

جداکننده‌های باتری لیتیوم یون به منظور استفاده در محیط دارای الکترولیت‌های یونی - مایع: یک

بررسی

چکیده

مایعات یونی (ILs)¹ به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان الکترولیت جایگزین ایمن‌تر برای باتری‌های لیتیوم یون مورد مطالعه قرار می‌گیرند. خواص الکترولیت‌های IL در مقایسه با الکترولیت‌های معمولی، آنها را از نظر حرارتی پایدارتر می‌نماید، اما آنها همچنین با جداکننده‌های تجاری ترشده‌ای ضعیفی دارند. در باتری لیتیوم یونی، الکترولیت باید جداکننده و الکترودها را کاملاً مرطوب نماید تا مقاومت داخلی سل کاهش یابد. بررسی‌های مواد سل با الکترولیت‌های IL نشان داده است که موارد مربوط به تر شدن در سلول‌های IL-الکترولیت به احتمال زیاد به‌دلیل سازگاری ضعیف جداکننده است، نه سازگاری الکترودها. قبل از استفاده از الکترولیت‌های IL در باتری‌های لیتیوم یون تجاری، بایستی جداکننده سازگار ایجاد شود. در اینجا، جداکننده‌های الکترولیت‌های IL، از جمله جداکننده‌های تجاری و جدید، بررسی می‌شوند. جداکننده‌ها با روش‌های مختلف فرآیند، پلیمرها، مواد افزودنی و الکترولیت‌های مختلف IL در نظر گرفته می‌شوند. در مجموع، مطالعات جداکننده رابطه قوی بین هدایت یونی و تخلخل غشا حتی بیشتر از نوع الکترولیت نشان می‌دهد. چالش جداکننده مناسب برای الکترولیت‌های IL هنوز حل نشده است. در اینجا، مشخص می‌شود که جداکننده الکترولیت‌های IL به احتمال زیاد به ترکیبی از پلیمر با پایداری حرارتی و مکانیکی بالا، افزودنی‌های سرامیکی و همچنین فرآیند تولید بهینه نیاز دارد.

کلمات کلیدی

الکترولیت‌های مایع یونی، لیتیوم، باتری‌های لیتیوم یون، جداکننده‌ها.

خلاصه و چشم انداز

مطالعات منتشرشده در مورد مواد جداکننده جهت استفاده در باتری‌های لیتیوم یون الکترولیت IL در این پژوهش مورد بحث قرار گرفته است. مقایسه جداکننده‌های تجاری و جدید بررسی‌شده برای الکترولیت‌های IL انجام

¹ Ionic liquids (ILs)

گردید، با این حال، مشخص شد که فقدان کنترل مشترک و گزارش‌های مفقود شده بسیاری از ویژگی‌های جداکننده رایج به این معنی است که مقایسه معنادار، دشوار یا در بسیاری موارد غیرممکن می‌باشد.

در میان مقالات بررسی‌شده، جداکننده‌های ریز متخلخل به‌طور مداوم تخلخل کمتری نسبت به جداکننده‌های بافته نشده نشان دادند، که این امر با توجه به ساختار منافذ باز در غشاهای بافته نشده قابل انتظار است. جذب الکترولیت IL با تخلخل در جداکننده‌های بدون مواد افزودنی افزایش می‌یابد، با این حال، در جداکننده‌های دارای مواد افزودنی، جذب الکترولیت نسبت به میل ترکیبی افزودنی-الکترولیت قوی‌تر به نظر می‌رسد. جداکننده‌های الکترولیت IL عمدتاً با ایمیدازولیوم (آنیون TFSI^- یا BF_4^-)^۲ یا پیرولیدینیم (آنیون TFSI^-)^۳ و الکترولیت‌های آن آزمایش شدند. با این حال، طیف وسیعی از غلظت‌های نمک لیتیوم و سایر آنیون‌ها و کاتیون‌ها نیز مورد استفاده قرار گرفت، که متأسفانه به این معنی است که به‌دلیل خواص متنوع الکترولیت، مقایسه مستقیم در بیشتر موارد امکان‌پذیر نمی‌باشد. جداکننده‌ها با استفاده از مواد آبدوست به‌دلیل ویژگی‌های تر شونده‌گی مطلوب با الکترولیت‌های IL مورد مطالعه قرار گرفتند. تمام مطالعات نشان داد که تخلخل، ساختار منافذ و خواص سطحی تأثیر زیادی بر مرطوب شدن جداکننده دارند.

برای جداکننده‌های بررسی‌شده، جداکننده‌های بافته نشده حاوی الکترولیت در مقایسه با جداکننده‌های ریز متخلخل آزمایش‌شده با همان الکترولیت، رسانایی یونی بیشتری داشتند. به نظر می‌رسد تخلخل بالا و ساختار منافذ باز جداکننده‌های بافته نشده، خواص انتقال الکترولیت‌های IL را به حداکثر می‌رساند. جداکننده‌های حاوی افزودنی‌های سرامیکی رسانایی یونی بیشتری نسبت به جداکننده‌های فاقد الکترولیت‌هایی برپایه ایمیدازولیوم نشان دادند. از آنجاییکه، به نظر می‌رسد با الکترولیت‌هایی برپایه پیرولیدینیم، جداکننده‌های مبتنی بر PAN^۴ بالاترین رسانایی را تسهیل می‌نمایند، اما این امر لزوماً با بالاترین مقادیر جذب الکترولیت مرتبط نیست.

جداکننده‌ها با استفاده از P14TFSI^۵ در LiTFSI رسانایی یونی را در محدوده $0/006 \text{ mS cm}^{-1}$ (0/37 M LiTFSI)، برای یک جداکننده ریز متخلخل با تخلخل 30 درصد، تا $3/6 \text{ mS cm}^{-1}$ (1 M LiTFSI)، برای یک جداکننده بافته نشده با 86 درصد تخلخل نشان دادند. با این حال، از آنجایی که غلظت نمک لیتیوم در الکترولیت در تمام مقالات ثابت نبود، رسانایی نیز به‌طور مستقیم بین مطالعات قابل مقایسه نیستند. قابل توجه است که، جداکننده‌های از جنس پلیمر PAN با الکترولیت‌های برپایه پیرولیدینیم دارای

^۲ imidazolium

^۳ pyrrolidinium

^۴ polyacrylonitrile

^۵ bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

رسانایی به مراتب بزرگتر از جداکننده‌های بر پایه PVDF⁶ یا کوپلیمر PVDF با الکترولیت مشابه بودند. این پیشنهاد می‌تواند نشان دهنده وابستگی بهتر الکترولیت IL با PAN نسبت به PVDF و سایر کوپلیمرها باشد، اما همچنین می‌تواند نشان دهنده مورفولوژی‌های غشایی مطلوب‌تری باشد که با یک ماده نسبت به ماده دیگر به دست می‌آید.

به طور کلی، بین رسانایی یونی و تخلخل غشا نسبت به هر ویژگی دیگر، از جمله نوع الکترولیت، رابطه قوی‌تری وجود دارد. این امر نشان می‌دهد که تخلخل جداکننده می‌تواند اثر شدیدی بر عملکرد سلول داشته باشد، حتی اگر جداکننده ماده‌ای فعال در واکنش‌های الکتروشیمیایی نباشد. به نظر می‌رسد پایداری الکتروشیمیایی جداکننده‌ها مربوط به نوع الکترولیت باشد. به علاوه، در هر نوع الکترولیت، جداکننده‌های حاوی افزودنی‌های سرامیکی پایداری الکتروشیمیایی بالاتری را به دلیل کاهش فعالیت IL با حضور نانوذرات سرامیکی نشان دادند. این پیشنهاد نشان می‌دهد که جداکننده سرامیکی ممکن است بخشی از پاسخ جداکننده برای الکترولیت‌های IL باشد.

از آنجایی که الکترولیت‌های IL محدوده دمای عملیاتی گسترده‌تری را ارائه می‌دهند، در جداکننده‌های در حال توسعه، داشتن پایداری حرارتی بالا به منظور بهره‌گیری از خواص حرارتی افزایش یافته مزیت مهمی می‌باشد. پایداری حرارتی مواد بررسی شده را می‌توان بر اساس دماهای ذوب گزارش شده رتبه بندی نمود:

PMMA-AN-VAc (310 درجه سانتیگراد) < آلیاژ PVDF-HFP و PMMA (200 درجه سانتیگراد) < الکترولیسی PVDF خالص و با افزودنی نمک لیتیم (165-171 درجه سانتیگراد) < PVDF-HFP خالص < با افزودنی سرامیکی (141-143 درجه سانتیگراد) < جداکننده تجاری PE (135 درجه سانتیگراد) < PVDF-TRFE (117-145 درجه سانتیگراد) < جداکننده PVDF با حفراتی در اندازه میکرومتر (171-105 درجه سانتیگراد). متأسفانه خواص حرارتی جداکننده بر پایه پلیمر PAN در مطالعات بررسی شده گزارش نشده است.

خواص مکانیکی جداکننده‌های جدید به طور مداوم کمتر از جداکننده‌های تجاری ریز متخلخل بود. خواص مکانیکی پایین ممکن است در طول ساخت سلول‌ها مشکل ساز شود، هرگونه آسیب یا پارگی که در هنگام مونتاژ سلول به جداکننده رخ دهد احتمالاً منجر به اتصال کوتاه در سلول می‌گردد. بنابراین، استحکام مکانیکی مناسب برای جداکننده به منظور تبدیل شدن به جایگزین رقابتی جهت جداکننده‌های تجاری موجود ضروری است. استحکام

⁶ poly (vinylidene fluoride)

کشتی در دمای 30 درجه سانتیگراد موادی که خواص مکانیکی آنها گزارش شده است را می توان به صورت زیر طبقه بندی نمود:

PMMA-AN-EA SiO₂ و PE با پوشش Al₂O₃ (160 مگاپاسکال) < نمونه جداکننده تجاری برند سلگارد ساخته شده از پلیمر PE (138 مگاپاسکال) < نمونه جداکننده تجاری برند سلگارد ساخته شده از پلیمر PP (114/03 مگاپاسکال) < جداکننده الکتروریسی شده از PAN (16/39 مگاپاسکال) < جداکننده الکتروریسی شده از کوپلیمر PVDF-HFP و سلولز (8 مگاپاسکال) < جداکننده از جنس پلیمر PVDF با حفراتی در اندازه میکرومتر (6/4 مگاپاسکال) < جداکننده الکتروریسی شده از پلیمر PVDF و LiTFSI (6/33 مگاپاسکال) < جداکننده الکتروریسی شده از پلیمر PVDF (1/54 مگاپاسکال). فرض بر این است که خواص مکانیکی جداکننده جدید ممکن است از طریق استفاده در پست پخت⁷ بهبود یابد، همانطور که در پژوهش ترانگ⁸ و همکاران نشان داده شده است، این عمل مرحله توسعه ضروری برای هر جداکننده جدیدی است که برای کاربردهای تجاری در نظر گرفته می شود [1].

در بین مطالعات بررسی شده خواص مکانیکی کمتر از همه گزارش شده است. این امر می تواند به دلیل اولویت های طراحی جداکننده ها باشد، به عنوان مثال، خواص مورفولوژیکی، انتقال و الکتروشیمیایی که بر عملکرد سلول تأثیر می گذارند، ابتدا تعیین می شوند تا در مورد مناسب بودن مواد برای توسعه بیشتر تصمیم گیری شود. در مطالعات آینده، انجام تجزیه و تحلیل شیمی فیزیکی فاز میانی الکترولیت-جداکننده و بین فاز الکتروود-الکترولیت در سلول ها ممکن است بینش ارزشمندی را در مورد راه حل های جداکننده جدید مناسب برای الکترولیت های IL ارائه دهد. علاوه بر این، در بسیاری از مطالعات ویژگی های مکانیکی و حرارتی ثانویه را که بر ایمنی سلول تأثیر می گذارد، گزارش نشده است. برای اینکه ماده جداکننده جهت استفاده در سلول لیتیوم یون توصیه گردد، همه خواص بایستی بررسی شوند.

این چالش ماده جداکننده مناسب برای الکترولیت های IL هنوز حل نشده است. بر اساس مطالعات گزارش شده، راه حل مناسب به احتمال زیاد به ترکیبی از پلیمری با پایداری حرارتی/مکانیکی بالا، افزودنی های سرامیکی و همچنین فرآیند تولید بهینه برای تولید جداکننده مناسب نیاز دارد.

⁷ post-treatments

⁸ Truong

Main reference

Francis CF, Kyratzis IL, Best AS. Lithium-ion battery separators for ionic-liquid electrolytes: a review. *Advanced Materials*. 2020 May;32(18):1904205.

DOI: 10.1002/adma.201904205

Other reference

[1] Y. B. Truong, P. Kao, I. L. Kyratzis, C. Huynh, F. H. M. Graichen, A. I. Bhatt, A. S. Best, *Aust. J. Chem.* 2013, 66, 252.