





مروری بر ساختار و عملکرد باتری های لیتیم یون و کاربرد نانو الیاف پلیمری به عنوان جداکننده در این باتری ها

مصطفى گودرز'، امير بهزاد نيا'، حسين اسدى ممدوح"، محسن محمدى^{**}

^۱ دکتری مهندسی نساجی، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران، ایران ^۲ دکتری مهندسی نساجی، گروه مهندسی نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران، ایران ^۳ کارشناس ارشد، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه صنعتی قم، قم، ایران ^۴ استادیار، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه صنعتی قم، قم، ایران Email: mohammadi@qut.ac.ir

چکیدہ

با توجه به نگرانی های جهانی در مورد کاهش سوخت های فسیلی و اثرات سوء آن ها بر محیط زیست و همچنین افزایش استفاده از وسایل الکتریکی قابل حمل و خودرو های برقی، توسعه و تقاضا برای باتری های قابل شارژ افزایش یافته است. به طور کلی ساختار باتری ها از قسمت های مختلف شامل الکترود مثبت (کاتد)، الکترود منفی (آند)، لایه جداکننده در کنار یک الکترولیت تشکیل می شود. جدا کننده، به عنوان یک بخش مهم در جدا کردن کاتد و آند در سل، به شدت ایمنی، طول عمر و دانسیته انرژی باتری های لیتیوم – یونی را تحت تاثیر قرار می دهد. در سال های اخیر، الیاف پلیمری با کارایی بالا با داشتن ویژگی های منحصر به فرد مانند مدول و استحکام بالا، پایداری دمایی، دانسیته پایین و مقاوم در برابر خوردگی به عنوان جداکننده های باتری های لیتیومی بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. در بین روش های مختلف تولید نانو الیاف، متداول ترین و تجاری ترین تکنیک، روش الکتریسی می باشد. در این نوشته مروری، ساختار و عملکرد باتری ها معرفی می گردد و محدودیت های جداکننده های پلی اولفینی تجاری توضیح داده می شود. در ادامه نانو الیاف سنتزی جدید الکتروریسی شده به عنوان جداکننده های پلی اولفینی تجاری توضیح داده می شود. در ادامه نانو الیاف سنتری جدید الکترویسی شده به عنوان جداکننده های پلی اولفینی تجاری توضیح داده پایان بیوپلیمرهای لیفی سازگار با محیط زیست و همگام با فناوری های پایدار مورد توجه قرار گرفته است.

واژگان كليدى: باترى هاى ليتيم-يون، آند، كاتد، الكتروليت، جداكننده، غشاهاى الكتروريسى شده



یمی سبز و فناوری های پایدار



An Overview of the Structure and Performance of Lithium-Ion Batteries and the Role of Polymer Nanofibers as Separators in The Batteries

Mustafa Gudarz¹, Amir Behzadnia², Hossein Asadi Mamdooh³, Mohsen Mohammadi^{4*}

¹ PhD in Textile Engineering, Faculty of Textile Engineering, Amir Kabir University of Technology, Tehran, Iran

² PhD in Textile Engineering, Department of Textile Engineering, Islamic Azad University of Tehran Science and Research Unit, Tehran, Iran

³MSc in Polymer Engineering, Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Qom University of Technology, Qom, Iran

⁴ Assistant Professor, Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Qom University of Technology, Qom, Iran Email: mohammadi@qut.ac.ir

Abstract

With global concerns about the depletion of fossil fuels and environmental degradation, and the increment of portable electric devices and electric vehicles usage, the development and demand for rechargeable batteries has increased considerably. In general, the structure of batteries consists of different parts including positive electrode (cathode), negative electrode (anode), separator layer together with an electrolyte. Separator, as an essential component for isolatation of the cathode and anode in the cell, has a significant effect on the life-span, safety and energy density of lithium ion batteries (LIBs). Recently, high-performance polymeric fbers with high modulus and strength, thermal stability, low density and corrosion resistance has gained much more interest as a seperator for LIBs. Beyond various fabrication methods, the most common and commercial technique for production of polymeric fbers is electrospinning. Therefore, in this review the structure and performance of batteries are introduced and the issues regarding currently commercial polyolefin seperators are mentioned. Then, new electrospun polymeric fibers as a high performance seperator in batteries are pointed out. Finally, biopolymer fibers as environmentally friendly materials used in sustainable technology has been reported.

Keywords: Lithium-ion batteries, Anode, Cathode, Electrolyte, Separator, Electrospun membranes

۱– مقدمه

در سالهای اخیر، توسعه سریع جامعه مدرن نیازمند ذخیرهسازی پیشرفته انرژی برای پاسخگویی به تقاضاهای رو به رشد عرضه و تولید انرژی است [۱].

در طول دو دهه گذشته، مصرف انرژی سوخت های فسیلی و آلودگی ناشی از انتشار کربن به موضوع مهمی تبدیل شده است. بر اساس گزارش ناسا (در سال ۲۰۲۰) در مورد آب و هوای جهانی، دمای کره زمین به میزان ۱/۴ درجه فارنهایت افزایش یافته و خطرات عمده ای برای زندگی انسان و تنوع زیستی روی زمین ایجاد کرده است [۲]. در سال ۲۰۲۱ بیش از ۸۰ درصد انرژی جهان از طریق سوخت های فسیلی (نفت، گاز طبیعی و زغال سنگ) تامین می شد [۳].

به دلیل این بحران، زمینه هایی مانند استفاده از انرژی های تجدید پذیر مورد توجه قرار گرفت. در میان منابع انرژی تجدیدپذیر، انرژی خورشیدی، انرژی جزر و مدی و انرژی باد گزینه های جایگزین جذابی برای تولید برق هستند. با این حال، ویژگیهای متناوب و غیرقابل پیشبینی این منابع، الکتریسیته را تنها با توسعه موازی سیستمهای ذخیرهسازی انرژی کارآمد و مؤثر رقابتی میکند. در میان فناوریهای مختلف الکتروشیمیایی موجود، باتریها و ابرخازنها به طور برجستهای حوزه ذخیرهسازی انرژی را تحت سلطه خود درآوردهاند [۴].

از نظر علمی، باتری ها را پیل های الکتروشیمیایی یا گالوانیکی می نامند. زیرا انرژی الکتریکی را به شکل انرژی شیمیایی ذخیره می کنند. هر باتری از اجزای مختلفی شامل الکترود منفی یا آند^۱ (تامین کننده الکترون)، الکترولیت^۳ و یا کاتد^۲ (پذیرنده الکترون) ، فاز/محلول الکترولیت^۳ و جداکننده^۴ تشکیل شده است. الکترولیت یک ماده رسانای یونی است که میتواند به شکل آب، نمک مذاب یا محلول جامد باشد، در حالی که جداکننده، غشایی^۵ است که از نظر فیزیکی از تماس مستقیم بین دو الکترود جلوگیری می کند.

هنگامی که الکترولیت جامد است، به طور همزمان به عنوان یک غشاء (جداکننده) و یک هادی یونی عمل می کند [۵]. یک باتری معمولی از خاصیت الکتروشیمیایی فلزات برای ذخیره انرژی استفاده می کند که به آن واکنش ردوکس⁶ می گویند. الکترودی که میل ترکیبی کمتری با الکترون ها دارد، با دادن الکترون به الکترودی که میل ترکیبی بالاتری دارد، منفی می کند. به این ترتیب بین آنها اختلاف پتانسیل ایجاد می شود. هنگامی که یک بار متصل می شود، یک اختلاف پتانسیل مثبت القا می شود و الکترون ها شروع به جریان از یک الکترود به الکترود دیگر می کنند و الکتریسیته تولید می کنند که به این فرایند، تخلیه گفته می شود. هنگام شارژ مجدد، یک پتانسیل منفی اعمال می شود و الکترون ها به

جداکننده، به عنوان یکی از اجزاء مهم در باتری ها نقش مهمی در ایمنی، طول عمر و عملکرد الکتروشیمیایی باتری دارد که در زمینه پایداری سیستم های ذخیره سازی انرژی حائز اهمیت است. جدا کننده ها به عنوان لایه های عایق الکتریکی بین آند و کاتد عمل می کنند که مانع از خطرات ناشی از تماس مستقیم دو الکترود می شود. بنابراین جدا کننده ها باید خواص عایق الکتریکی، استحکام مکانیکی بالا، تخلخل بالا، جذب الکترولیت بالا، پایداری الکتروشیمیایی و حرارتی مناسب داشته باشند. از طرف دیگر، جداکننده ها کانال هایی را ایجاد می کنند که منجر به انتقال یون های لیتیوم (Li) در باتری های لیتیومی می شود و در نتیجه باید قابلیت هدایت یون Li در محلول الکترولیت داشته باشد که از این طریق روی عملکرد این باتری ها تاثیرگذار است.

باتری ها را می توان به طور کلی به دو دسته مجزا، یعنی اولیه^۷ و ثانویه^۸ طبقه بندی کرد (شکل ۱). باتری های اولیه برای یک بار استفاده در نظر گرفته شده اند. آنها برگشت پذیر نیستند و بنابراین قابل شارژ نیستند [۴]. برعکس، باتری های ثانویه به عنوان یکی از امیدوار کننده ترین سیستم های

¹ Anode

² Cathode

³ Electrolyte

⁴ Separator

⁵ Membrane

⁶ Redox Reaction

⁷ Primary

⁸ Secondary

ذخیره انرژی، توجه زیادی را به خود جلب می کنند. باتری ثانویه که به عنوان باتری قابل شارژ نیز شناخته می شود، به باتری ای اطلاق می شود که می تواند چندین بار پس از تخلیه شارژ شود [۱]. نمونههایی از باتریهای ثانویه عبارتند از باتری های لیتیم – یون^۱ (LIBs)، باتری های اسید – سرب^۲ های لیتیم – یون^۱ (LIBs)، باتری های اسید – سرب^۲ نیکل – فلز – هیدرید^۴ (NMHBs) و غیره که در دستگاه های الکترونیکی قابل حمل مانند لپ تاپ، تلفن همراه، سمعک، ساعت و همچنین در خودروهای برقی و شبکه های برق مورد استفاده قرار می گیرند [۶–۴].



شکل ۱ – انواع باتری ها بر اساس ماهیت برگشت ناپذیری (اولیه) و برگشت پذیری (ثانویه)[۴].

در حال حاضر باتری های لیتیم – یونی به عنوان یک باتری ثانویه، به دلیل دانسیته انرژی بالا، ظرفیت شارژ و دشارژ قوی، سرعت دشارژ پایین، وزن سبک و طول عمر بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۵]. در حال حاضر، جدا کننده های پلی اولفین مانند جدا کننده های بر پایه پلی اتیلن (PE) و پلی پروپیلن (PP) به دلیل استحکام مکانیکی قوی، پایداری الکتروشیمیایی خوب و خواص عایقی مطلوب، به صورت گسترده به عنوان LIBs تجاری مورد استفاده قرار می گیرند.

با این حال، جدا کننده های پلی اولفین از منابع فسیلی محدود مشتق می شوند و بنابراین به لحاظ اقتصادی به صرفه نبوده و به لحاظ محیط زیستی و پایداری مطلوب نیستند. از طرفی پایداری حرارتی و ترشوندگی ضعیف آن ها، تاثیر نامطلوبی روی ایمنی و طول عمر LIBs داشته و کاربرد آن ها را در نسل بعدی باتری های LIBs با توان بالا محدود می کند. پایداری حرارتی ضعیف ناشی از نقطه ذوب پایین این مواد (PE برای PE و PC ۱۲۵C ۲۰ ۲۷۰ برای PP) منجر به ذوب جدا کننده می شود و در نتیجه عملکرد باتری را در دمای بالا محدود می کند و حتی در مواردی می تواند منجر به آتش گیری یا انفجار گردد. از طرفی ترشوندگی ضعیف الكتروليت به دليل ساختارهاي شيميايي غيرقطبي منجر به رشد دندریت های Li می گردد که در نهایت منجر به نفوذ جدا کننده و مدار کوتاه داخلی می شود [۷]. بنابراین به منظور تقويت ايمني و عملكرد الكتروشيميايي، باترى هاي Li نیازمند توسعه جداکننده ها با پایداری حرارتی عالی و ترشوندگی الکترولیت مناسب می باشد.

جهت حل مسائل اشاره شده، دو استراتژی پیشنهاد می شود. اولی اصلاح پلی اولفین ها به روش پوشش دهی با نانوذرات معدنی یا مواد آلی است که می تواند پایداری حرارتی و خواص مکانیکی جدا کننده را بهبود دهد. جهت پوشش دهی از روش هایی مانند ریخته گری حلال، غوطه وری و سایر تکنیک ها برای بهبود عملکرد جدا کننده استفاده می شود. همچنین سطح جدا کننده های پلی اولفینی را می توان با پیوند سطحی یا با پوشش دهی پلیمری اصلاح نمود که منجر به بهبود ترشوندگی جداکننده های تجاری می گردد [۷].

روش بعدی استفاده از مواد جدید با عملکرد عالی به عنوان جایگزین الیاف پلی اولفینی است. نسل جدید الیاف سنتزی مانند الیاف آرامید، لیف های پلی اتیلن سولفید، پلی اکریلونیتریل، پلی ایمید، پلی وینیلیدن فلورید، پلی اتیلن ترفتالات و همچنین الیاف بیوپلیمر در این زمینه توسعه داده شده و مورد مطالعه قرار گرفته اند [۷]. در بین روش های

¹ lithium-ion batteries ² Lead acid batteries

³ Nickel-cadmium batteries

⁴ Nickel-metal-hydride batteries

مختلف تولید غشاء های پلیمری مانند روش های الکتروریسی، فیلتراسیون خلاء، کاغذسازی و خشک کردن فوق بحرانی CO2، روش الکتروریسی به دلیل ایجاد الیاف با درصد تخلخل بالا، ساختار حفرات به هم پیوسته، نفوذپذیری و سطح ویژه بالا مورد توجه قرار گرفته است [۸]. هدف از این مقاله معرفی و بررسی انواع باتری ها به ویژه باتری های ثانویه (قابل شارژ)، ارائه نانو الیاف پلیمری جدید با کارایی بالا در باتری ها به عنوان جداکننده و بیوپلیمرهای لیفی می باشد.

۲- تاریخچه ابداع و تحول در زمینه باتری ها

از نظر تاریخی، اولین باتری در سال ۱۸۰۰ توسط یک فيزيكدان ايتاليايي به نام الساندرو ولتا اختراع شد. ولتا با استفاده از دو فلز مس و روی به عنوان الکترود و محلول آب و نمک به عنوان الکترولیت و مقوا به عنوان جداکننده پیل خود را ساخت و بعد ها پیل ولتا نامیده شد [۵, ۶]. لوییجی گالوانی^۲ فیزیکدان ایتالیایی درسال ۱۷۸۰ آزمایشی را روی یاهای قورباغه با اتصال دو فلز مختلف به صورت سری انجام داد و مشاهده کرد هنگامی که با چاقوی آهنی پای قورباغه را لمس مي كند يا تكان مي خورد. بنابراين، گالواني معتقد بود که پاهای قورباغه میتوانند برق تولید کنند و آن را «الکتریسیته حیوانی»^۳ نامید [۵]. در حال حاضر، پیشرفتهترین فناوری باتریهای اولیه، باتری اکسیرید^۴ است که در سال ۲۰۰۴ توسط شرکت پاناسونیک در ژاپن توسعه یافته است، اما هنوز به طور گسترده مورد استفاده قرار نگرفته است. در همان سال، یک خودروی اکسیرید ویژه ۲/۹ متری با یک سرنشین ۵۰ کیلوگرمی با دو باتری اکسیرید تولید شد [6].

اولین سیستم باتری ثانویه (قابل شارژ) در سال ۱۸۵۹ توسط فیزیکدان فرانسوی ریموند گاستون پلانته برای روشن کردن چراغ های واگن قطار اختراع شد. هر دو الکترود از سرب تشکیل شده بودند، در حالی که الکترولیت اسیدی بود.

بنابراین، این نمونه اولیه باتری قابل شارژ به عنوان باتری سرب – اسید شناخته می شود. پس از تحقیقات مداوم، باتری سرب – اسید بهبود یافته با ظرفیت افزایش یافته بعداً توسط شاگرد پلانته، کامیل آلفونس فوور در سال های ۱۸۸۰–۱۸۸۲ با استفاده از یک فویل سرب به عنوان آند و صفحه ای از خمیر دی اکسید سرب – سولفوریک اسید (PbO₂-H₂SO₄) روی یک شبکه سربی به عنوان کاتد ساخته شد. علیرغم ورود چندین شبکه سربی به عنوان کاتد ساخته شد. علیرغم ورود چندین باتری ثانویه دیگر در قرن گذشته، باتری سرب – اسید در باتری های ثانویه با ارزش بازار نزدیک به ۴۷ میلیارد دلار در سال، جایگاه اول بازار را حفظ کرده است. در جدول ۱، تاریخچه زمانی توسعه تاریخی باتری ها نشان داده شده است [۵].

1-1- روند ابداع و مراحل تکمیل باتری های لیتیمی

قبل از ظهور باتری های لیتیم یونی، اکثر دستگاه های الکترونیکی و دستگاه های کم حجم و سبک قابل حمل از نسل اول باتری های خشک (نسل اولیه) مانند باتری های سرب اسید، کربن روی و نیکل کادمیم (اولین باتری های قلیایی) استفادہ می کردند که ظرفیت کم و یاسخگو برای دستگاه های کوچک بودند و برای تجهیزاتی که به منبع تغذیه بزرگتر نیاز داشتند با مشکل مواجه می شدند. در دهه ۱۹۹۰، ظهور اولین نوع باتری لیتیمی (۱۹۱۳ توسط گیلبرت ان. لوئیس)^۵ که منجر به تجاری سازی باتری های لیتیم یون در دهه ۱۹۷۰ شد، بازی را برای همیشه تغییر داد. ماجراجویی باتریهای لیتیم یونی در سال ۱۹۶۵ آغاز شد. زمانی که ناسا تلاش کرد نسل جدیدی از باتریها را با استفاده از الکترودهای CuF₂/Lithium ایجاد کند. سیس دوره ۱۹۹۰–۱۹۹۰ فرا رسید، که دوران طلایی در تاریخ توسعه باتریهای لیتیم یونی به شمار می رود و تاریخچه اجزای ذخیرهسازی انرژی را تغییر داد. مواد الکترود جدید مانند LiCoO₂ و گرافیت منجر به اولین تجاری سازی باتری های لیتیم یون برای دستگاه های

¹ Alessandro Volta

² Luigi Galvani

³ Animal Electricity

⁴ Oxyride Battery

⁵ Gilbert N. Lewis

الکترونیکی قابل حمل شد [۶]. با این حال، کار آمدترین باتری ثانویه، باتری لیتیم یونی است که به صورت تجاری توسط سونی در سال ۱۹۹۱ پس از تحقیقات پیشگام توسط Goodenough معرفی شد [۵].

تا دهه ۲۰۰۰، باتریهای لیتیم یونی با انواع مختلف مانند LiFePO4 ، LiMnO2 ، LiMnCoO2 و غیره به طور انبوه توسعه و تجاری شدند. بنابراین، سه دانشمند مایکل استنلی ویتینگهام^۱، جان بانیستر گودناف^۲ و آکیرا یوشینو^۳ به دلیل مشارکت پیشگامانه خود در تحقیقات باتری لیتیم یون، جایزه

نوبل شیمی را در سال ۲۰۱۹ دریافت کردند [۶]. در مقایسه با انواع دیگر باتری ها، باتری های لیتیم یونی (LIBs) دارای مزایای چگالی انرژی بالا، چگالی توان بالا، عمر چرخه طولانی (هزاران چرخه)، عملکرد ایمنی خوب و هزینه کم هستند. این مزایا با انرژی ویژه و ولتاژ عملیاتی بالاتر، عمر شارژ دشارژ طولانی تر، نرخ خود تخلیه کمتر، کاهش آلودگی محیطی و عدم وجود اثرات حافظه در حین استفاده همراه است. بنابراین، در مدت کوتاهی، باتریهای لیتیم یون با يتانسيل توسعه بالا، شروع به تسلط بر حوزه ذخيره سازي انرژی کردند و به طور گسترده در دستگاه های الکترونیکی قابل حمل مانند تلفن همراه، تبلت و لپ تاپ و در زمینه های مهمی مانند حمل و نقل و هوافضا استفاده می شوند [۶–۴]. جدا از این واقعیت که لیتیم سبکترین فلز است و می تواند روى آب شناور باشد، همچنين الكترومثبتترين فلز با یتانسیل کاهش استاندارد بسیار پایین ۷ ۳/۰۵ - در ۲۹۸ K است [۵].

جدول ۱- تاریخچه توسعه پیل های الکتروشیمیایی جدول بندی شده با سال ها و مخترعان [۵].

سال	مخترع	باترى							
باتری های اولیه									
۱۲۰۰	الساندرو ولتا	پيل ولتايي							
1878	جان فردریک دنیل ^۴	پیل دنیل							
1846	ويليام رابرت گروو ^۵	پيل گروو							
188.	كالودع	پيل کالود							
1888	ژرژ ليونل لکلانشه ^۷	پيل مرطوب لكلانشه							
١٨٨٨	کارل گسنر^	پیل خشک روی کربن							
1900	لوئيس اورى ٩	باترى آلكالاين							
۱۹۷۰	بدون اطلاعات	باتری روی هوا							
1980	شر <i>ك</i> ت سانيو الكتريك ^{١٠}	پيل ليتيم – منگنز							
74	شركت پاناسونيك ^{١١}	باترى اكسيريد							
باتری های ثانویه									
١٨۵٩	ريموند گاستون پلانته ^{۱۲}	پيل پلانته سرب-							
		اسیدی							
١٨٨١	کامیل آلفونس فور ^{۱۳}	پيل سرب-اسيد بهبود							
		يافته							
١٨٩٩	والدمار يونگنر ^{١۴}	پیل نیکل-کادمیم							
1899	والدمار يونگنر	پيل نيکل–آهن							
1948	شرکت یونیون کاربید ^{۱۵}	پيل ثانويه منگنز							
		قليايى							
۱۹۷۰	آزمایشگاه اکسون ^{۱۶}	دى سولفيد ليتيم							
		تيتانيوم							
۱۹۸۰	انرژی مولی ^{۱۷}	دى سولفيد ليتيم-							
		موليبدن							
199.	سامسونگ ^{۱۸}	هيدريد نيكل-فلز							
١٩٩١	سونی۱۹	ليتيم يون							
١٩٩٩	سونی	ليتيم پليمر							
یک "شگفتی	بونی را باید به عنوان	باتری های لیتیم ا							

تکنولوژیک"۲۰ شناخت. دهه گوشی های هوشمند در حدود

¹¹ Panasonic Corporation

- ¹² Raymond Gaston Planté
- ¹³ Camille Alphonse Faure
- ¹⁴ Waldemar Jungner
- ¹⁵ Union Carbide Company
- ¹⁶ Exxon Laboratory
- ¹⁷ Moli Energy
- ¹⁸ Samsung
- ¹⁹ Sony

- ¹ Michael Stanley Whittingham
- ² John Bannister Goodenough
- ³ Akira Yoshino
- ⁴ John Frederic Daniel
- ⁵ William Robert Grove
- ⁶ Callaud
- ⁷ Georges-Lionel Leclanché
- ⁸ Carl Gassner
- ⁹ Lewis Urry

²⁰ Technological Wonder

¹⁰ Sanyo Electric Co

سال ۲۰۰۷ بود. از آن زمان، تقاضا برای باتری های لیتیم
یونی بیش از ده برابر شده است. (۳۰ گیگاوات ساعت در سال
۲۰۱۱ به ۴۹۲ گیگاوات ساعت در سال ۲۰۲۱). انتظار می
رود تقاضا به طور پیوسته رشد کند و پیش بینی می شود تا
سال ۲۰۳۰ به ۲ تا ۳/۵ تراوات ساعت برسد. انتظار می رود
افزایش تقاضا برای باتری ها منجر به بهبود بیشتر در عملکرد
و کاهش قیمت ها شود و فناوری لیتیم یون در همه جا در
دسترس باشد [۹].

باتری های لیتیم یونی توانمند ترین باتری برای انتقال انرژی هستند، به ویژه در زمینه وسایل نقلیه الکتریکی (eV) و ذخیره سازی شبکه، که انتظار می رود تا سال ۲۰۲۷ به اندازه بازار ۱۲۹/۳ میلیارد دلار با نرخ رشد ترکیبی سالانه ۱۸ درصد برسد [۱۰].

در حال حاضر، بزرگ ترین تولید کننده و پیشرو در بازار جهانی باتری شرکت CATL در کشور چین است که به عنوان غول دنیای باتری های لیتیم یونی قابل شارژ در جهان می باشد. در حال حاضر شرکت CATL باتری مورد نیاز برای خودرو ها و خودرو های برقی شرکت های خودرو سازی معروف دنیا از جمله فولکس واگن^۱، برلیانس^۲، بی ام و^۳، چیچی^۴، تسلا^م، سایک^۶، جیلی^۷، و سایر شرکت های خودروسازی را تامین می کنند [۱۱].

ویژگی های کلیدی باتری های ثانویه تجاری اصلی در جدول ۲ نشان داده شده است، در حالی که تقاضای بازار جهانی تجاری برای این مواد شیمیایی در جدول ۳ نشان داده شده است [۵].

جدول ۲- برخی از خواص معمول باتری های ثانویه [۵].

خود تخلیه در ماه	زمان شارژ (ساعت)	عمر چرخه (تا ۸۰٪ ظرفیت اولیه)	انرژی ویژه (Wh kg ⁻¹)	ولتاژ اسمی پیل (V)	سيستم
۵	٨-١۶	۲۰۰- ۳۵۰	۳۰-۵۰	٢	اسيد- سرب
٢٠	١	10	۴۵-۸۰	١,٢۵	Ni–Cd
٣٠	7-4	۳۰۰_ ۵۰۰	۶۰-۱۲۰	1,70	Ni–MH
١.	7-4	۵۰۰- ۱۰۰۰	۱۱۰-۱۲۰	۳,۶	Li-ion
١٠	۲-۴	۳۰۰- ۵۰۰	112.	۳,۶	Li– polymer

جدول ۳- بازار جهانی باتری در سال ۲۰۱۹ [۵].

تقاضای جهانی (میلیارد دلار آمریکا)	نوع باتری
44	Li-ion
۴۷	اسيد - سرب
۴	Ni–MH
۵, ۰	Ni–Cd
۱,۵	باترى ثانويه ديگر
۱۵	باترى اوليه قليايى
۶	باترى اوليه ليتيم
۶	باتری اولیه Zn/C و غیره
مجموع ۱۲۶	

⁵ Tesla

⁶ SAIC

⁷ Geely

¹ Volkswagen

² Brilliance

³ BMW ⁴ Chichi

۳- ساختار کلی یک باتری لیتیم یون
ساختار کلی یک باتری لیتیم یون در شکل ۲ نشان داده شده
است [۱].

آند، کاتد، جداکننده و الکترولیتها همگی بخشهایی از باتریهای لیتیم یونی هستند که به یونهای لیتیم اجازه میدهند در طول فرآیند شارژ/دشارژ از طریق جداکننده از کاتد به آند و بالعکس عبور کنند. برای ساخت آند، اخیراً از موادی فلزی مانند لیتیم، کربن گرافیتی، کربن سخت، گرافیت سنتزی، لیتیم تیتانات^۱، آلیاژهای مبتنی بر قلع و بر پایه سنتزی، لیتیم تیتانات^۱، آلیاژهای مبتنی بر قلع و بر پایه سیلیکون استفاده میشود. موادی که به تازگی برای ایجاد کاتدها استفاده می شوند عبارتند از لیتیم نیکل منگنز کبالت کاتدها استفاده می شوند عبارتند از لیتیم نیکل منگنز کبالت اکسید، لیتیم کبالت اکسید، اکسید آلومینیوم نیکل کبالت اکسید، لیتیم و لیتیم آهن فسفات که به صورت تجاری نیز استفاده می شوند. برخی از الکترولیت های مورد استفاده مادانه می شوند. برخی از الکترولیت های مورد استفاده بادانه می شوند. برخی از الکترولیت های مورد استفاده داکله داکترولیتهای اساسی، سایر الکترولیتها شامل یک اتصال دهنده، بازدارنده شعله، پیشساز ژل و حلال الکترولیت هستند [17].



شکل ۲- نمودار شماتیک باتری های لیتیم یون قابل شارژ [۱].

1-۳- الكترود منفى (آند)

مواد آند، یک ماده خام کلیدی، بین ۵ تا ۱۵ درصد از کل هزینه یک باتری لیتیمی را شامل می شود. مواد آندی که در باتری ها استفاده می شود، اجزای حیاتی هستند که به طور

۲-۳- الکترود مثبت (کاتد)

کاتد، الکترود مثبت باتری های لیتیم یونی است که الکترون ها را از مدار خارجی دریافت می کند. برای افزایش عملکرد باتری، ایمنی و مقرون به صرفه بودن، انتخاب ماده کاتد صحیح بسیار مهم است. الکترود کاتد نقش مهمی در تعیین ولتاژ سیستم های باتری لیتیم یون ایفا می کند که به طور گسترده در لوازم الکترونیکی مصرفی مانند تلفن های همراه، گسترده در لوازم الکترونیکی مصرفی مانند تلفن های همراه، لپ تاپ ها و ابزارهای برقی استفاده می شود [۱۲]. از جمله مواد کاتدی که معمولا سنتز می شوند، LiCoO₂، LiMn₂O4، مواد کاتدی که معمولا سنتز می شوند، Mo₂O4، یکل اکسید (NiO) با ساختار ناهمگون و عملکردهای الکتروشیمیایی عالی نشان داده میشود [۱۳].

٣-٣- الكتروليت

الکترولیت بخش مهمی از باتری ثانویه لیتیم یون است و این وسیله برای تحقق مهاجرت یون های لیتیم بین الکترودهای مثبت و منفی است. برای برآورده ساختن نیازهای کاربردی رو به رشد، الکترولیت ها را می توان به الکترولیت های مایع و الکترولیت های جامد تقسیم کرد که می توانند از یکدیگر الهام بگیرند. بنابراین، برای بهبود عملکرد باتری و توسعه باتری های جدید، تمرکز بر توسعه و بهینه سازی الکترولیت ضروری است. مزایای الکترولیت های باتری لیتیم یون در ظرفیت زیاد باتری و عمر چرخه طولانی منعکس می شود، اما هنوز مشکلات ایمنی مانند پایداری حرارتی ضعیف وجود دارد. بهبود عملکرد الکترولیت های لیتیم یون با افزودن مواد افزودنی، تغییر حلال ها، نمک های لیتیم و غیره از اهمیت

قابل توجهی بر انرژی و توان ویژه آنها تأثیر می گذارد. همچنین، به دلیل ظرفیت تئوری بسیار زیاد و پتانسیل ردوکس کم، فلز لیتیم به عنوان آند نهایی در نظر گرفته می شود. انواع مختلفی از مواد آندی وجود دارد، از جمله فلز-آلی، نانومواد کربن، مواد آلیاژی و بر پایه اکسید فلزات واسطه [17].

¹ Lithium Titanate

عملی زیادی برخوردار است. شاخص های اصلی برای ارزیابی عملکرد باتری های لیتیم یون ایمنی، چگالی انرژی، عمر چرخه و هزينه توليد هستند كه تحت تأثير خواص الكتروليت ها قرار دارند. در ابتدا الکترولیت ها در باتری ها بیشتر از آب به عنوان سیستم حلال استفاده می کردند. باتری های لیتیم يونى مبتنى بر الكتروليت آبى به دليل ايمنى، حفاظت از محیط زیست و هزینه کم توجه روزافزونی را به خود جلب كرده اند. حلال آب حلالیت خوبی برای انواع مختلف نمک ها دارد و یون های محلول یک ساختار یوسته حل شده با مولكول هاى آب تشكيل مى دهند. حلال الكتروليت حدود ۸۰ درصد جرم الکترولیت را تشکیل می دهد. به طور کلی، انتخاب حلال باید الزامات اساسی زیر را برآورده کند: ۱) حداقل یک حلال دارای ثابت دی الکتریک بالایی است، به طوری که سیستم حلال توانایی کافی برای حل کردن نمک های لیتیم را دارد. ۲) الکترولیت با ویسکوزیته پایین مهاجرت Li⁺ را در باتری ها آسان تر می کند. ۳) پایداری رابط بالا، سازگاری خوب با الکترودهای مثبت و منفی در محدوده ولتاژ كار باترى؛ ۴) نقطه ذوب پايين، نقطه جوش و نقطه اشتعال بالا، غير سمي، بي ضرر و مقرون به صرفه [۱].

۴-۳- جداکننده

یکی از اجزای مهم در دستگاههای باتری جداکننده است که بین الکترودها قرار می گیرد و برای باتریهای لیتیم یونی به عنوان واسطه انتقال یون لیتیم بین الکترودها عمل می کند و در عین حال پایداری مکانیکی، مقاومت حرارتی و جلوگیری از اتصال کوتاه باتری را فراهم می کند. جداکنندهها انواع مختلفی دارند، از جمله غشاهای میکرومتخلخل^۱، لایههای نبافته^۲، غشاهای الکتروریسی شده^۳، غشاء با تغییرات سطحی، کامپوزیتها و مخلوطهای پلیمری. پرکاربردترین جداکنندهها متکی به یک غشای متخلخل است که توسط محلول

ثابت دی الکتریک بالا (ع)، ویسکوزیته کم (η) و در حالت مایع در محدوده دمای باتری هستند. شکل ۳ مشخصات اصلی جداکننده را به تفکیک ساختاری و شیمیایی نشان می دهد.



شکل ۳- ویژگی های اصلی جداکننده های باتری برای باتری های لیتیم یون [۱۴].

پایداری حرارتی جداکننده برای مهاجرت یونها در باتری های لیتیم یون و پایدار نگه داشتن مورفولوژی جداکننده حیاتی است. تغییرات ابعادی توسط فشردهسازی، کانالهای انتقال یون و مهاجرت آنها را کاهش می دهد و مقدار ظرفیت تخلیه را کاهش میدهد. جداکننده ها معمولاً از مواد یلیمری ساخته می شوند که رایج ترین آن ها یلی اتیلن (PE)، یلی پروپیلن (PP)، پلی وینیل کلراید (PVC)، پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) و کوپلیمرها هستند. تکنیک های مختلف فرآوری مانند فرآیندهای تر و خشک شامل اکستروژن^۴، الكتروريسي⁶، تكنيك هاى نبافته⁶، رسوب لايه اتمى⁹، ريخته گری حلال با جداسازی فاز ناشی از حرارت و فرآیندهای جداسازی فاز بدون حلال (NIPS) می باشند. ضخامت جداکننده ها معمولاً بین ۲۵ تا ۴۰ میکرومتر بسته به نوع باتری متغیر است. درصد تخلخل جداکننده ها اغلب بزرگتر از ۴۰ درصد با اندازه متوسط حفرات زیر ۱ میکرومتر بوده و تا دماهای ۱۵۰ درجه سانتی گراد پایدار هستند [۱۴]. مشخصات کلی جداکنندہ باتری شامل ویژگی های شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی در جدول ۴ قابل مشاهده است [۱۵].

⁵ Electrospinning

⁶ Nonwoven Techniques

⁷ Atomic Layer Deposition

⁸ Non-solvent Phase Separation Processes

¹ Microporous Membranes

² Nonwoven Films

³ Electrospun Membranes

⁴ Extrusion

امتياز	پارامتر
برای مدت طولانی پایدار است.	پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی
سریع و کامل خیس می شود.	ترشوندگی
> 98.06 MPa.	استحکام مکانیکی
$20-25 \ \mu m.$	ضخامت
< 1 µm.	اندازه منافذ
۴۰ تا ۶۰ درصد حجم کل.	درصد منافذ
$< 0.025 \ s.\mu m^{-1}$.	نفوذپذيرى
انقباض کمتر از ۵٪ در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد محیط در ۶۰ دقیقه.	پایداری دما
می تواند باتری را زمانی که دما بحرانی است به طور خودکار خاموش کند.	عملکرد خاموش کردن

جدول ۴- حداقل مشخصات جداکننده باتری لیتیم یون [۱۵].

۴- ساز و کار عملکرد باتری های لیتیم یون

باتری های لیتیم یون عمدتا با حرکت یون های لیتیمی بین قطب های مثبت و منفی عمل می کنند. برای فرآیند تخلیه، یون های لیتیم از الکترود منفی جدا می شوند و از الکترولیت عبور می کنند تا به الکترود مثبت نفوذ کنند. در فرآیند شارژ عملیات معکوس است. شارژ و تخلیه باتری های لیتیم یون در نتیجه یک واکنش الکتروشیمیایی رخ می دهد که نیازمند زمان بوده و با تبدیل انرژی و گرما همراه است [16].

رایان بوده و به عبدین افراری و قرعا عشراه است ۲ (۱۰)، واکنش الکترود در فرآیند شارژ و دشارژ با نمونه ای از باتری لیتیم آهن فسفات در شکل ۴ نشان داده شده است. معادله واکنش الکترود مثبت برای تخلیه باتری لیتیم یون به صورت زیر است:

 $LiFeO_4 \rightarrow Li_{1-x} FePO_4 + xLi^+ + xe^-$ (1) aslethe elكنش منفى:

$$6C + xLi^+ + xe^- \to Li_xC_6 \tag{(1)}$$

عادله کلی واکنش:
$$Li_x C_6 + Li_{1-x} FePO_4 \to 6C + LiFeO_4$$
 (٣)



شکل ۴- اساس کار باتری های لیتیم یون [۱۷].

چهار منبع اصلی گرما درون باتری وجود دارد: گرمای واکنش از یک واکنش برگشت پذیر؛ گرمای واکنش ناشی از تجزیه الکترولیت در طول شارژ یا تخلیه بیش از حد؛ گرمای ژول به دلیل مقاومت داخلی پیل به دلیل اثر ژول؛ و گرمای قطبش تولید شده توسط واکنش پلاریزاسیون. هرچه جریان تخلیه باتری بیشتر باشد، ظرفیت تخلیه کمتر و افت ولتاژ سریعتر است. هنگامی که جریان شارژ افزایش می یابد، سرعت شارژ افزایش می یابد و باتری گرمای بیشتری تولید می کند. بر اساس بررسی متون، محدوده دمایی کارکرد توصیه شده با توجه به باتری با هم تداخل دارند. دمای معمول باتری های لیتیم یونی معمولاً بین ۱۵ تا ۴۰ درجه سانتی گراد است [17].

۵- نانو الیاف در باتری ها

در فرآیند شارژ/دشارژ باتری های لیتیم یونی، سطح ناهموار آند لیتیم به عنوان نقطه داغ برای القای رسوب لیتیم در اطراف با میدان های الکتریکی قوی تر عمل می کند و در نتیجه منجر به رشد نامنظم دندریت میشود. این دندریتها به ناچار جداکنندههای پلی اولفین سنتی را سوراخ میکنند تا باعث تماس الکترونیکی مستقیم بین الکترودهای مثبت و منفی شوند که در نتیجه باعث اتصال کوتاه داخلی، فرار مرارتی و خطرات امنیتی جدی بیشتر در باتریها میشود. برای حل مشکلات ذکر شده در بالا، انواع روش ها مانند بهینه

سازی الکترولیت، آند و جداکننده ها به کار گرفته شده است. در این روش ها جداکننده به مقدار قابل توجهی از فرار حرارتی جلوگیری می کند. از سوی دیگر، جداکننده میتواند به طور فیزیکی یک مانع مکانیکی بین آند و کاتد بدون افزایش وزن یا حجم باتری ایجاد کند و از تبدیل انرژی شیمیایی ذخیرهشده در باتری قابل شارژ به گرما جلوگیری کند. با این وجود، جداکنندههای پلی اولفین تجاری هنوز با تخلخل کم، میل ترکیبی الکترولیت مایع ضعیف، پایداری حرارتی پایین و قابلیت اشتعال مواجه هستند. جداکننده متشکل از پلی اتیلن یا پلی پروپیلن با افزایش دمای داخلی باتری تا نقطه ذوب آن به طور قابل توجهی منقبض می شود که به راحتی منجر به خطرات اتصال کوتاه می شود [۱۸].

اگرچه عنصر جداکننده در اصل به طور مستقیم در ساز و کار فعال باتری دخالت ندارد، اما نقش مهمی در عملکرد و ایمنی دستگاه دارد. جداکننده در واقع موضوع مطالعات متعددی برای افزایش کارایی باتری ها بوده است. از این نظر، الکتروریسی یک استراتژی تولیدی امیدوارکننده و مقیاسپذیر برای ارائه جداکننده باتری مبتنی بر غشاهای میکرو و نانوالیافی است که دارای ویژگیهای مطلوبی مانند ساختار منافذ باز متصل به هم با تخلخل بسیار بالا (معمولاً بیش از ۸۰ درصد) و نسبت سطح به حجم بیشتر می باشد. عملکرد اصلی جداکننده در داخل باتری، جلوگیری از تماس مستقیم و در نتیجه جلوگیری از اتصال کوتاه داخلی بین الکترودها است، در عین حالی که امکان انتقال سریع یونی را فراهم می کند [۱۹].

الیاف با قطر در محدوده نانومتر معمولاً به عنوان "نانوالیاف"^۱ نامیده می شوند. نانوالیاف را می توان از پلیمرهای مختلف تولید کرد و از این رو خواص و کاربردهای متفاوتی دارند. نانوالیاف امیدوارکنندهترین نانوموادی هستند که میتوانند در مقیاس بزرگ تولید شوند [۲۰]. نانو الیاف، نانو موادی هستند که به طور گسترده مورد استفاده قرار می گیرند که می توانند با استفاده از مواد معدنی مانند کربن، نیترید، پلاتین و تیتانیوم و از پلیمرهای مختلف از جمله نایلون، پلی یورتان و پلی وینیل

الکل تولید کرد. استقرار نانوالیاف میتواند مانند شبکهای باشد که میتوان از آن در کاربردهای فیلتراسیون استفاده کرد و یا نخ تشکیل داد [۲۱].

1-4- توليد نانو الياف

تا به امروز، روش های مختلفی برای تولید نانوالیاف وجود دارد، مانند طراحی مافوق صوت با لیزر CO2، ریسندگی دمشی محلول، چرخش جت گریز از مرکز، چاپ مستقیم الکتروهیدرودینامیکی، ترسیم، سنتز الگو، خود مونتاژ، جداسازی فاز، سنتز خشک کردن انجمادی، پلیمریزاسیون سطحی، محلول دمیدن، الکتروریسی و غیره. الکتروریسی یکی از متداول ترین و تجاری ترین روشهای مورد استفاده برای تولید نانوالیاف است. الکتروریسی به دلیل راه اندازی ساده، کم هزینه بودن، توانایی تولید انبوه نانوالیاف پیوسته، سادگی بالا و انعطاف پذیری در کنترل قطر، ترکیبات و جهت گیری نانوالیاف، بسته به اهداف کاربردی مورد نظر، به طور گسترده مورد استفاده قرار می گیرد [۲۰].

۲-۵- روش الکتروریسی

الکتروریسی یک تکنیک ساده، مقیاس پذیر و همه کاره برای تولید الیاف فوق نازک است و انقلاب خوبی در ساخت نانوالیاف مهندسی شده ایجاد کرده است [۲۲]. همچنین، ارزانترین و با راندمانترین روش برای تولید نانوالیاف، الکتروریسی است [۲۳]. الکتروریسی یک روش ساخت الیاف الکترواستاتیکی است که بیانگر روشی آسان و مناسب برای ساخت الیاف پلیمری با قطری از نانومتر تا میکرومتر است. لرد ریلی این تکنیک را در اواخر قرن نوزدهم توسعه داد. روش الکتروریسی دارای توانایی و امکان در تولید الیاف به مقدار زیاد است. علاوه بر این، نانوالیاف ریسیده شده دارای مزایای متعددی مانند نسبت سطح به حجم فوقالعاده بالا، تخلخل قابل تنظیم، انعطاف پذیری برای مطابقت با طیف وسیعی از اندازهها و شکلها، و قابلیت کنترل اندازه و مورفولوژی نانوالیاف برای دستیابی به خواص ترجیحی هستند [۲۰].

¹ Nanofibers

۳-۵- اجزا دستگاه الکتروریسی و نحوه تولید نانو الیاف با دستگاه الکتروریسی

اساساً یک تجهیزات الکتروریسی شامل سه عنصر مهم است: (۱) منبع تغذیه با ولتاژ بالا، (۲) یک نخ ریس (به عنوان مثال، نوک یک پیپت)، و (۳) یک جمع آوری کننده (معمولا یک صفحه فلزی، صفحه، یا سنبه چرخان) (شکل ۵).



شكل ۵- نمايش شماتيك دستگاه الكتروريسي معمولي [٢٣].

این تجهیزات از یک منبع ولتاژ بالا برای تزریق بار با قطبیت متقاعد شده به محلول یا مذاب پلیمری استفاده می کند که سپس به سمت یک جمع آوری کننده با قطبیت مخالف شتاب می گیرد. محلول پلیمری با یک سوزن در زمان وقوع میدان الکتریکی تزریق می شود. برای این منظور، چند ده کیلو ولت ولتاژ DC برای ایجاد میدان الکتریکی در طول فرآیند الکتروریسی مورد نیاز است. در حالی که میدان الکتریکی اعمال شده بر کشش سطحی مایع غلبه میکند، سپس جت ثابت با تبخیر حلال بعدی خارج می شود و نانوالیاف روی یک صفحه جمع آوری می شوند [۲۰].

۴-۵- جداکننده های پلیمری لیفی ساخته شده به روش الکتروریسی

با بررسی و مرور بر کارهای پژوهشی انجام شده با محوریت جداکننده های پلیمری ساخته شده به روش الکتروریسی در باتری ها لیتیم یون، مشخص می شود تعداد زیادی از پلیمر

ها استفاده شده اند که از جمله آنها می توان پلی وینیلیدین فلورید(PVDF) [۲۴]، پلی اتیلن وینیل الکل (EVOH) [۲۵]، پلی اکریلو نیتریل (PAN) [۲۶]، پلی آمید (PA) [۲۷]، پلی بوتیلن ترفتالات (PBT) [۲۸]، پلی متیل متاکریلات (PMMA) [۲۹]، پلی m-فنیلن ایزوفتالامید (PMIA) [۳۰]، پلی اتیلن اکسید (PEO) [۳۱]، پلی وینیل الکل (PVA) (PT]، پلی پروپیلن (PP)، پلی وینیل کلراید (PVC)، پلی (اتیلن گلیکول) دی اکریلات (PEGDA)، پلی یورتان (PU) و غیره [۳۳] اشاره کرد.

الياف آراميد (AF) در نوع يلي (p- فنيلن ترفتالاميد) (PPTA) و پلی (m- فنیلن ایزوپالامید) (PMIA) مورد استفاده قرار می گیرند. در مقایسه با غشاء های برپایه پلی اولفین که در حال حاضر به صورت تجاری در باتری ها استفاده می شوند، غشاهای برپایه الیاف آرامید بر محدویت های غشاء های برپایه پلی اولفین مانند تخلخل پایین و پایداری حرارتی پایین غلبه می کنند. همچنین، این غشاها از استحکام، مدول و چقرمگی بالا برخوردارند. اگرچه PPTA و PMIA دارای ساختار مولکولی مشابه هم می باشند، خواص آن ها به دلیل تفاوت در محل قرارگیری پیوند آمید در حلقه بنزن، یکسان نیست. به دلیل زنجیرهای مولکولی سخت و برهم کنش های پیوند هیدروژنی شدید بین زنجیرهای PPTA، حلالیت PPTA ضعیف است و در نتیجه فرایندپذیری آن سخت و دشوار است. به همین دلیل، در باتری های لیتیومی که جداکننده برپایه ليف آراميد طراحي مي شود، بيشتر بر استفاده از PPTA تمركز مي شود. نكته ديگر در مورد اين الياف تمايل ضعيف بين سطح جداكننده الياف آراميد با الكتروليت است. به منظور بهبود ترشوندگی این الیاف از پوشش هایی مانند PVDF و PEO يا نانوذرات معدني مانند MnO2، MnO2 يا نانوذرات معدني مانند PEO، مے شود [۷].

پلی فنیلن سولفید (PPS) یک نوع رزین گرمانرم با قابلیت کاربرد بالاست که دارای استحکام مکانیکی مطلوب، مقاومت دمایی بالا، مقاومت شیمیایی، مقاومت در برابر آتش، پایداری حرارتی بالا و خواص الکتریکی عالی می باشد. با این حال، به دلیل اندازه حفره نسبتا زیاد و توزیع اندازه حفره گسترده،

بیشتر پارچه های بافته نشده نمی توانند از خود _ تخلیه شوندگی و مدار کوتاه باتری جلوگیری کنند. بنابراین، محققان جهت تنظیم اندازه حفرات از روش اصلاح سطح استفاده می کنند. به عنوان مثال، لو^۱ و همکاران، PPS بافته نشده را در محلول استون و DMF حاوی پلی(وینیلیدن فلورید _ کو _ هگزافلوروپروپیلن) (PVDF-HFP) و SiO2 غوطه ور کردند تا اندازه حفرات و توزیع اندازه حفرات را تعدیل کنند [۷].

جونگ^۲ و همکاران نانو الیاف پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) حاوى نانو ذرات دى اكسيد سيليسيم (SiO₂) به عنوان جداکننده در باتری های لیتیم یون به روش الکتروریسی بدون سرنگ مورد بررسی قرار داده اند. الکتروریسی بدون سرنگ می تواند سرعت تولید را حداقل ۸ برابر بیشتر از الکتروریسی معمولى افزايش دهد. براى تهيه محلول PVDF/SiO₂ براى الکتروریسی بدون سرنگ، ابتدا نانو ذرات دی اکسید سیلیسیم (SiO₂) به حلال دی متیل فرم آمید (DMF) و استون اضافه نموده و برای پراکندگی بهتر نانو ذرات فراصوت انجام شد. یس از آن گرانول PVDF داخل محلول حل شده، مخلوط آماده شده توسط دستگاه الکتروریسی با ولتاژ اعمال شده kV ۲۴-۲۴ و فاصله بین جمع کننده و میله ۱۵ سانتی متر، از هر دو طرف روى يك پارچه نبافته پلى اتيلن ترفتالات (PET) الكتروريسي شده است. جدا كننده طراحي شده داراي ويژگي انتقال لیتیم یون بالا، پایداری حرارتی خوب و ترشوندگی عالی می باشد. ترشوندگی بهتر نشان دهنده میل بالاتر الکترولیت به تر کردن سطح جداکننده می باشد و باعث سریع خیس شدن آن می شود [۳۴] که در نتیجه نفوذ الکترولیت تسهیل می گردد. اما ترشوندگی ضعیف باعث ایجاد برخی کانال های نامعتبر در جدا کننده می شود که منجر به ناهمواری های روی سطح جداکننده شده و انتقال یون سریع تر می گردد یا اصلا اتفاق نمی افتد که این امر تاثیر بسیار مهمی بر عمر باتری می گذارد [۳۵].

لی^۳و همکاران از سنتز پلی آمید فلورینه (FPI) و افزودن پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) برای ساخت نانو الیاف به عنوان

¹ Luo

جداکننده در باتری های لیتیم یون به روش الکتروریسی استفاده کردند. در ابتدا ۴-۴ دی آمینو دی فنیل اتر (ODA) و دی متیل فرم آمید (DMF) به خوبی حل شده و سپس مونومر ۴-۴ (هگزافلوئوروايزويروييليدين) فتاليک انيدريد (6FDA) اضافه شده و سپس بعد از ته نشینی شدن و صاف کردن پلی آمید فلورینه (FPI) به دست آمد. پلی آمید فلورینه به صورت پودر جامد در DMF توسط فراصوت حل گردید و سپس PVDF اضافه و كاملا حل شده است. مخلوط آماده شده توسط دستگاه الکتروریسی با ولتاژ KV و فاصله بین جمع کننده و نوک سوزن ۱۸ سانتی متر، و نرخ تغذیه ۰/۵ میلی لیتر در ساعت الکتروریسی شده است. نتایج بدست آمده نشان داد که با افزایش پلی آمید فلورینه (FPI) از ۰ تا ۳۰ درصد وزنى استحكام كششى ^۴ اين غشاء نانو الياف كاميوزيتي⁶ از ۱/۵۷ به ۲/۳۰ مگا پاسکال افزایش یافته است. علاوه بر این، تقريبا هيچ انقباضي⁶ براي نمونه حاوي ۳۰ درصد وزني پلي آمید فلورینه (FPI) پس از اعمال دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت وجود نداشته است. ضمنا یایداری حرارتی برای نمونه حاوی ۳۰ درصد وزنی پلی آمید فلورینه (FPI) بهبود یافته است. علاوه بر این، با افزایش پلی آمید فلورینه (FPI) از ۰ تا ۳۰ درصد وزنی زاویه تماس به تدریج

از ۲۳/۵ درجه به ۱۳ درجه کاهش یافته است [۳۶]. لین و وو^۷ از کامپوزیت پلی اتیلن وینیل الکل (EVOH) و پلی بوتیلن ترفتالات (PBT) برای ساخت نانو الیاف به عنوان جداکننده در باتری های لیتیم یون به روش الکتروریسی استفاده کردند. در ابتدا پلی بوتیلن ترفتالات (PBT) در متیلن کلراید حل شده و سپس پلی اتیلن وینیل الکل (EVOH) اضافه شده، مخلوط آماده شده توسط دستگاه الکتروریسی شده است. نتایج نشان داد که محتوای بیشتر عامل اتصال عرضی باعث کاهش بلورینگی و افزایش پایداری حرارتی می شود. افزودن عامل اتصال عرضی رسانایی یونی جداکننده را حدود ۲۲ درصد بهبود بخشید است [۲۸].

² Jeong ³ Li

⁴ Tensile strength

⁵ Composite nanofbrous membranes

⁶ Shrinkage

⁷ Lin and Wu

یلی ایمید (PI) یک دسته از مواد پلیمری است که حاوی حلقه ایمید (-CO-N-CO) در زنجیر اصلی است و پایداری حرارتی، شیمیایی و همچنین خواص مکانیکی عالی دارد. PI براساس ساختار شیمیایی انواع مختلف واحدهای تکرار شونده، به سه دسته پلی ایمید های آلیفاتیک، نیمه - آروماتیک و آروماتیک تقسیم شوند. بیشتر غشاء های مورد استفاده به عنوان جداکننده های LIBs از جنس یلی ایمید آروماتیک که بیشتر از یلی آمیک اسید (PAA) محلول درست شده اند، می باشند. جداکننده های PI در مقایسه با نمونه های پلی اولفینی به دلیل پایداری دمایی بالاتر، درصد تخلخل بالا (۶۰-۹۰٪) و ساختار حفره قابل تنظیم، عملکرد بهتری از خود نشان مي دهند. در حال حاضر استفاده از روش الكتروريسي جهت دستیابی به غشاء های PI منجر به تولید الیاف با درصد تخلخل بالا، سطح ویژه زیاد و هدایت یونی قابل توجه با قابلیت جذب الكتروليت مي شود [٧]. پالانيسامي و همكاران، نانو الياف PI حاوى نانو ذرات آلومينيوم اكسيد (Al₂O₃) به عنوان جداکننده در باتری های لیتیم یون و یک جایگزین عالی جداكننده هاى پلى الفين به روش الكتروريسى مورد بررسى قرار داده اند. در ابتدا، ۴،۴،۳،۳ - بنزوفنون تتراکربوکسیلیک اسید دی انیدرید (BTDA) و ۴،۴- اکسید آنیلین (ODA) در N- متیل-۲،۱- پیرولیدون (NMP) حل شده و مقداری متانول به آن اضافه شده تا پلی آمیک اسید (PAA) سنتز شود. سیس نانو ذرات Al₂O₃ در دی متیل فرم آمید (DMF) حل شده و ۳۵ درصد وزنی پلی آمیک اسید (PAA) به آن اضافه شده است. مخلوط آماده شده توسط دستگاه الکتروریسی با ولتاژ اعمال شده ۲۰ Kv و فاصله بین جمع آوری کننده و نوک سوزن ۲۰ سانتی متر، و نرخ تغذیه ۴/۰ جدول ۵- جداکننده های پایه لیفی با عملکر د بالا

میلی لیتر در ساعت نانو الیاف الکتروریسی شده است. بعد از فرآیندهای حرارت دهی مختلف جداکننده PI-Al₂O₃ با ضخامت ۱۰۰میکرومتر به دست آمد. نتایج نشان داد که باتری لیتیم یونی ساخته شده با این جداکننده مقاومت انتقال شارژ کمتر از ۲۵Ω نشان می دهد و منجر به ظرفیت پایدار شارژ -دشارژ⁷ باتری برابر مقدار ۱۲۵/۱۱۹ میلی آمپر ساعت در گرم می شود. این جداکننده پایداری حرارتی بالایی را نسبت به جداکننده PP نشان داده و گرمای آزاد شده تقریبا ۸ برابر کمتر از جداکننده pp گزارش شده که باعث ایمنی بیشتر باتریی در برابر داغ شدن و انفجار باتری را نشان می دهد [۳۷].

وانگ^۳ و همکاران از پلی اکریلونیتریل (PAN) و پلی اتیلن ایمین (PEI) برای ساخت نانو الیاف به عنوان جداکننده در باتری های لیتیم یون به روش الکتروریسی استفاده کردند. در ابتدا پلی اکریلونیتریل (PAN) و پلی اتیلن ایمین (PEI) در دی متیل فرم آمید (DMF) و پلی اتیلن ایمین (PEI) در در یک سرنگ که به دستگاه الکتروریسی متصل بود ریخته شده و توسط دستگاه الکتروریسی مال ولتاژ اعمال شده ۲۰ Kv شده و توسط دستگاه الکتروریسی با ولتاژ اعمال شده ۲۰ kv و فاصله بین جمع آوری کننده و نوک سوزن ۲۰ سانتی متر، و فاصله بین جمع آوری کننده و نوک سوزن ۲۰ سانتی متر، شده است. سپس جداکننده به دست آمده در دمای ۱۰۲ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت برای ایجاد اتصالات عرضی شده از تری پروپیلن گلیکول دی اکریلات درون آون خلاء حرارت داده شده است. و از نتایج به دست آمده، استحکام کششی ۹/۳۶ مگاپاسکال، مقدار رسانایی یونی بالا در دمای اتاق ¹⁻۳/۳ mS cm

عملکرد چرخه ای (حفظ ظرفیت)	هدایت یونی (mS.cm ⁻¹)	درصد تخلخل (%)	درصد جذب الکترولیت (%)	پایداری دمایی (°C)	استحکام کششی (MPa)	مواد مورد استفاده
٪ ۹۰/۵ پس از ۲۰۰ چرخه	۲/۳	٩٠/۵	11	۳۰۰	۲۲/۵	PVDF- HFP/PMIA حاوی MnO2

¹ Palanisamy

² stable charge-discharge capacities

44	۲۵ الی	صفحات	14	٠٢	پاييز	۱۵	شماره	پايدار-	فناورىهاى	سبز و	شيمى
----	--------	-------	----	----	-------	----	-------	---------	-----------	-------	------

٪ ۹۲/۱ پس از ۲۰۰ چرخه	۲/۴	λλ/۵	1778	۲۵۰	78/1	PMIA حاوی TiO2 و فلوئور
٪ ۸۹/۱ پس از ۱۰۰ چرخه	١/٩	٩٠/٣	1171	۲۵۰	۲١/٨	PMIA - اکتافنیل POSS
٪ ۹۳/۶ پس از ۱۰۰ چرخه	١/٧	۲۲/۹	۷۵۳	78.	١٨/٩	PMIA@PVDF
٪ ۸۵/۱ پس از ۵۰ چرخه	١/• ٢	۵۷/۳	۲۳۰/۱	۲۵۰	۴/٩	PVDF-HFP/ SiO2-PPS
٪ ۹۸/۱ پس از ۵۰ چرخه	١/٨	٨۶	474	۲۰۰	۹/۸	PVDF- HFP/PI
٪ ۱۰۰ پس از ۱۰۰ چرخه	٣/٧	٨٣/٧	۳۴۵	٣۶٠	٣٩/٢	ZrO2@PI
٪ ۸۱ پس از ۵۰۰ چرخه	1/44	٨۶/٢	400	۳۰۰	۲ • /۲	TiO2@PI

اکسیداسیون فوق العاده بالای ۵/۷ ولت را گزارش نموده اند [۲۶].

۵-۵- بیوپلیمرهای لیفی جهت استفاده به عنوان جداکننده در باتری های لیتیوم ـ یونی

در مقایسه با مواد سنتزی رایج، لیف های بیوپلیمری به دلیل مزایای منحصر به فرد به عنوان جداکننده در باتری ها بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. لیف های بیوپلیمری به طور گسترده از گیاهان (چوب، پنبه، کنف و غیره)، میکروارگانیسم ها (قارچ و باکتری)، حیوانات (پوسته سخت پوستان) و جلبک به دست می آیند. منابع متنوع لیف های بیوپلیمری در شکل نشان داده شده است. اخیرا، لیف های بیوپلیمری به دلیل خواص خوب مانند پایداری حرارتی، خواص مکانیکی عالی، غیرسمی بودن، وزن سبک و ترشوندگی عالی نسبت به الکترولیت به عنوان جدا کننده در باتری های لیتیومی مورد علاقه محققان قرار گرفته اند. علاوه بر این، منبع طبیعی داشتن، سازگاری با محیط زیست و پایداری نه تنها نیازمندی

های مورد نظر برای انرژی های پایدار را فراهم می کند، بلکه هزینه های مربوط به مواد خام را کاهش می دهد [۸].

ریا یکی از پارامترهای مهم و تاثیر گذار روی عملکرد غشاء بر پایه لیف بیوپلیمری، ساختار متخلخل و درصد تخلخل است. در یک جداکننده باتری، درصد تخلخل بالا و اندازه حفرات

الکتروشیمیایی بهتر می شود. از طبق کانان با و منجر به عملکرد بزرگ انتقال یونی را تسهیل می کند و منجر به عملکرد بالا و اندازه حفرات بزرگ، ریسک ایمنی را افزایش می دهد. بنابراین درصد تخلخل و اندازه حفرات به گونه ای باید تنظیم شود تا الکترودها به لحاظ الکتریکی عایق باشند و البته انتقال یونی نیز به سهولت انجام شود. اندازه حفرات غشاءهای لیفی بیوپلیمری اغلب در مقیاس میکرومتری است و فرایند تنظیم تخلخل غشاء تاحدودی پیچیده است [۸].

کای^۱ و همکاران، غشاء سلولزی را به روش الکتروریسی تولید کردند. با توجه به بزرگ بودن اندازه حفرات غشا سلولزی (بزرگتر از µm ۲)، سطح غشاء با استفاده از PVDF-HFP به روش غوطه وری پوشش داده شده است. با انجام فرایند پوشش دهی، اندازه حفرات غشاء کامپوزیتی سلولز/ -PVDF

۴.

HFP تا زیر ۱۰۰nm کاهش یافت که برای کاهش فرایند خود - تخلیه مفید بوده و ایمنی دانسیته انرژی بالا LIBs را بهبود می دهد. این غشاء سلولزی با اندازه حفرات کاهش یافته به کمک پوشش دهی با پلیمر یک سیستم امیدوارکننده جهت استفاده به عنوان جداکننده در LIBs با عملکرد بالا می باشد [۳۸].



شکل ۶. منابع اصلی جهت تهیه الیاف بیوپلیمری با قابلیت استفاده به عنوان جداکننده در باتری های لیتیومی

اخیرا، نوع جدیدی از غشاء های متخلخل نامتقارن با لایه های ناهمگن با فعالیت شیمیایی تقویت شده تحت عنوان جداکننده c ـ نمد را توسعه دادند. جداکننده c ـ نمد از یک لایه بالایی حاوی نمد نانومتخلخل نازک سلولز نانولیفچه عامل دار شده با ترپیریدن (TPY-CNF) و یک نمد ماکرومتخلخل ضخیم پلی وینیل پیرولیدن (PVP) / PAN به عنوان لایه ضخیم پلی وینیل پیرولیدن (PVP) / به عنوان لایه مایتی ساخته شده است. در لایه نازک بالایی، حفرات نانومقیاس بین TPY-CNFs فشرده قرار می گیرند و بنابراین از نشت جریان بین الکترودها جلوگیری می کند. نمد YP7 / الکتروریسی شده ماکرومتخلخل امکان انتقال سریع و ساده یون ها را از طریق کانال های متخلخل با اندازه میکرو که به عنوان مسیر یونی عمل می کنند، فراهم می کند. علاوه بر این TPY و PVP به عنوان اجزاء فعال شیمیایی در

جداکننده c ـ نمد ، اثر هم افزایی در کاهش اثرات نامطلوب القاء شده توسط +2M داشته و در نتیجه عملکرد چرخه ای در دمای بالا (C° ۰۰) را در مقایسه با جداکننده های تجاری افزایش می دهد. جداکننده c ـ نمد با طراحی خاص و عملکرد عالی یک استراتژی امیدوارکننده برای توسعه بیوپلیمرهای لیفی جهت استفاده در نسل بعدی LIBs به شمار می روند [۳۹].

۶- نتیجه گیری

رایج ترین و کارآمد ترین باتری های ثانویه، باتری های لیتیم يون مي باشد. باتري هاي ليتيم يوني نقش اساسي در توسعه وسایل الکتریکی قابل حمل و تجهیزات الکترویکی دارند، و از طرفی با توجه به ظهور خودرو های برقی و گوشی های هوشمند در دهه های گذشته به طور قابل توجهی در بازار سرعت گرفته است. بنابراین، تحقیقات وسیعی برای توسعه آن ها صورت گرفته است. باتری ها انرژی الکتریکی را به شکل انرژی شیمیایی ذخیره می کنند. به طور کلی ساختار باتری ها از قسمت های مختلف شامل الکترود مثبت (کاتد)، الکترود منفى (آند)، و لايه جداكننده در كنار يك الكتروليت تشكيل می شود. از مهمترین اجزای باتری های لیتیم یون جداکننده است و معمولا بر اساس پليمر ها ساخته مي شوند كه تحقیقات زیادی جهت بهبود عملکرد آن انجام شده است. از انواع جدا كننده مي توان غشاهاي ميكرومتخلخل، لايه هاي نبافته، غشاهای الکتروریسی شده و کامپوزیت های پلیمری را نام برد. در سال های اخیر برای ساخت جدا کننده ها از نانو الیاف مبتنی بر غشاهای میکرو نانو الیافی به صورت تجاری استفاده شده است. روش های مختلفی برای تولید نانو الیاف ابداع شده که متداول ترین تکنیک روش الکتروریسی می باشد. از مهم ترین مزایای روش الکتروریسی می توان: راه اندازي ساده، توانايي توليد انبوه نانو الياف پيوسته، هزينه كم، توانایی کنترل قطر الیاف، راندمان بالا، تنوع در تولید، تجهیزات کم نام برد. تاکنون برای تولید نانو الیاف از پلیمرهای مختلفی استفاده شده و می توان برای بهبود خواص از نانو ذرات و سایر افزودنی ها هم استفاده کرد.

- [9] J. T. Frith, M. J. Lacey, and U. Ulissi, "A non-academic perspective on the future of lithium-based batteries," *Nature Communications*, vol. 14, no. 1, p. 420, 2023.
- [10] T. Yang, D. Luo, Y. Liu, A. Yu, and Z. Chen, "Anode-free sodium metal batteries as rising stars for lithium-ion alternatives," *iScience*, p. 105982, 2023.
- [11] Y. Zhang and Y. Yang, "Study on the Profit Model of Power Battery Enterprises," in SHS Web of Conferences, 2023, vol. 158: EDP Sciences, p. 01024.
- [12] S. M. Abu *et al.*, "State of the art of lithium-ion battery material potentials: An analytical evaluations, issues and future research directions," *Journal of Cleaner Production*, p. 136246, 2023.
- [13] W. Zhu et al., "Ultrafast Non-Equilibrium Synthesis of Cathode Materials for Li-Ion Batteries," Advanced Materials, vol. 35, no. 2, p. 2208974, 2023.
- [14] D. Miranda, R. Gonçalves, S. Wuttke, C. M. Costa, and S. Lanceros-Méndez, "Overview on Theoretical Simulations of Lithium-Ion Batteries and Their Application to Battery Separators," *Advanced Energy Materials*, vol. 13, no. 13, p. 2203874, 2023.
- [15] N. K. H. Fernandez and F. Triawan, "SEPARATOR TECHNOLOGY IN LI-ION BATTERIES: MATERIALS, FABRICATION TECHNIQUES, AND PERFORMANCE TESTS," *Media Mesin: Majalah Teknik Mesin*, vol. 24, no. 1, pp. 51-70, 2023.
- [16] X. Zhang, Z. Li, L. Luo, Y. Fan, and Z. Du, "A review on thermal management of lithium-ion batteries for electric vehicles," *Energy*, vol. 238, p. 121652, 2022.
- [17] M. Zhang *et al.*, "Electrochemical impedance spectroscopy: A new chapter in the fast and accurate estimation of the state of health for lithium-ion batteries," *Energies*, vol. 16, no. 4, p. 1599, 2023.
- [18] Y. Qian *et al.*, "A Fluorinated-Polyimide-Based Composite Nanofibrous Separator with

- Y. K. Liu, C. Z. Zhao, J. Du, X. Q. Zhang, A. B. Chen, and Q. Zhang, "Research Progresses of Liquid Electrolytes in Lithium-Ion Batteries," *Small*, vol. 19, no. 8, p. 2205315, 2023.
- [2] Y. Huang, Z. Kuldasheva, S. Bobojanov, B. Djalilov, R. Salahodjaev, and S. Abbas, "Exploring the links between fossil fuel energy consumption, industrial value-added. and carbon G20 countries," emissions in Environmental Science and Pollution Research, vol. 30, no. 4, pp. 10854-10866, 2023.
- [3] I. Karakurt and G. Aydin, "Development of regression models to forecast the CO2 emissions from fossil fuels in the BRICS and MINT countries," *Energy*, vol. 263, p. 125650, 2023.
- [4] A. Dutta, S. Mitra, M. Basak, and T. Banerjee, "A comprehensive review on batteries and supercapacitors: development and challenges since their inception," *Energy Storage*, vol. 5, no. 1, p. e339, 2023.
- [5] P. Hu and K. E. Aifantis, "Sodium-Ion Batteries," *Rechargeable Ion Batteries: Materials, Design and Applications of Li-Ion Cells and Beyond*, pp. 269-298, 2023.
- [6] P.-A. Le, "A general introduction to lithium-ion batteries: From the first concept to the top six commercials and beyond," *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 2023.
- [7] L. Yu, "Recent developments of composite separators based on highperformance fibers for lithium batteries," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 107132.
- [8] T. W. Zhang, T. Tian, B. Shen, Y.H. Song, and H.B. Yao, "Recent advances on biopolymer fiber based membranes for lithium-ion battery separators." Composites Communications. vol. 14, p. 7-14, 2019.

47

منابع

Polymer Composite Electrolyte Membranes of PEVOH and PBT Nano Fiber," *Polymers,* vol. 14, no. 3, p. 537, 2022.

- [29] C. Zhou, W. Zong, G. Zhou, X. Fan, and Y.-E. Miao, "Radical-functionalized polymer nanofiber composite separator for ultra-stable dendritic-free lithium metal batteries," *Composites Communications*, vol. 25, p. 100696, 2021.
- [30] J. Xu, L. Yuan, G. Liang, and A. Gu, "Achieving superiorly high heatdimensional stability, high strength, and good electrochemical performance for electrospun separators in power lithiumion battery through building unique condensed structure based on polyimide and poly (m-phenylene isophthalamide)," Journal of Applied Polymer Science, vol. 138, no. 42, p. 51233, 2021.
- [31] T. Nourisabet, H. J. Aval, R. Shidpour, and L. Naji, "Fabrication of a PEO-PVDF blend based polymer composite electrolyte with extremely high ionic conductivity via the addition of LLTO nanowires," *Solid State Ionics*, vol. 377, p. 115885, 2022.
- [32] S. Zheng *et al.*, "Metal–Organic Framework Decorated Polymer Nanofiber Composite Separator for Physiochemically Shielding Polysulfides in Stable Lithium–Sulfur Batteries," *Energy & Fuels*, vol. 35, no. 23, pp. 19154-19163, 2021.
- [33] D. Miranda, R. Gonçalves, S. Wuttke, C. M. Costa, and S. Lanceros-Méndez, "Overview on Theoretical Simulations of Lithium-Ion Batteries and Their Application to Battery Separators," *Advanced Energy Materials*, p. 2203874, 2023.
- H. Jeong, J. Hwang, J. Kim, W.-J. Song, [34] "Syringeless and Lee, Κ. J. electrospinning of PVDF/SiO2 as separator membrane for highperformance lithium-ion batteries." Materials Chemistry and Physics, vol. 288, p. 126354, 2022.

Homogenized Pore Size for Wide-Temperature Lithium Metal Batteries," *Small Structures*, p. 2200383, 2023.

- [19] M. Di Carli, A. Aurora, A. Rinaldi, N. Fiaschini, and P. P. Prosini, "Preparation of Electrospun Membranes and Their Use as Separators in Lithium Batteries," *Batteries*, vol. 9, no. 4, p. 201, 2023.
- [20] D. Gugulothu, A. Barhoum, R. Nerella, R. Ajmer, and M. Bechelany, "Fabrication of nanofibers: electrospinning and non-electrospinning techniques," *Handbook of nanofibers*, pp. 45-77, 2019.
- [21] I. M. Alkaç, B. Çerçi, C. Timuralp, and F. Şen, "2 - Nanomaterials and their classification," in *Nanomaterials for Direct Alcohol Fuel Cells*, F. Şen Ed.: Elsevier, 2021, pp. 17-33.
- [22] P. R. Ilango *et al.*, "Electrospun Flexible Nanofibres for Batteries: Design and Application," *Electrochemical Energy Reviews*, vol. 6, no. 1, p. 12, 2023.
- [23] A. Vaseashta and N. Bölgen, "Electrospun Nanofibers."
- [24] H. Jeong, J. Hwang, J. Kim, W.-J. Song, and K. J. Lee, "Syringeless electrospinning of PVDF/SiO2 as separator membrane highfor batteries," performance lithium-ion Materials Chemistry and Physics, p. 126354, 2022.
- [25] M. Zou *et al.*, "High-performance electrospun membrane for lithium-ion batteries," *Journal of Membrane Science*, vol. 637, p. 119597, 2021.
- [26] X. Wang, Y. Fang, X. Yan, S. Liu, X. Zhao, and L. Zhang, "Highly conductive polymer electrolytes based on PAN-PEI nanofiber membranes with in situ gelated liquid electrolytes for lithium-ion batteries," *Polymer*, vol. 230, p. 124038, 2021.
- [27] M. Li *et al.*, "Enhanced the mechanical strength of polyimide (PI) nanofiber separator via PAALi binder for lithium ion battery," *Composites Communications*, vol. 24, p. 100607, 2021.
- [28] S.-J. Lin and G. Wu, "Thermal Degradation Kinetics Analysis of

- [35] Y. Wang, "Separator wettability enhanced by electrolyte additive to boost the electrochemical performance of lithium metal batteries," *Nano-Micro Letters*, vol. 13, pp. 1-3, 2021.
- [36] J. Li *et al.*, "Electrospun fluorinated polyimide/polyvinylidene fluoride composite membranes with high thermal stability for lithium ion battery separator," *Advanced Fiber Materials*, pp. 1-11, 2022.
- [37] M. Palanisamy, K.-W. Lin, C.-T. Lo, and V. G. Pol, "In Situ Thermal Safety Aspect of the Electrospun Polyimide-Al2O3 Separator Reveals Less Exothermic Heat Energies Than Polypropylene at the Thermal Runaway Event of Lithium-Ion Batteries," ACS applied materials & interfaces, vol. 14, no. 24, pp. 28310-28320, 2022.
- [38] J. Zhang, *et al.*, "Renewable and superior thermal-resistant cellulose-based composite nonwoven as lithium-ion battery separator", *ACS applied materials & interfaces*, vol. 5, pp. 128– 134, 2013.
- [39] J.H. Kim, et al., "Functionalized nanocellulose-integrated heterolayered nanomats toward smart battery separators", Nano Letters, vol. 16, pp. 5533–5541, 2016.