexible Solid-State Supercapacitors: Opportunities and Challenges, *J. Energy Storage*, **27**, 101072, 2020.