

واژه‌های کلیدی:

الکترولیت‌های جامد
الکترولیت‌های مایع
الکترولیت‌های پلیمری
پیل‌ها
غشا

کاربرد پلیمرها به عنوان الکترولیت جامد در پیل‌ها و غشاهای گذرده یون

فاطمه رفیع منزلت*، زهرا نوروزی

اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی پلیمر

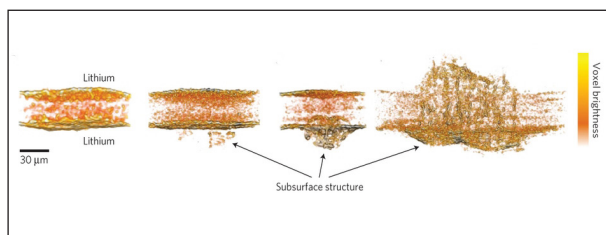
چکیده ...

الکترولیت‌های درون پیل‌ها، به الکترولیت‌های مایع، الکترولیت‌های جامد معدنی و الکترولیت‌های پلیمری جامد تقسیم می‌شوند. در مایعات، همه یون‌ها متحرک هستند و در رسانایی سهمیم هستند. در الکترولیت‌های جامد، اغلب فقط یکی از یون‌ها متحرک است. انواع متفاوتی از الکترولیت‌های جامد وجود دارند که عبارتند از رساناهای یون اکسید شده، رساناهای یون فلئوئورید، رساناهای یون نقره و مس، رساناهای یون سدیم و پتاسیم، رساناهای یون لیتیم، رساناهای پروتونی و الکترولیت‌های جامد پلیمری. اکثر باتری‌های پلیمری از نوع Li/PEO-Li salt/IC هستند. مکانیسم انتقال بار پلیمرها با بلورهای معدنی متفاوت است و در واقع شبیه انتقال یون در محیط مایع است. این الکترولیت‌ها در پیل‌های سوختی به عنوان غشای رسانای پرتون، در باتری‌های لیتیومی به عنوان غشای تبادل یون Li و در حسگرهای حساس به رطوبت به عنوان غشا کاربرد دارند. به طور کلی این پلیمرها را می‌توان به دو دسته پیل الکترولیت‌ها و الکترولیت‌های پلیمری تقسیم کرد. در الکترولیت‌های پلیمری برخلاف پلی الکترولیت‌ها، زنجیر آنها حامل یون نیست ولی یون‌های حاصل از نمک‌ها در اطرافشان قرار می‌گیرند و شامل الکترولیت پلیمری خشک، الکترولیت پلیمری ژلی و الکترولیت پلیمری کامپوزیتی هستند. تحرک یونی در الکترولیت‌ها با تحرک زنجیر پلیمری توأم است، لذا رسانایی و انتقال یون به فاز آمورف پلیمر و Tg مربوط می‌شود. پلی الکترولیت‌ها بر حسب ساختار و صورت‌بندی کاربردهایی در پایدارکننده‌های کلئوئیدی، پوشش‌های زیست سازگار، غشاها (دستگاه‌های کنترل pH) و فناوری زیست حسگرها پیدا کرده‌اند. پلی الکترولیت‌ها در پزشکی (مثلاً در سامانه‌های تحویل دارو)، به عنوان امولسیون کننده در تصفیه‌ی آب، صنعت نفت، در صنایع رنگ و غذا و لوازم آرایشی و بهداشتی و همچنین در وسایل الکتروشیمیایی جامد مثلاً به عنوان غشا در باتری‌های لیتیومی، پیل‌های سوختی، خازن‌ها، وسایل الکتریکی نشر نوری و همچنین در سل‌های خورشیدی حساس شده رنگی، کاربردهایی دارند. گستره‌ی عظیمی از کاربردهای باتری‌های لیتیومی از وسایل الکتریکی سبک قابل حمل گرفته تا الکتروموبایل‌ها مورد توجه است. مزیت مهم این پیل‌های لیتیومی پلیمری این است که می‌توان باتری‌ها را به هر صورتی شکل دهی کرد. این امر می‌تواند برای تولیدکنندگان موبایل، که دائماً در حال کار روی تلفن‌های کوچکتر، نازکتر و سبکتر هستند، مهم باشد. در این میحث در مورد انواع الکترولیت‌ها و پلی الکترولیت‌های پلیمری، ساختار، کاربرد، سنتز و روش‌های بررسی خواص آنها اطلاعات مفیدی ارائه شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Frafiemanzelat@sci.ui.ac.ir

می‌شوند. اما استفاده از غشاهای پلیمری باعث کاهش یا نبود این مسیرهای آزاد پیوسته می‌شوند (شکل ۱).



شکل (۱) نمایی از انتشار دندریت لیتیومی در پیل حاوی غشای پلیمری

۱ مقدمه و معرفی

۱-۱ الکترولیت

به موادی گفته می‌شود که وقتی در آب حل می‌شوند یون، تولید کنند و قادر به هدایت یون‌ها باشند. آنها می‌توانند به اسیدها، بازها و نمک‌ها تقسیم شوند. علاوه بر این بعضی از گازها نیز می‌توانند تحت شرایط دمایی بالا و فشار پایین به عنوان الکترولیت عمل کنند. این محلول‌ها به خاطر امکان تحرک یون‌های مثبت و منفی، الکتروسیسته را هدایت می‌کنند [۱].

۱-۱-۱ انواع الکترولیت‌های درون پیل‌ها [۲-۵]

الکترولیت‌های درون پیل‌ها، به الکترولیت‌های مایع، الکترولیت‌های جامد معدنی و الکترولیت‌های پلیمری جامد تقسیم می‌شوند.

الکترولیت‌ها حداقل دو نوع یون با بار مخالف را شامل می‌شوند. در مایعات، همه یون‌ها متحرک هستند و در رسانایی سهیم هستند. در الکترولیت‌های جامد، اغلب فقط یکی از یون‌ها متحرک است. الکترولیت‌های جامد دست‌های از موادی که نشان دهنده رسانایی یونی بالا، مثل محلول‌های الکترولیتی هستند. انواع متفاوتی از الکترولیت‌های جامد وجود دارند که عبارتند از رساناهای یون اکسید شده، رساناهای یون فلئورید، رساناهای یون نقره و مس، رساناهای یون سدیم و پتاسیم، رساناهای یون لیتیوم، رساناهای پروتونی و الکترولیت‌های جامد پلیمری.

الکترولیت‌های پلیمری مزایایی مانند سهولت فرآوری و تشکیل فیلم‌های انعطاف‌پذیر را دارند. اولین بار آرماند پیشنهاد تهیه فیلم نازک الکترولیت‌های پلیمری جامد پلی اتیلن اکسید PEO را در باتری‌های الکترولیتی جامد مطرح کرد. اکثر باتری‌های پلیمری از نوع Li/PEO-Li salt/IC هستند که (Ionic Conductor) می‌تواند ترکیبی بین لایه‌ای باشد.

۱-۱-۲ مزایای استفاده از غشای پلیمری به عنوان اجزای الکترولیت در پیل [۶، ۷]

۱-۱-۲-۱ الف جلوگیری از رشد دندریت

در جداکننده‌های مرسوم که شامل مقدار زیادی الکترولیت هستند یک راه عبوری پیوسته بین آن‌د و کاتد وجود دارد که امکان تشکیل و رشد دندریت‌های لیتیومی، یعنی الیاف میکروسکوپی از لیتیوم که از سطح الکتروود لیتیوم جوانه می‌زنند، را زیاد می‌کنند که این دندریت‌ها ضمن کاهش بازده چرخه، در نهایت باعث قطع جریان داخلی پیل

۱-۱-۲-۲ ب پایداری افزایش یافته در مقابل تغییر حجم الکتروود در طول چرخه

در طول چرخه شارژ - تخلیه شارژ به دلیل واکنش‌های اکسایش - کاهش در سطح الکتروودها، حجم آنها تغییر می‌کند که غشای جداکننده پلیمری، در مقابل این تغییر حجم الکتروودها، مقاوم است.

۱-۱-۲-۳ ج کاهش واکنش‌پذیری نسبت به الکترولیت‌های مایع

الکترولیت‌های پلیمری به خاطر طبیعت شبه جامدشان واکنش‌پذیری کمتری از الکترولیت مایع نشان دهند.

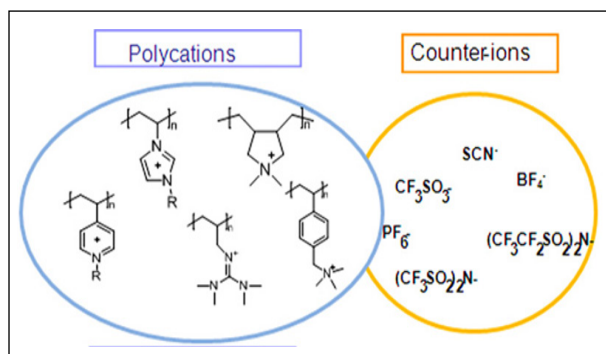
۱-۱-۲-۴ د ایمنی بهبود یافته

ساختار حالت جامد باتری الکترولیت پلیمری در برابر تکان‌های سخت، ارتعاش و تغییر شکل مکانیکی تحمل بیشتری دارند.

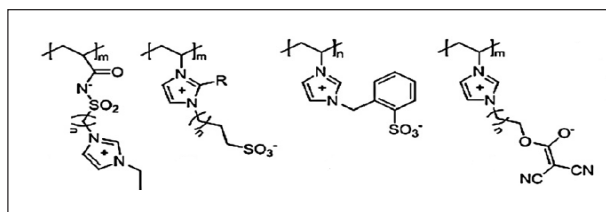
۱-۱-۲-۵ ه انعطاف‌پذیری بهتر و نقص ساختاری کمتر

به دلیل نیاز به باتری‌های کوچکتر و سبکتر، شکل باتری یکی از موضوعات اصلی مطرح شده است. یک باتری مستطیل شکل اغلب نسبت به یک باتری استوانه‌ای معمولی فضای مؤثرتری را در وسایل الکترونیکی مورد مصرف مثل تلفن همراه و لبتاپ اشغال می‌کند.

اگرچه الکترولیت‌های پلیمری به طور رسمی به عنوان الکترولیت جامد دسته‌بندی می‌شوند، مکانیسم انتقال بار آنها کاملاً با بلورهای معدنی متفاوت است و در واقع شبیه انتقال یون در محیط مایع است. علاوه بر این حرکات زنجیری یا نوآرایی‌های پلیمر میزبان به انتقال یون کمک می‌کنند.



شکل (۳) واحد تکرارشونده تشکیل دهنده ی پلی کاتیون و زوج یون همراه



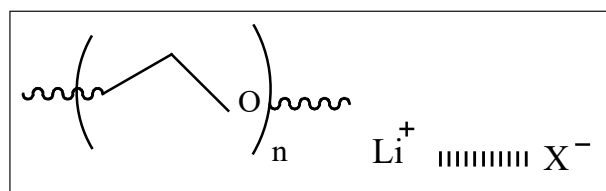
شکل (۴) واحد تکرارشونده تشکیل دهنده پلی آمفولیت ها

۲-۱-۱-۲ الکترولیت های پلیمری

به پلیمرهایی که زنجیر آنها حامل یون نیست ولی یون های حاصل از نمک ها در اطرافشان قرار می گیرند و با زنجیر پلیمری برهمکنش برقرار کرده، از این طریق باعث رسانایی می شوند، الکترولیت پلیمری گفته می شود [۴، ۶، ۸].

۲-۱-۱-۲ الف الکترولیت پلیمری خشک

شامل میزبان پلیمری با یک نمک است که در آن میزبان پلیمری به عنوان حلال جامد عمل می کند و شامل هیچ حلال آلی نیستند (شکل ۵).



شکل (۵) PEO با نمکی از لیتیم

۲-۱-۱-۲ ب الکترولیت پلیمری ژلی

شامل پلیمر، نمک و یک حلال قطبی است که به عنوان نرم کننده استفاده شده است. الکترولیت ژلی به دو نوع گرمانرم و شبکه ای شده، تقسیم می شود (شکل ۶).

۳-۱-۱ الکترولیت های پلیمری جامد (Solid Polymer Electrolyte (SPE))

از جمله ویژگی های باتری های پلیمری استفاده کننده از SPE ها می توان به طراحی اندازه آسانتر و انعطاف پذیری بهتر، جلوگیری از نشت، مقاومت در برابر آتش و اطفای خودکار اشاره کرد. همچنین ساختار ورقه ورقه شده از الکتروود و الکترولیت در اینها قابلیت اطمینان بالایی در برابر ضربه و ارتعاش دارد. فاصله الکتروودها میتواند با استفاده از الکترولیت پلیمری کم و در نتیجه ظرفیت آن افزایش یابد. به خاطر کاهش در امپدانس (مقاومت ظاهری) بین سطح الکتروود و الکترولیت، بهبود در چرخه نیز مورد انتظار است [۸].

۲-۱-۱ کاربرد الکترولیت های جامد در پیل ها

این الکترولیت ها در پیل های سوختی به عنوان غشای رسانای پروتون، در باتری های لیتیومی به عنوان غشای تبادل یون Li و در حسگرهای حساس به رطوبت به عنوان غشا [۸] کاربرد دارند.

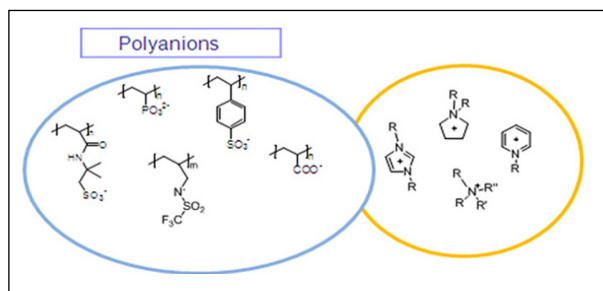
۲-۱-۱-۱ دسته بندی پلیمرهای انتقال یون

به طور کلی این پلیمرها را می توان به دو دسته تقسیم کرد: (۱) پلی الکترولیت ها، (۲) الکترولیت های پلیمری

۲-۱-۱-۱ پلی الکترولیت ها

پلیمرهایی هستند که گروه های قابل یونیزه شده ی باردار مثبت یا منفی و یا هر دو را حمل می کنند. خواص این پلیمرها در محلول و در سطوح باردار به کسر تفکیک پذیری گروه های یونی، کیفیت حلال برای بستر پلیمری، ثابت دی الکتریک محلول، غلظت نمک و برهمکنش های پلیمر - سوبسترا بستگی دارد [۶، ۹].

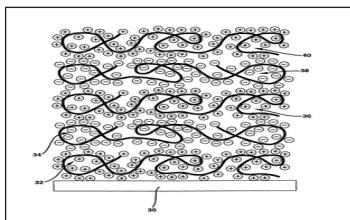
پلی الکترولیت ها را بر حسب بارشان به ۳ دسته پلی آنیون ها (شکل ۲)، پلی کاتیون ها (شکل ۳) و پلی آمفولیت ها (شکل ۴)، (حامل هر دو بار مثبت و منفی اند) تقسیم می کنند [۱۰، ۱۱].



شکل (۲) انواع واحد تکرارشونده تشکیل دهنده ی پلی آنیون و زوج یون همراه

۳-۱-۱ پلی‌الکترولیت‌های خطی

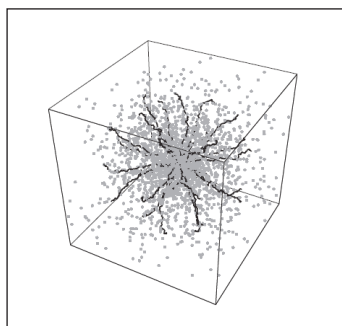
در آب محلول بوده، هموپلیمرهای آنها پایداری زیادی نشان نمی‌دهند (شکل ۸).



شکل (۸) ساختار پلی‌الکترولیت خطی

۳-۱-۲ شاخه‌دار

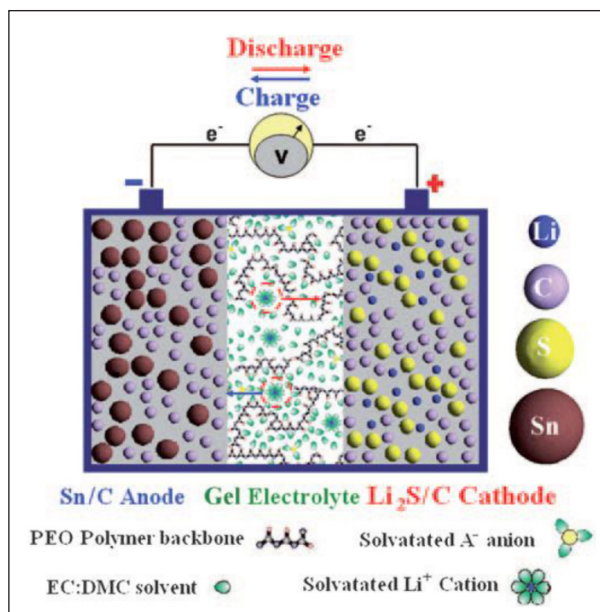
ساختارهای شاخه‌دار به شکل‌های برس استوان‌های، دندریتی، پیوندی و ستارهای دارای گروه‌های عاملی قابل یونش بوده، مجموع رفتار پیچیده و منحصر به فردی در محلول در نزدیک سطوح یا بین سطوح در مقایسه با هم‌تاهای خطی خود دارند. گر انرژی کاهش یافته پلی‌الکترولیت‌های شاخه‌دار به خاطر ابعاد کوچک مولکولی، خیلی کمتر از پلیمرهای خطی با وزن مولکولی مشابه است. افزودن نمک به محلول پلی‌الکترولیت‌های شاخه‌دار گر انرژی آنها را کاهش می‌دهد [۱۳].



شکل (۹) ساختار پلی‌الکترولیت شاخه‌دار

۳-۱-۳ شبکه‌ای

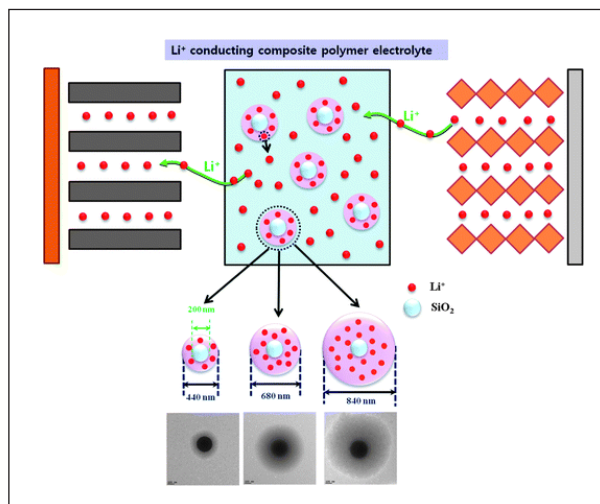
ژل پلی‌الکترولیتی خشک از یک شبکه با اندازه میکروسکوپی باردار و زوج یونها تشکیل می‌شود. وقتی این شبکه در تماس با حلال قرار داده می‌شود با جذب مولکول‌های حلال ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر متورم می‌شود [۱۴]. زوج یونها در داخل ژل با ایجاد الکترون خنثایی محبوس می‌شوند. این پلی‌الکترولیت‌ها در ساختار غشای حسگرهای رطوبتی استفاده می‌شود (شکل ۱۰) [۱۵].



شکل (۶) ساختاری از الکترولیت ژلی

۲-۱-۱-۲ ج- الکترولیت پلیمری بر پایه کامپوزیت پلیمری

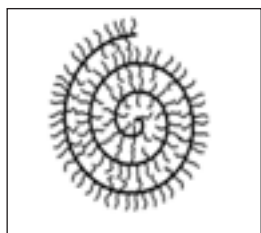
شامل ذرات جامد معدنی با فضای سطحی زیاد در ارتباط با یک پلیمر جامد خشک یا سامانه ژل پلیمری هستند (شکل ۷).



شکل (۷) ساختار الکترولیت کامپوزیت پلیمری

۳-۱-۲ تقسیم‌بندی پلی‌الکترولیت‌ها بر اساس طراحی ساختار

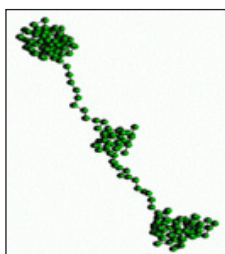
پلی‌الکترولیت‌ها را از لحاظ شکل ساختاری می‌توان به سه دسته تقسیم کرد [۱۲]:



شکل (۱۲) ساختاری از پلی الکترولیت حلزونی

۴-۱-۳ شبه گردنبند مرواریدی

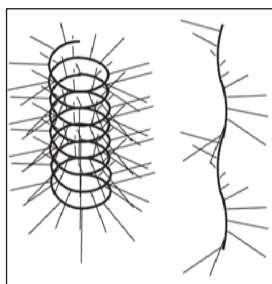
در پلی الکترولیت‌های آبگریز، تأثیر متقابل بین انرژی سطح آب گریز و دافعه‌ی الکتروستاتیک بین بارها، به ساختار شبه گردنبند مرواریدی از دانه‌های متصل شده توسط یک رشته‌ی نازک، منجر می‌شود (شکل ۱۳).



شکل (۱۳) ساختاری از پلی الکترولیت مروارید مانند

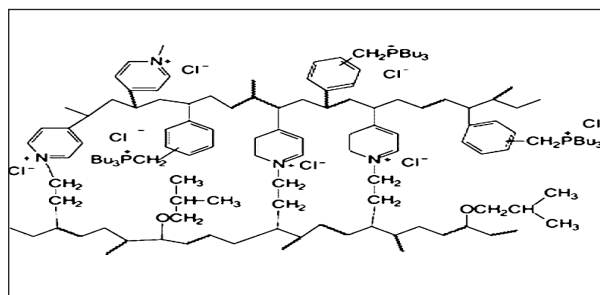
۴-۱-۴ مارپیچی

مارپیچ‌های α معمولاً به وسیله یک خط مارپیچی منفرد نشان داده می‌شوند (شکل ۱۴). در محلول، بر هم کنش با حلال بر ساختار محدودیت بیشتری تحمیل می‌کند و باعث می‌شود تا ماکرومولکول‌ها شکل ساختاری تصادفی، شبه میله (از جمله مارپیچی) یا تراکم (کره‌های طبیعی) را اتخاذ کنند [۱۷]. این اثر نتیجه نیروی بین مولکولی بین پلی الکترولیت‌ها و آب است که به انحلال‌پذیری در آب منجر می‌شود. این ویژگی رفتار صورت‌بندی پلی الکترولیت‌ها در محلول آبدار شامل تبدیل مارپیچ به فنر در شرایط معینی از pH و قدرت یونی است [۱۸].



شکل (۱۴) ساختاری از پلی الکترولیت مارپیچی

در دهه‌ی گذشته تحقیقات روی الکترولیت‌های پلیمری ژلی متمرکز شده بود. در سامانه‌های نرم شده، مثل PAN گرماسخت و PVDF هم رسانایی بالا ($ca. 10^{-3}$ S/cm) و هم خواص مکانیکی نسبتاً خوبی به دست آمده است. اما سامانه‌های الکترولیت پلیمری سنتی عده‌های انتقال یون لیتیم کمی دارند. همچنین مشکل نشت حلال به وسیله‌ی جایگزینی الکترولیت‌های مایع با الکترولیت‌های پلیمری ژلی کاملاً حل نشده است.



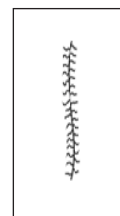
شکل (۱۰) ساختار پلی الکترولیت شبکه‌ای شده

۴-۱-۱ تقسیم بندی پلی الکترولیت‌ها بر اساس صورت بندی زنجیر

صورت بندی هر پلیمری تحت تأثیر عوامل مختلفی قرار می‌گیرد از جمله ساختار پلیمر و میل ترکیبی حلال که در مورد پلی الکترولیت‌ها بار نیز مؤثر است. بر این اساس پلی الکترولیت‌ها را از لحاظ ساختار صورت بندی به ۵ دسته تقسیم بندی می‌کنند [۱۱، ۱۶].

۴-۱-۱-۱ میله‌ای

در این حالت توزیع متقارن زنجیرهای جانبی باعث صورت‌بندی شبه میله می‌شود (شکل ۱۱).

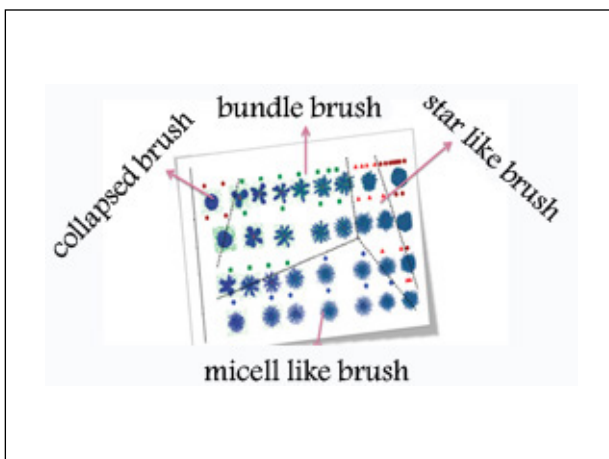


شکل (۱۱) ساختاری از پلی الکترولیت میله‌ای

۴-۱-۲ گلوله‌ی یا اسپیرالی

توزیع نامتقارن زنجیرهای جانبی باعث صورت بندی حلزونی یا گلوله‌ی می‌شود (شکل ۱۲).

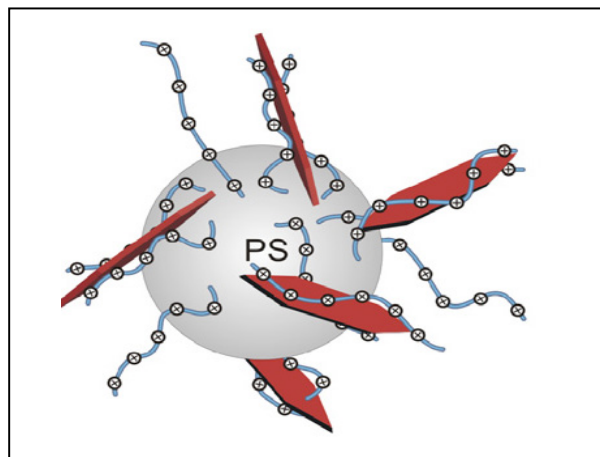
صورت‌بندی تجمع یافته. برس‌های پلی‌الکترولیتی کروی کاربردهایی در پایدارکننده‌های کلوئیدی، پوشش‌های زیست‌سازگار، غشاهای (دستگاه‌های کنترل pH) و فناوری زیست‌حسگرها پیدا کرده‌اند [۱۱].



شکل (۱۶) انواع صورت‌های برس‌های پلی‌الکترولیت کروی

۴-۱-۵ برس‌های پلی‌الکترولیتی کروی

اگر زنجیرهای پلی‌الکترولیتی خطی طولانی به طور چگال به سطح جامد مسطح یا منحنی، مانند سطح پروتئین یا ویفرسیلیکون (Silicon Wafer) یا هر سطح جامد دیگری پیوند شوند، برس پلی‌الکترولیتی حاصل می‌شود (شکل ۱۵) [۱۶].

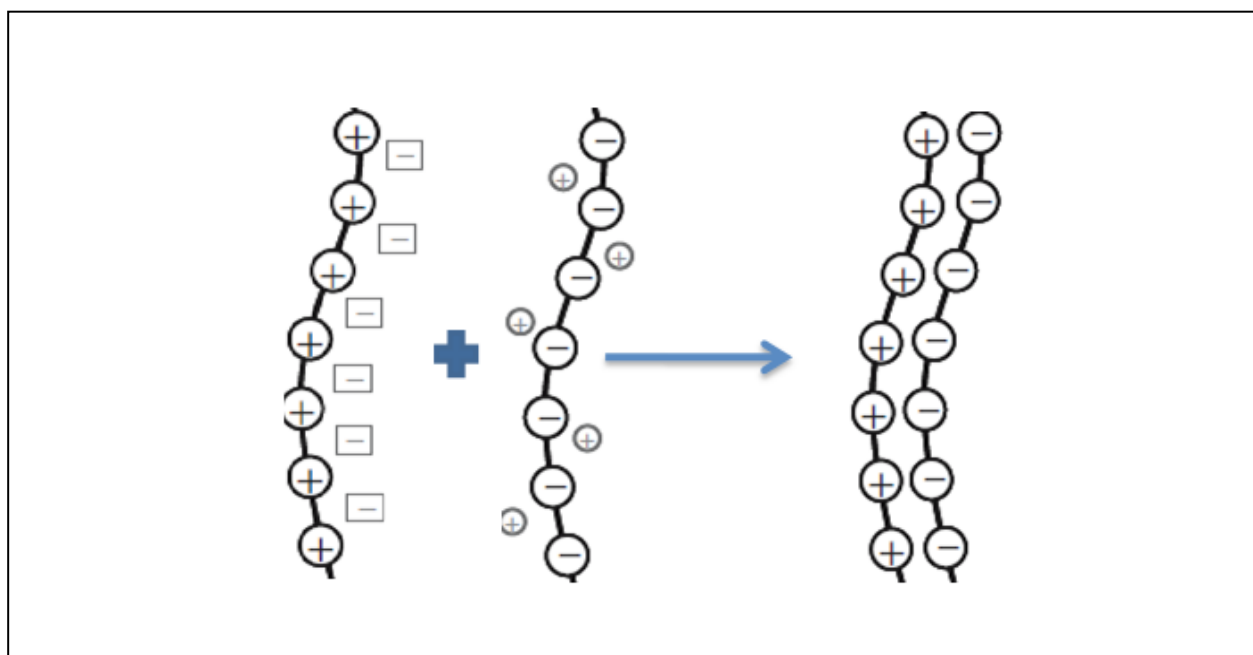


شکل (۱۵) ساختاری از برس‌های پلی‌الکترولیتی کروی

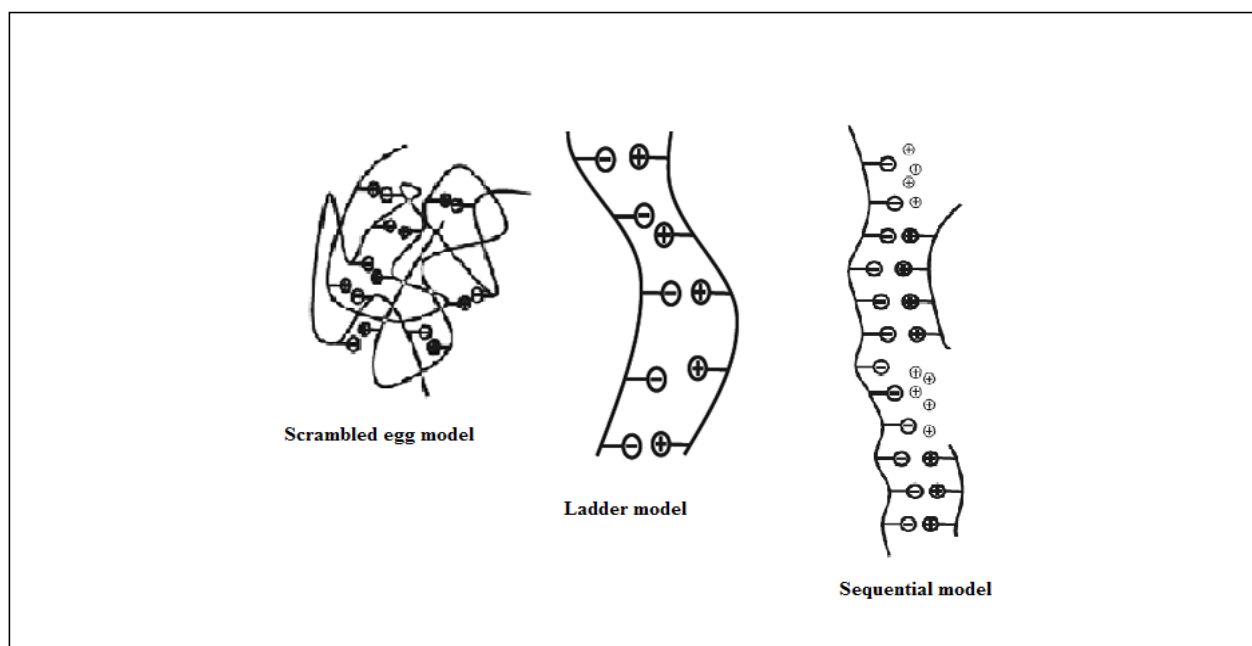
۴-۱-۶ کمپلکس پلیمری

وقتی دو زنجیر پلیمری با بار مخالف کنار هم قرار می‌گیرند کمپلکس پلیمری تشکیل می‌شود که وقتی بارها روی زنجیر اصلی باشند، به صورت شکل ۱۷ دیده می‌شود [۱۹].

برس‌های پلی‌الکترولیتی کروی خود در چهار صورت وجود دارند (شکل ۱۶) [۱۱]: صورت‌بندی شبه ستاره، صورت‌بندی دست‌های، صورت‌بندی شبه مایسلی و



شکل (۱۷) ساختار کمپلکس پلیمری



شکل (۱۸) مدل‌های متفاوتی از کمپلکس پلیمری

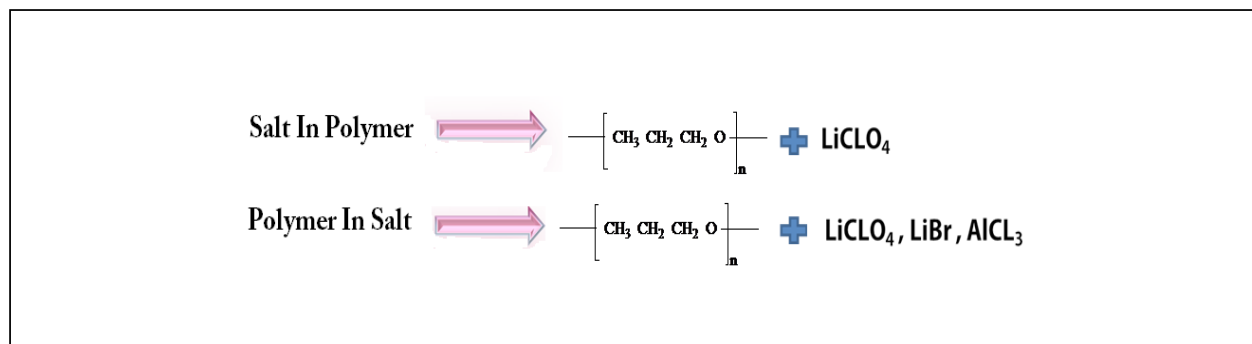
مدل متوالی دیده می‌شود (شکل ۱۸) [۱۹].

و هنگامیکه بارها روی زنجیر جانبی قرار دارند ساختار آن به صورت مدل نرده‌بانی، مدل تخم‌مرغ در هم تنیده یا

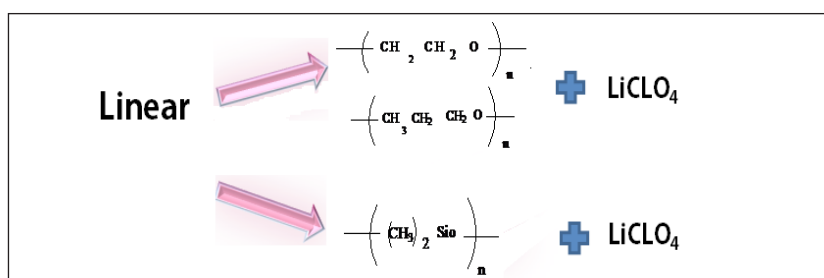
الکترولیت‌های پلیمری به دو صورت پلیمر در نمک و نمک در پلیمر Salt in Polymer وجود دارند، که نوع پلیمر در نمک شامل مقدار کمی نمک حل شده در مقدار زیادی پلیمر است که رسانایی محدوده $10^{-8} - 10^{-4}$ (S/cm) در دمای اتاق دارند و برای کاربرد در باتریها چندان مطلوب نیستند. نوع نمک در پلیمر که به تازگی بررسی شده است شامل آنیون‌های متفاوتی از نمک لیتیم با مقادیر کمی از پلیمر است که در دمای اتاق در حدود 0.02 S/cm رسانایی دارد و برای استفاده در باتری‌ها مطلوب است (شکل ۱۹) [۴، ۷، ۲۰، ۲۱].

۵-۱ الکترولیت‌های پلیمری خشک

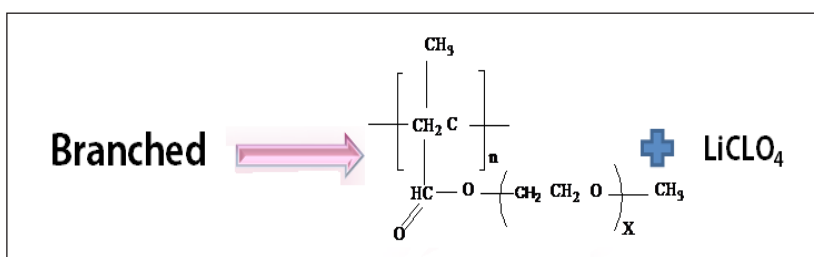
در سال ۱۹۷۳ اولین اندازه‌گیری‌ها روی رسانایی کمپلکس‌های پلی اتیلن اکساید PEO با نمک فلز قلیایی توسط رایت Wright انجام شد. نمک لیتیم کمپلکس شده با PEO و پلی پروپیلن اکساید PPO بیشترین الکترولیت‌های پلیمری جامد خشک هستند که بررسی شده‌اند. زیرا آنها با تشکیل کمپلکس‌های خیلی پایدارتر، بدون اضافه کردن هرگونه حلال آلی، از هر یک از گروه‌های پلیمری، رسانایی یونی بیشتری دارند.



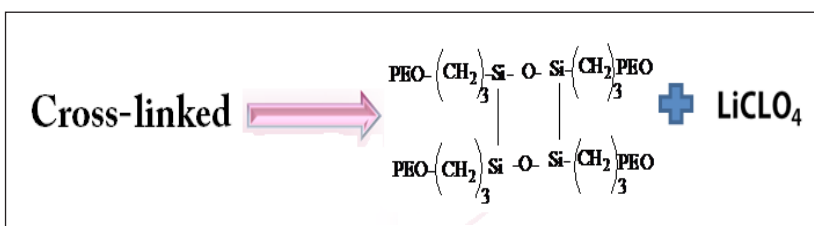
شکل (۱۹) ساختار الکترولیت پلیمری



شکل (۲۰) ساختارهایی از الکترولیت پلیمری خشک (خطی)

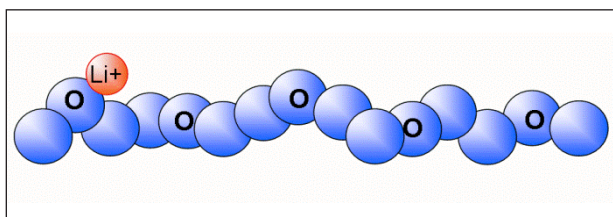


شکل (۲۱) ساختاری از الکترولیت پلیمری خشک (شاخه دار)



شکل (۲۲) ساختاری از الکترولیت پلیمری خشک (شبکه ای شده)

بیس (تری فلئوئورو متان سولفونیل) ایمید (LITFSI) و لیتیم تریس (تری فلئوئورو متان سولفونیل) متید (LiTFSM) [۷]. چون تحرک یونی در الکترولیت ها با تحرک زنجیر پلیمری توأم است، رسانایی و انتقال یون به فاز آمورف پلیمر و Tg مربوط می شود. به طوری که حدود ۱۰۰°C بالای نقطه ذوب کمپلکس، رسانایی نمک PEO-Li سه درجه بزرگ تر از دمای اتاق است (شکل ۲۳) [۷، ۲۲].



شکل (۲۳) ساختار PEO به همراه یون Li

الکترولیت های پلیمری جامد خشک را می توان به سه دسته خطی، شاخه دار و شبکه ای شده تقسیم کرد. پلیمرهای خطی به دو دسته پلی اترها (مثل PEO و PPO) و پلی سیلوکسان ها (مثل پلی دی متیل سیلوکسان) تقسیم می شوند (شکل ۲۰) [۴، ۶، ۷، ۲۰].

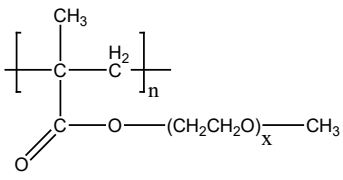
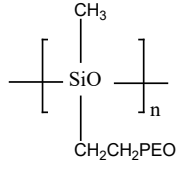
از پلیمرهای شاخه دار می توان پلی آکریلات هایی مثل پلی متوکسی متیل متاکریلات و از پلیمرهای شبکه ای شده می توان پلی اتوکسی پروپیلن شبکه ای شده توسط گروه های سیلیکونی را نام برد (شکل ۲۱ و ۲۲).

در الکترولیت های پلیمری احتمال مهاجرت آنیون با الکترولیت پلیمری روی عملکرد الکتروود مؤثر بوده، آن را کاهش می دهد و باعث کاهش عدد انتقال نیز می شود. به منظور کاهش مهاجرت آنیونی، نمک های کمپلکس شده شامل آنیون های آلی بزرگ هستند. مثل لیتیم

تحرك کمتر زنجير، شبکه‌ها رسانایی کمتری از نوع خطی دارند. به طور کلی الکترولیت‌های پلیمری جامد خشک، رسانایی کمی در دمای اتاق دارند؛ از این رو کاربردشان در باتری‌های عملگر دمای محیط، کم می‌شود.

در جدول ۱ رسانایی تعدادی از این سامانه‌ها در دمای اتاق با هم مقایسه شده است [۷]. سامانه‌های خطی و شاخه‌دار مقاومت مکانیکی کمی دارند. شبکه‌ای کردن، باعث افزایش مقاومت مکانیکی می‌شود؛ اما از سوی دیگر به دلیل امکان

جدول ۱ انواع الکترولیت‌های پلیمری خشک و رسانایی آن‌ها در دمای اتاق

سامانه پلیمری	واحد تکرار شونده	الکترولیت پلیمری	رسانایی (S/cm)
خطی‌ها			
PEO	$\text{---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{---}$	$(\text{PEO})_8\text{-LiClO}_4$	10^{-8}
PPO	$\text{---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{---}$	$(\text{PPO})_8\text{-LiClO}_4$	10^{-8}
POM	$\text{---}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{---}$	POM-LiClO ₄	10^{-8}
پلی سیلوکسان	$\text{---}((\text{CH}_2)_2\text{SiO})_n\text{---}$	DMS-LiClO ₄	10^{-4}
شاخه‌دارها			
اترهای شاخه‌دار شانه‌ای		$(\text{PMG})_{22}\text{-LiCF}_3\text{SO}_3$	3×10^{-9}
شبکه‌ای‌ها			
کوپلیمرهای دسته‌ای	$\text{PEO-(CH}_2)_3\text{-Si-O-Si-(CH}_2)_3\text{-PEO}$ $\text{PEO-(CH}_2)_3\text{-Si-O-Si-(CH}_2)_3\text{-PEO}$	$(\text{PEO-PPO-PEO})\text{-SC-LiClO}_4$	$1/5 \times 10^{-9}$
پلی سیلوکسان‌ها		PGPS-LiClO ₄	10^{-4}
پلیمر در نمک			
PPO	$\text{---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{---}$	$\text{PPO-LiClO}_4\text{-LiBr-AlCl}_3$	2×10^{-2}

۶-۱-۱ الکترولیت های پلیمری ژلی

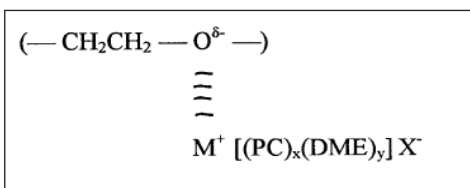
در سال ۱۹۷۵، فیویلید (Feuillade) و پرچ (Perche) ایده‌ی نرم شدن پلیمر با محلول آپروتیک، شامل نمک فلز قلیایی، که در ماتریس پلیمری به دام افتاده است، را بیان کردند. این سامانه‌ها که به الکترولیت ژلی معروف شدند، رسانایی یونی نزدیک به الکترولیت مایع را نشان می‌دهند [۴، ۶، ۷، ۲۳]. ژل‌های پلیمری را می‌توان به ۴ دسته کلی تقسیم کرد.

۶-۱-۱-۱ ژل های بر پایه پلی اتیلن اکسید (PEO)

الکترولیت های Li_x-PEO_n (نرم شده با پروپیلن کربنات (PC) یا اتیلن کربنات (EC) جامدات نرمی با پایداری مکانیکی ضعیف، اما رسانایی افزایش یافته تا 10^{-3} S/cm در دمای اتاق هستند. پایداری مکانیکی ضعیف به خاطر حل شدن PEO در حلال هاست. شبکه‌ای کردن پلیمرها، ضمن کاهش حل شدن پلیمر در حلال‌های آلی، به گیرافتادن الکترولیت مایع در ماتریس پلیمری کمک می‌کند.

۶-۱-۱-۲ ژل های بر پایه پلی آکریلونیتریل (PAN)

در این ژل‌ها به خاطر نبود اکسیژن، عدد انتقال بیشتر از ۰/۵ است (تا حدود ۰/۷). در ژل‌های پلیمری کمپلکس شدن یون Li هم با ماتریس پلیمری و هم حلال صورت می‌گیرد، هر چه گروه قطبی پلیمر، قطبیت بیشتری داشته باشد، بین ماتریس پلیمری و یون Li کمپلکس قوی تری ایجاد می‌شود. در نتیجه ماتریس پلیمری به عنوان عامل کپسوله کننده، تحرک و رسانایی یون لیتیم را کاهش می‌دهد (شکل ۲۴).



شکل (۲۴) نمایش برهم کنش یون لیتیم با بستر پلیمری اکسیژن دار و نرم کننده حلالی

۶-۱-۳ ژل های بر پایه پلی وینیلیدین فلوراید (PVdF)

مقاومت مکانیکی در این ژل‌ها به محتوای PVdF وابسته است؛ اما رسانایی عمدتاً به گرانشی محیط و غلظت نمک لیتیم بستگی دارد. این ژل‌ها بلورینگی بالایی دارند که باعث کاهش رسانایی آن‌ها می‌شود. حضور نرم کننده به افزایش در رسانایی کمک می‌کند، اما استفاده از مقدار زیادی آن، باعث کاهش در مقاومت مکانیکی می‌شود. بیشترین پایداری مکانیکی ژل‌ها به ازای ۱۲-۱۰ درصد از نرم کننده و ۸۰-۷۰ درصد از پلیمر به دست می‌آید [۴، ۶، ۷، ۲۳].

۶-۱-۴ ژل های بر پایه سایر پلیمرها

پلیمرهایی مانند PVC، PMMA و... در این دسته قرار می‌گیرند. مقاومت مکانیکی آن‌ها معمولاً کم است. فیلم‌های تشکیل شده توسط آن‌ها نسبت به سه مورد قبلی همگنی و یکنواختی کمتری دارند. در جدول ۲ تعدادی از این سامانه‌های ژلی به همراه رسانایی آن‌ها در دمای اتاق ذکر شده است.

جدول ۲ انواع الکترولیت‌های ژلی به همراه رسانایی در دمای اتاق آن‌ها

رسانایی (S/cm)، $20^{\circ}C$	الکترولیت پلیمری	پلیمر میزبان	سامانه پلیمری
10^{-3}	$(PEO)_8-LiClO_4(EC:PC, 20 mol)$	پلی (اتیلن اکسید)	خطی PEO
8×10^{-4}	$(PEO)_8-LiClO_4(PC, 50mol)$	پلی (اتیلن اکسید)	شبکه‌ای شده PEO
$1/5 \times 10^{-3}$	$PVdF-LiN(CF_3SO_2)_2(EC:P-75mol\%C)$	پلی (وینیلیدین فلوراید)	PVdF
10^{-3}	$PEI-LiClO_4-PC$	پلی (اتیلن ایمین)	PEI
10^{-3}	$PAN-(EC:PC:LiClO_4), 38-32:21:8\%mol$	پلی (آکریلونیتریل)	PAN

۷-۱ کامپوزیت های پلیمری

اکسید، تیتانیوم اکسید، آلومینا، یاف شیشه و ... به درون ماتریس پلیمری استفاده و کامپوزیت الکترولیت پلیمری حاصل شد [۴، ۶، ۷، ۲۱، ۲۴]. جدول ۳ بیانگر رسانایی تعدادی از این کامپوزیت های پلیمری در دمای اتاق است [۷، ۲۵]. همانطور که در جدول نشان داده شده بیشترین رسانایی از مرتبه 10^{-2} درباره کامپوزیت های بر پایه ی الکترولیت ژلی PAN و ژئولیت به دست آمده است [۷].

وستون (Weston) و استیل (Steel) اولین بار ایده جای دادن ذرات ویژه بی اثر الکتروشیمیایی درون ماتریس پلیمری را به منظور افزایش مقاومت مکانیکی بیان کردند. سپس با دیدن افزایش پایداری ابعاد الکترولیت های پلیمری برای باتری های لیتیومی، ذرات پرکننده بی اثر دیگر مثل زیرکونیم

جدول ۳ کامپوزیت الکترولیت پلیمری به همراه رسانایی در دمای اتاق آن ها

سامانه پلیمری	الکترولیت پلیمری	رسانایی (S/cm)
کامپوزیت پلیمری ژلی	PAN-(PC:EC:LiAsF ₆)-Zeolite	10^{-2}
کامپوزیت های سرامیکی	(PEO)-LiBF ₄ -alumina (10% wt)	10^{-4}
کامپوزیت های پلیمری شیشه ای	(564Li ₂ S- 19B ₂ S ₃ - 25LiI)-(PEO) ₆ -LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	10^{-4}

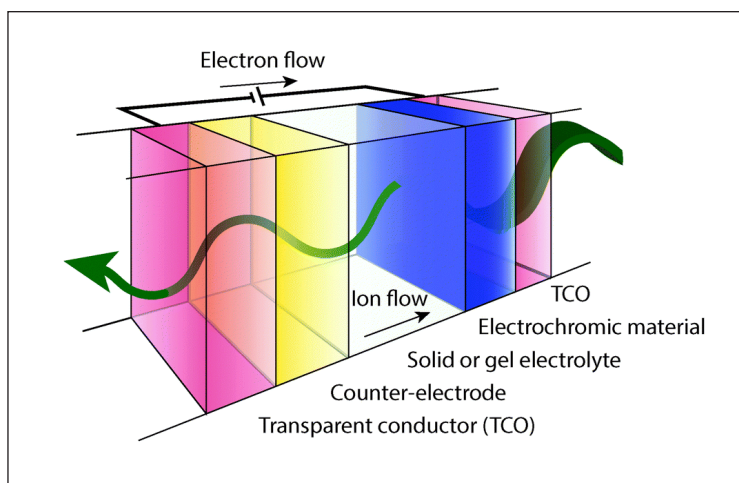
۷-۱-۱ کاربردها

از الکترولیت های پلیمری به عنوان غشای الکترولیتی جامد در لیتیوم باتری ها (هم در نقش جدا کننده و هم الکترولیت رسانای یون)، خازن ها، وسایل الکتروکرومیک (یک ساختار ساندویچی با دو صفحه ی شیشه ای و یک الکترولیت است) (شکل ۲۶) و سایر وسایل الکتروشیمیایی مثل سلول های خورشیدی نوری الکتروشیمیایی جامد حساس رنگی استفاده می شود (شکل ۲۷) [۳، ۶، ۲۷، ۲۸، ۳۰، ۳۱].

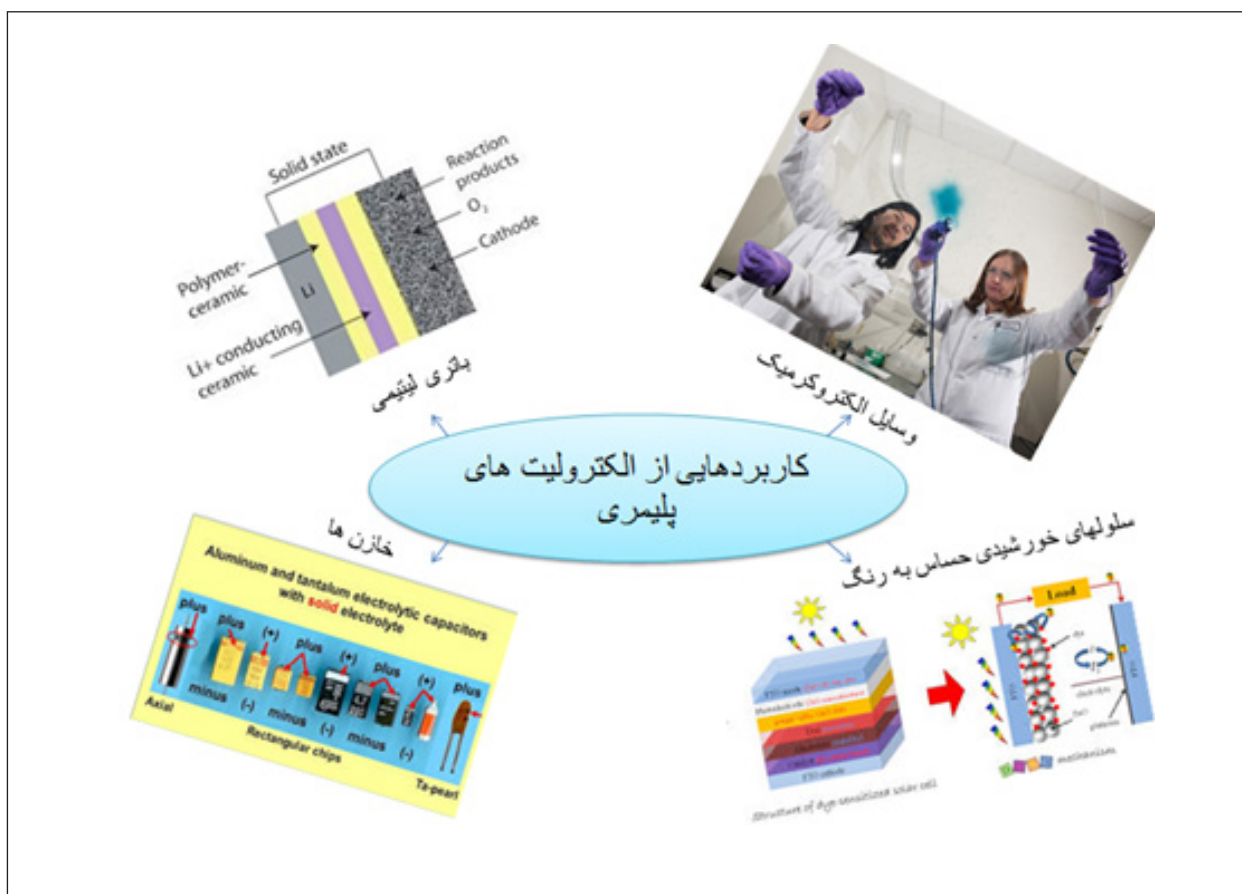
پلی الکترولیت ها در پزشکی (مثلاً در سامانه های تحویل دارو)، به عنوان امولسیون کننده در تصفیه ی آب، در صنایع رنگ و غذا و لوازم آرایشی و بهداشتی و همچنین در وسایل الکتروشیمیایی جامد مثلاً به عنوان غشا در باتری های لیتیومی، پیل های سوختی، خازن ها، وسایل الکترونیکی نشر نوری و همچنین در سل های خورشیدی حساس شده رنگی، کاربردهایی دارند (شکل ۲۵) [۳، ۱۰، ۱۲، ۱۹، ۲۶، ۲۹، ۳۹، ۴۰].



شکل (۲۵) کاربردهایی از پلی الکترولیت ها در وسایل الکتروشیمیایی جامد



شکل (۲۶) نمایی بسته از سامانه الکتروکرومیک

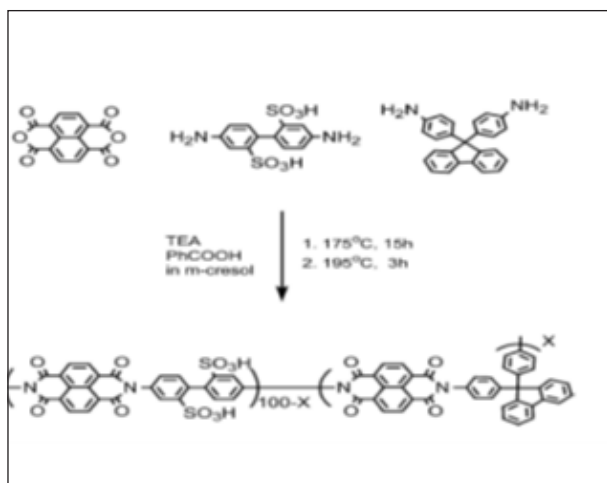


شکل (۲۷) کاربردهای از الکتrolیت های پلیمری

۲-۱-۷ سنتز

۱-۲-۱-۷ پلی الکترولیت های ایمیدازولیومی

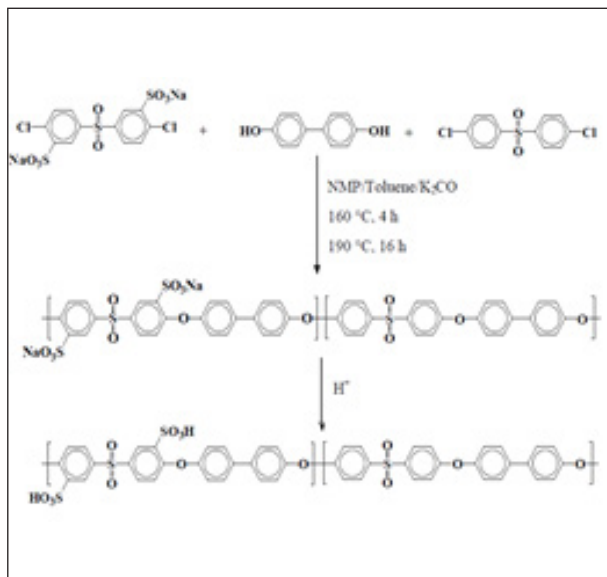
در شکل ۲۸ روش سنتز پلی الکترولیت های ایمیدازولیومی به طور کلی نشان داده شده است [۱۹، ۱۰].



شکل (۳۰) روش سنتز پلی ایمید سولفونه

۳-۲-۱-۷ پلی الکترولیت های کopolymer پلی آریلن اتر سولفونه

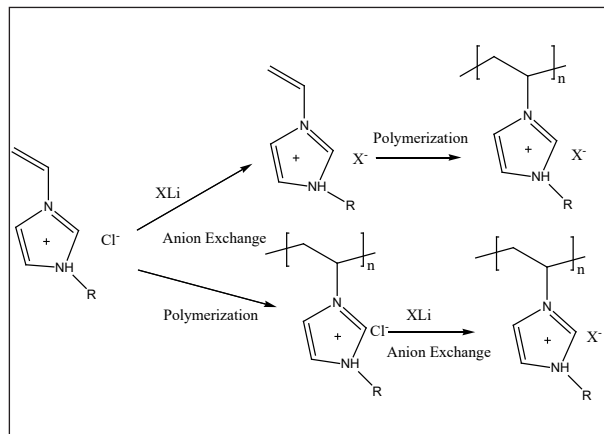
شکل ۳۱ روش سنتز کopolymer پلی آریلن اتر سولفونه را نشان می دهد که از این پلی الکترولیت ها نیز در ساختار غشای پیل های سوختی استفاده می شود [۲۱].



شکل (۳۱) روش سنتز آریلن اتر سولفونه

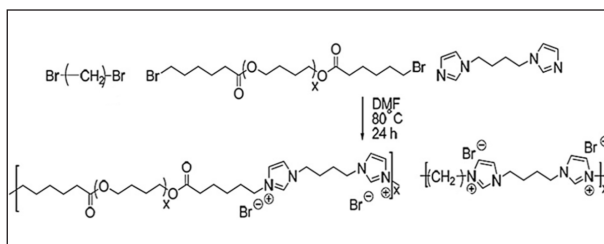
۴-۲-۱-۷ ژل پلی الکترولیتی

شکل ۳۲ نشانگر روش سنتز ژل پلی الکترولیتی است که از واکنش پلیمر شدن رادیکالی حاصل شده و از آن به عنوان غشای الکترولیتی در لیتیم باتری ها استفاده می شود [۳۳].



شکل (۲۸) روش های سنتز ترکیبات ایمیدازولی

شکل ۲۸ نیز نشانگر روش سنتز پلی الکترولیت ایمیدازولیومی است که از این پلی الکترولیت در ساختار غشای حسگرهای رطوبتی استفاده می شود [۱۹، ۱۲، ۱۰].



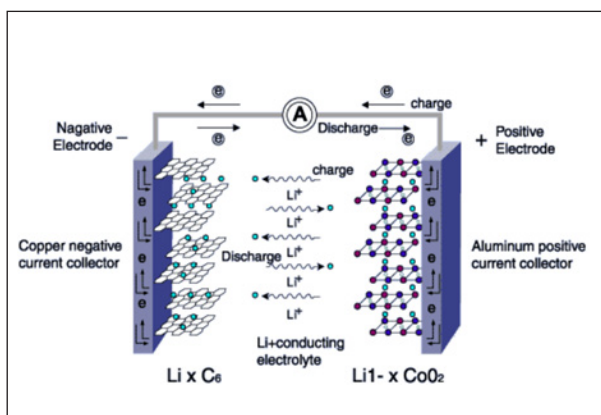
شکل (۲۹) روش سنتز پلی الکترولیت ایمیدازولی

۲-۲-۱-۷ پلی الکترولیت ها پیلای ایمیدهای سولفونه

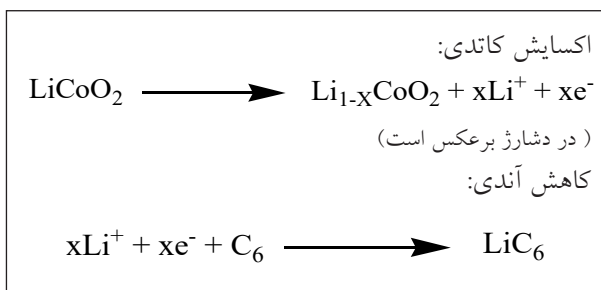
همانطور که در شکل ۳۰ نشان داده شده این پلی ایمیدها از واکنش یک دی انیدرید، دی آمین سولفونه و یک دی آمین ساده سنتز می شوند که مخلوط پلیمری تهیه شده را روی یک صفحه شیشه ای ریخته گری می کنند و بعد آن را درون آن قرار می دهند تا حلال آن به طور کامل تبخیر و فیلم پلیمری تهیه شود [۲۱]. از این پلی الکترولیت ها در ساختار غشای پیل های سوختی استفاده می شود.

۷-۱-۳ باتری های یون لیتیم

باتری های یون - لیتیم به طور کلی از سه جزء کاتد که معمولاً از جنس اکسید لیتیم مثل $(LiCoO_2)$ است، آند، که معمولاً از جنس گرافیت است و غشا، که از جنس الکترولیت پلیمری است، تهیه می شوند. غشا می تواند هم به عنوان جدا کننده و هم به عنوان غشای رسانای یون عمل کند (شکل ۳۴). بسته به جریان شارژ و تخلیه شارژ واکنش اکسایش - کاهش در آند و کاتد تغییر می کند (شکل ۳۴ و ۳۵) [۳۵، ۳۴، ۱۹، ۸، ۵، ۳].



شکل (۳۴) ساختار کلی باتری لیتیمی

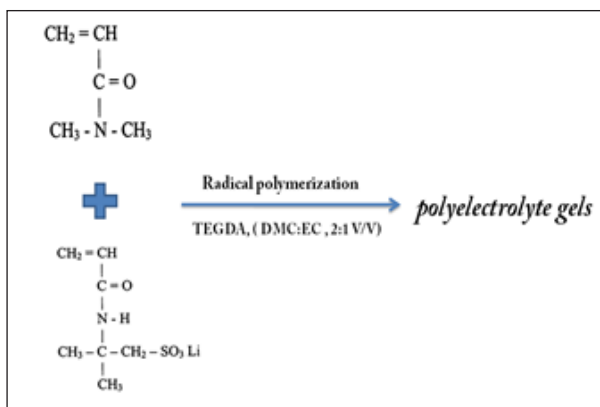


شکل (۳۵) واکنش های اکسایش - کاهش الکتروود در هنگام شارژ و دشارژ

۸-۱ شرایط لازم برای الکترولیت پلیمری به عنوان غشا [۳۰، ۶]

۸-۱-الف) رسانایی یونی بالا

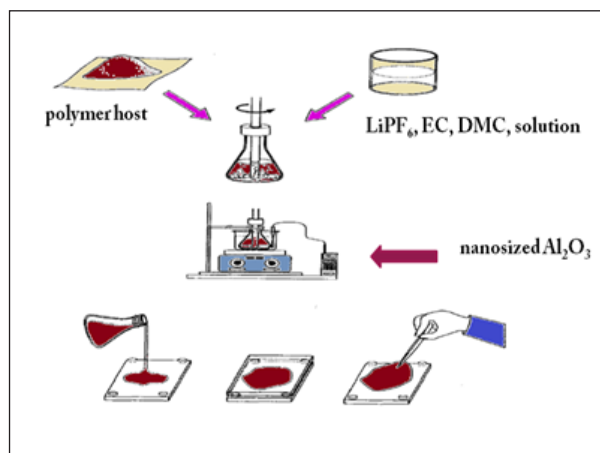
الکترولیت های مایع متداول استفاده شده در لیتیم باتری ها، دارای رسانایی در محدوده 10^{-3} تا 10^{-4} S/cm هستند. لذا الکترولیت های پلیمری باید رسانایی هایی در نزدیکی یا فراسوی 10^{-3} S/cm در دمای معمول داشته باشند.



شکل ۳۲ روش سنتز پلی الکترولیت ژلی

۷-۱-۲-۵ سنتز الکترولیت های پلیمری

به طور کلی می توان روش سنتز کلی را برای الکترولیت ها بیان کرد. به این صورت که ابتدا پلیمر مورد نظر را با یکی از روش های پلیمر شدن (مثلاً پلیمر شدن حلقه گشای اتیلن اکسید) تهیه کرده، سپس این میزبان پلیمری را به محلولی از نمک لیتیم مانند $LiPF_6$ ، اتیلن کربنات (EC) و دی متیل کربنات (DMC) افزوده و مخلوطی همگن به دست می آورند. سپس ذرات پرکننده نانو مثل Al_2O_3 به محلول اضافه شده و ذرات پرکننده در آن کاملاً پراکنده می شود. خمیر حاصل شده به درون یک ظرف شیشه ای از پیش گرم شده تا $90^\circ C$ ، برای زمان کوتاهی منتقل شده (برای کامل شدن، ژل شدن و کم کردن خطر تجزیه نمک) و سپس برای پایداری مکانیکی، تا دمای اتاق سرد می شود (شکل ۳۳) [۳۳، ۶، ۷، ۱۰]. غشای ژلی تشکیل شده ضخامت حدود $100 \mu m$ دارد.



شکل (۳۳) روش سنتز تهیه الکترولیت پلیمری ژلی

۸-۱-ب) عدد انتقال بالا (نزدیک یک)

مطلوب آن است که عدد انتقال یونهای لیتیم در یک سامانه الکترولیتی نزدیک یک باشد. زیرا عدد انتقال بزرگ، می تواند قطبی شدن غلظتی را در طول شارژ - تخلیه شارژ کاهش دهد و چگالی قدرتی بیشتری تولید کند.

۸-۱-ج) پایداری شیمیایی، حرارتی و الکتروشیمیایی بالا

پایداری شیمیایی آن چنان باشد که هیچگونه واکنش شیمیایی نامطلوبی، هنگام تماس مستقیم الکتروود با آن، رخ ندهد. علاوه بر این به منظور داشتن محدوده‌ی دمایی مناسب برای عملکرد، الکترولیت‌های پلیمری باید پایداری حرارتی خوبی داشته باشند تا در مقابل دمای داخلی ایجاد شده، پایدار باشند. الکترولیت پلیمری در پیل لیتیمی قابل شارژ، زمانی مفید است که بتواند پتانسیل موجود در سطح الکتروودها را ثابت نگه دارد.

۸-۱-د) قیمت کم

۸-۱-ه) مقاومت مکانیکی

الکترولیت پلیمری برای پایداری در مقابل فشار ایجاد شده در طول عملکرد باتری، باید مقاومت مکانیکی خوبی داشته باشد.

۸-۲) کاربرد باتری های لیتیمی پلیمری

از جمله کاربردهای این باتری‌های پلیمری می‌توان به استفاده از آنها در تفنگ‌های الکتریکی خودکار، ماشین‌ها و هواپیماهای کنترل رادیویی، وسایل کنترل الکترونیکی شخصی مثل لپ‌تاپ‌ها، آیفن‌ها و آی‌پدها و ... اشاره کرد (شکل ۳۶) [۳۶، ۲۲].

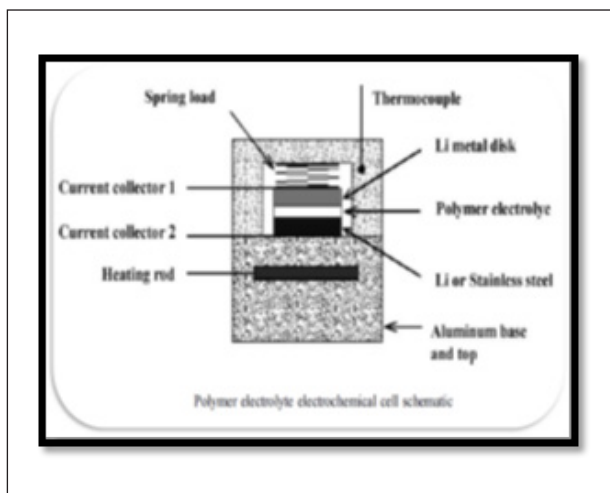


شکل (۳۶) کاربردهایی از باتری های پلیمری لیتیمی

۲ روش های بررسی

روش‌های تحلیل متفاوتی برای بررسی این الکترولیت‌های پلیمری وجود دارد که به طور کلی می‌توان موارد زیر را نام برد [۷]. میکروسکوپی الکترونی روشی (SEM) برای ریخت شناسی سطح پلیمرها [۷]. XRD برای شناسایی ساختار و بررسی تعداد فازهای پلیمری و همچنین بررسی پخش شدن ذرات نانو در ماتریس پلیمری [۷]. FT-IR برای بررسی ساختار پلیمر و تشکیل آن و NMR^{۱۱} برای تعیین عدد انتقال یون لیتیم استفاده می‌شود [۷]. DSC و DTA برای تعیین پایداری گرمایی و Tg [۷، ۲۷].

AC-امپدانس برای اندازه‌گیری رسانایی یونی الکترولیت‌های پلیمری کاربرد دارد. بدین صورت که فیلم پلیمری بین دو صفحه الکتروود (گرافیت - گرافیت، فولاد ضدزنگ - فولاد ضدزنگ، لیتیم و یا فولاد ضدزنگ - لیتیم) ساندویچ می‌شود و این مجموعه درون محفظه‌ی خلاء که در آن سیم گرم کننده برای ایجاد دماهای متفاوت، دماسنج برای تعیین و کنترل دما و دو سیم که از یک طرف به دو الکتروود و از سمت دیگر به دستگاه امپدانس برای تعیین رسانایی یونی الکترولیت پلیمری استفاده می‌شود، قرار دارند (شکل ۳۷) [۷، ۲۵، ۳۷، ۳۸].



شکل (۳۷) طرح کلی از یک پیل برای اندازه‌گیری رسانایی

ولتاژمتری پوششی خطی برای تعیین محدوده‌ی عملکرد باتری‌ها از لحاظ پتانسیلی استفاده می‌شود. جریان آغازین ولتاژ شروع واکنش تخریبی را نشان می‌دهد. به طور مثال محدوده‌ی عملکرد باتری در شکل ۳۸ از ۰ تا ۴/۶، بیانگر زمانی است که جریان آغاز می‌شود [۷، ۳۷].

شکل ۳۹ نشان می دهد که هر چه درصد نانو ذره بیشتر شده، محدوده‌ی عملکرد باتری از لحاظ پتانسیلی نیز بیشتر شده است.

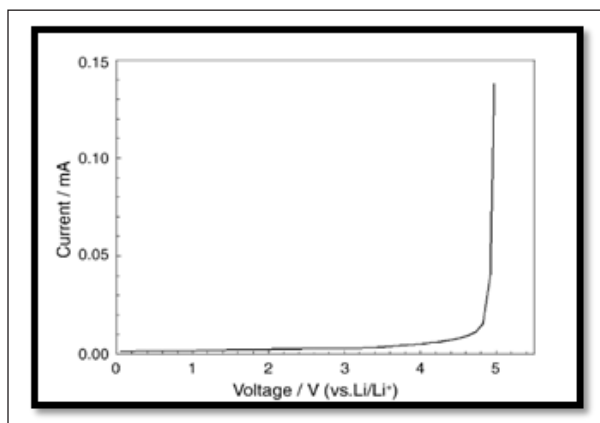
۳ نتیجه گیری

۱- الکترولیت‌های پلیمری چندین مزیت نسبت به همتای مایع خود دارند که از جمله‌ی آنها می توان به جلوگیری از رشد دندریت‌های لیتیومی، ایمنی بهبود یافته، شکل پذیری راحت و ... اشاره کرد.

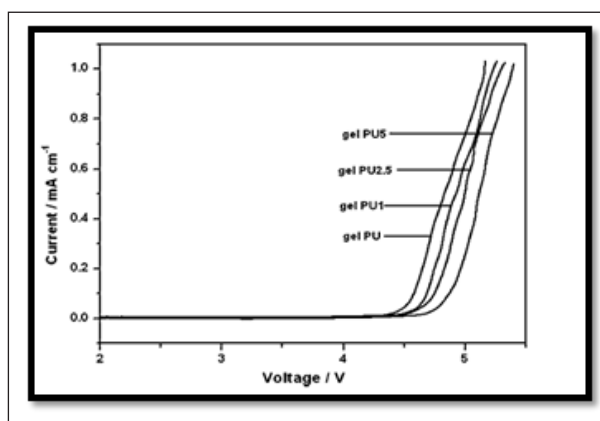
۲- الکترولیت‌های پلیمری جامد، توجه زیادی را به خاطر رسانایی یونی و فراورش پذیری بالا به خود جلب کرده اند.
۳- گستره‌ی عظیمی از کاربردهای باتری‌های لیتیومی از وسایل الکتریکی سبک قابل حمل گرفته تا الکترو موبایل‌ها مورد توجه است.

۴- مزیت مهم این پیل‌های لیتیومی پلیمری این است که تولیدکنندگان می‌توانند باتری‌ها را به هر شکلی که می‌خواهند شکل دهند. این امر می‌تواند برای تولیدکنندگان موبایل، که دائما در حال کار روی تلفن‌های کوچک‌تر، نازک‌تر و سبک‌تر هستند، مهم باشد.

۵- داشتن مزیت وزن کمتر و افزایش زمان پایداری، می‌تواند توجیه کافی برای قیمت آنها باشد.



شکل (۳۸) نمودار ولتامتری پوشش خطی از $P(VdF-CO-HFP), Ec+Pc$ و $LIN(CF_3SO_3)_2$ به دست آمده با سرعت پوشش $10V m s^{-1}$ در دمای اتاق



شکل (۳۹) نمودار ولتامتری خطی از ژل HBPU با نسبت‌های متفاوتی از خاک رس

مراجع

- Jaroslaw, S., and Armand, M., and Gizowska, M. and Marcinek, M. and Sasim, E. and Szafran, E. and Wiczorek, W., Ceramic-in-Polymer Versus Polymer-in-Ceramic Polymeric Electrolytes a Novel Approach. *J. Power Source.*, 194, 66-72, 2009.
- Linden, D., and Reddy, T. B., And Hill, M. G., Hand Book of Batteries, Third Eddition, Chapter 14 and 15, 1972.
- Wakihara, M. and Yamamoto, O., Lithium Ion Batteries Fundamentals and Performance, *Wiley, First Eddition*, Chapter 1, 8, 9 and 10, 1998.
- Appetecchi, G. B., Composite Gel Membranes: a New Class of Improved Polymer Electrolytes for Lithium Batteries, *Electrochemist. Communicate.*, 3, 281-284, 2001.
- Linden, D., and Reddy, T. B. and Hill, M. G., Hand Book of Batteries, Mcgraw-Hill, Third Eddition, 1995.
- Stephan, A. M., Review on Gel Polymer Electrolytes for Lithium Batteries, *Eur. Polym. J.* 42, 21-42, 2006.
- Song, J.Y., Lithium-Ion Batteries: Advanced Materials and Technologies, *J. Power Sourc.*, 77, 183-197, 1999.
- Yoshio, M., and Brodd, R. J., And Kozawa, A., Lithium-Ion Batteries, Spring. NewYork, First Eddition, 2009.
- Dobrynin, A. V., and Rubinstein. M., Theory of Polyelectrolytes in Solutions and at Surfaces, *Prog. Polym. Sci.* 30, 1049-1118, 2005.
- Mecerreyes, D., Polymeric Ionic Liquids: Broadening the Properties and Applications of Polyelectrolytes, *Prog. Polym. Sci.* 36, 1629-1648, 2011.
- Sandberg, D. J., and Carrillo, J. M. Y., and Dobrynin, A. V., "Molecular Dynamics Simulations of Polyelectrolyte Brush. from Single Chains to Bundles of Chains", *Lang.*, 23, 12716-12728, 2007.
- Manuel Stephan, A., and Nahm, K. S., Review on Composite Polymer Electrolytes for Lithium Batteries, *Polym.*, 47, 5952-5964, 2006.
- Borisov, O. V., and Vilgis, T. A., Polyelectrolyte Manifolds, *Europhys. Let.*, 35, Number 5, 1996.
- Schneider, S., and Linse, P., Swelling of Cross-Linked Polyelectrolyte Gels, *Eur. Phys.J.*, 8, 457-460, 2002.
- Travas-Sejdic, J., and Steiner, R., and Desilvestro, J. and Pickering, P., Ion Conductivity of Novel Polyelectrolyte Gels for Secondary Lithium-Ion Polymer Batteries, *Electrochem. Acta*, 46 (10), 1461-1466, 2001.
- Ballauff, M., Spherical Polyelectrolyte Brushes, *Prog. Polym.Sci.*, 32, 1135-1151, 2007.
- Guenet, J. -M., J. Molecular Structure Of Polyelectrolyte/Surfactant Complexes Vs. Polymer Tacticity, *Molecul.Liquid.*, 120, 3-6, 2005.
- Nicholson, J. W., and Wasson, E. A., Water Borne Coating Surface Coating-3, *Els. Apply. Sci., Eddition 3*, Chapter 7, 1990.
- Koetz, J., and Kosmella, S., Polyelectrolytes and Nanoparticles, Spring., First Eddition, 2007.
- Perzyna, K., and Borkowska, R. and Syzdek, J. and Zalewska, A. and Wiczorek, W., the Effect of Additive of Lewis Acid Type on Lithium- Gel Electrolyte Characteristics, *Electrochem. Acta*, 57, 58-65, 2011.
- Brittain, W. J., and Minko, S., a Structural Definition of Polymer Brushes, *J. Polym. Sci. Part: Polym. Chem.*, 45, 3505-3512, 2007.
- Dias, F. B., and Plomp, L. and Veldhuis, J. B. J., Trends in Polymer Electrolytes for Secondary Lithium Batteries, *J. Power Sourc.*, 88, 169-191, 2000.
- Rudhziah, S., and Muda, N., and Ibrahim, S. and Rahman, A. A. and Mohamed, N. S., Proton Conducting Polymer Electrolytes Based on PvdF-Hfp and PvdF-Hfp/Pema Blend, *Sains Malaysiane*, 40(7), 707-712, 2011.
- Vijayakumar, G. and Karthick, S. N. and Sathiya Priya, A. R. and Ramalingam, S. and Subramania, A., Effect of Nanoscale CeO₂ on PVDF-HFP-Based Nanocomposite Porous Polymer Electrolytes for Li-Ion Batteries, *J. Solid State Elect.*, 12, 1135-1141, 2008.
- Itoh, T., and Ichikawa, Y., and Uno, T., and Kubo, M., and Yamamoto, O., Composite Polymer Electrolytes Based on Poly(Ethylene Oxide), Hyperbranched Polymer, BatiO₃ and Lin(CF₃SO₂)₂, *Solid State Ionics*, 156, 393-399, 2003.

26. Anderson, E. B., and Long, T. E., Imidazole and Imidazolium-Containing Polymers for Biology and Material Science Applications, *Polym.*, **51**, 2447-2454, 2010.
27. Dissanayake, M. A. K. L., and Bandara, L. R. A. K., and Bokalawala, R. S. P., and Jayathilaka, P. A. R. D., and Heperuma, O. A., and Somasumndaram, S., a Novel Gel Polymer Electrolyte Based on Polyacrylonitrile (PAN) and its Application in a Solar Cell, *Mat. Res. Bull.*, **37**, 867-874, 2002.
28. Thompson, B. C., and Schottland, Ph. and Zong, K. and Reynolds, J. R., in Situ Colorimetric Analysis of Electrochromic Polymers and Devices, *Chem. Mater.*, **12**, 1563-1571, 2000.
29. Yingling, Y., Researchers Develop Models to Study Polyelectrolytes, Including DNA and RNA, NC State University, 2014.
30. Manuel Stephan, A., and Nahm, K. S., Review on Composite Polymer Electrolytes for Lithium Batteries, *Polym.*, **47**, 5952-5964, 2006.
31. Singh, M., and Singh, V. K., and Surana, K., and Bhattacharya, B. and Rhee, H. W., New Polymer Electrolyte for Electrochemical Application, *J. Indust. and Eng. Chem.*, **19**, 819- 822, 2013.
32. Qiang, Z., and Quanfu, F. A., and Yanli, J., and Jinwen, Q., and Congjie, G., Polyelectrolyte Complex Membranes for Pervaporation, Nanofiltration and Fuel Cell Applications, *J. Membr. Sci.*, **379**, 19-45, 2011.
33. Travas-Sejdic, J. and Desilvestro, J. and Pickering, P., Ion Conductivity of Novel Polyelectrolyte Gels for Secondary Lithium-Ion Polymer Batteries, *Electrochem. Acta*, **46**, 1461-1466, 2001.
34. Van Schalkwijk, W. A., and Scrosati, B., Advanced Lithium – Ion Batteries, Spring., First Edition, 2002.
35. Gellings, P. J., and Bouwmeeester, H. J. M., The CRC Hand Book of Solid State Electrochemistry, First Edition, 1997.
36. Wang, M., and Zhao, F., and Guo, Z., and Dong, Sh., Poly(Vinylidene Fluoride-Hexafluoropropylene)/Organo-Montmorillonite Clays Nanocomposite Lithium Polymer Electrolytes, *Electrochem. Acta*, **49**, 3595-3602, 2004.
37. Deka, M., and Kumar, A., and Deka, H., and Karak, N., Ionic Transport Studies in Hyperbranched Polyurethane/Clay Nanocomposite Gel Polymer Electrolytes, *Ionic*, **18**, 181- 187, 2011.
38. Kim, Y. T. and Smotkin, E. S., the Effect of Plasticizers on Transport and Electrochemical Properties of PEO-Based Electrolytes for Lithium Rechargeable Batteries, *Sol. State Ion.*, **149**, 29-37, 2002.
39. Duan, Ch., and Zhang, K., and Zhong, Ch., and Huang, F., and Cao, Y., Recent Advances in Water/Alcohol-Soluble Π -Conjugated Materials: New Materials and Growing Applications in Solar Cells, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 9071- 9104, 2013.
40. Lee, W., and Seo, J. H., and Woo, H. Y., Conjugated Polyelectrolytes: a New Class of Semiconducting Material for Organic Electronic Devices, *Polym.*, **54**, 5104-5121, 2013.