

Review : Separator Baterai Ion Litium Dengan Penambahan Filler Dalam Membran PVDF/Selulosa

Latifa Nuraini Putri¹, Raihan Raffif Alhakim¹, Abdur Rochim Al Ichwan¹, Endah Retno Dyartanti¹

¹Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret

Corresponding author: endah_rd@staff.uns.ac.id

Abstrak. Separator baterai ion litium (BIL) telah menarik banyak perhatian para peneliti karena merupakan komponen penting yang memisahkan anoda dan katoda pada BIL. Saat ini separator yang digunakan adalah separator komersial dari poliolefin yang memiliki kelemahan konduktivitas ionik yang rendah. Separator berdasarkan PVDF dan kopolimernya dipelajari secara luas karena PVDF memiliki kelebihan seperti konduktivitas ionik yang baik dan konstanta dielektrik yang tinggi. Namun separator berbasis PVDF memiliki kestabilan termal dan elektrokimia yang rendah sehingga diperlukan modifikasi. Modifikasi separator berbasis PVDF dapat dilakukan dengan menambahkan polimer lain sebagai agen pembentuk pori atau menambahkan *filler*. Artikel ini menawarkan gambaran umum pengembangan separator BIL berbasis PVDF/Selulosa dengan penambahan *filler*. Artikel disusun sesuai dengan *filler* yang telah digunakan sebagai bahan pembuatan separator dan metode pembuatan separator, seperti *casting*, *electrospinning*, *phase inversion*, dan *coating*. Hasilnya adalah jenis *filler* yang menghasilkan serapan elektrolit dan konduktivitas ionik yang besar dan metode yang paling potensial digunakan untuk membuat separator baterai berbasis PVDF/Selulosa dengan penambahan *filler*.

1. Pendahuluan

Seiring dengan perkembangan industri elektronik, baterai ion litium (BIL) semakin banyak digunakan dalam peralatan elektronik *portable*, seperti laptop, ponsel, dan kamera digital karena memiliki kepadatan energi yang tinggi, *self-discharge* yang rendah, dan *life-time* yang panjang [1].

Baterai yang dapat diisi kembali (*rechargeable*) memiliki komponen utama, yaitu katoda, anoda, elektrolit, dan membran separator. Separator merupakan salah satu komponen dalam BIL yang berperan penting dalam menjaga keamanan baterai. Fungsi utama separator dalam baterai untuk mencegah kontak antara elektroda (anoda dan katoda), sehingga tidak terjadi hubungan arus pendek di dalam sel baterai [2]. Separator juga berfungsi sebagai media berpindahnya ion litium pada elektrolit. Saat ini, separator yang digunakan pada BIL komersial berbasis polimer poliolefin, polietilen (PE) dan polipropilen (PP) [3]. Separator poliolefin memiliki beberapa keunggulan, seperti ketebalan yang memadai, sifat mekanik dan stabilitas elektrokimia yang baik, serta murah, namun separator ini memiliki kelemahan konduktivitas ionik yang rendah, kompatibilitas dengan elektrolit yang buruk, dan mengalami penyusutan luas pada suhu tinggi [4], [5].

Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mengatasi permasalahan, polimer yang dikembangkan diantaranya adalah *polyvinylidene fluoride* (PVDF) dan kopolimernya. Polimer ini memiliki keunggulan karakteristik konstanta dielektrik yang tinggi, afinitas larutan elektrolit yang baik, dan konduktivitas ionik yang tinggi pada suhu kamar [6]. Namun demikian, polimer ini memiliki kelemahan, kristalinitas yang tinggi, stabilitas termal dan stabilitas elektrokimia yang rendah, performa siklus dan kapasitas yang rendah sehingga belum memenuhi kriteria yang diperlukan sebagai separator dalam BIL. Salah satu cara untuk mengatasi kelemahan polimer PVDF adalah memodifikasinya untuk meningkatkan karakteristik dan performa separator. Beberapa teknik modifikasi yang telah dilakukan diantaranya dengan menambahkan bahan aditif, *filler*, mencampur dengan polimer lain, ikatan silang (*cross linking*), kopolimerisasi, dan sebagainya [7], [8].



Penambahan polimer lain akan memperbaiki sifat kristalinitas PVDF dan penambahan *filler* akan meningkatkan stabilitas mekanik dan konduktivitas ionik BIL [2].

Selulosa adalah bahan yang paling melimpah, alami, polimer terbarukan, dan *biodegradable* [9]. Selulosa memiliki keunggulan berupa keterbasahan (*wettability*) tinggi karena sifat hidrofiliknya, kekuatan mekanik, stabilitas elektrokimia, dan stabilitas termal yang tinggi serta kemampuan membentuk lembaran yang mudah [10], [11]. Pencampuran PVDF dan selulosa akan menggabungkan masing-masing keuntungan dari kedua bahan dan saling menutupi kekurangan satu sama lain.

Artikel ini memuat ulasan mengenai jenis-jenis material yang digunakan sebagai *filler* dalam separator BIL dan metode yang potensial dalam pembuatan separator BIL berbasis PVDF/Selulosa.

2. Bahan Pengisi (*Filler*) untuk Separator Komposit Baterai Ion Litium

Filler adalah bahan aditif yang didispersikan secara merata dalam separator yang berfungsi meningkatkan sifat transportasi dan menurunkan kristalinitas akibat peningkatan konstanta dielektrik separator. *Filler* dengan gugus asam Lewis di permukaan akan mengikat polimer dan ion serta menurunkan ikatan ion sehingga dapat berinteraksi langsung dengan matriks polimer [12]. Polimer menyediakan jalur konduksi ionik, dan *filler* mempengaruhi kekuatan polimer untuk memfasilitasi transpor ion. [13].

Filler dibedakan menjadi dua macam, yaitu aktif *filler* dan pasif *filler*. Aktif *filler* berbasis pada garam litium (*lithium salts*) [14]. Garam litium dapat memecah rantai polimer karena peruraian yang tinggi dengan polimer dan menciptakan struktur berpori yang bermanfaat untuk meningkatkan kemampuan menyerap elektrolit dan meningkatkan konduktivitas ionik [15].

Pasif *filler* berbasis pada *ceramic oxide*, *ferroelectric material*, *clays*, *carbonaceous filler*, dan *molecular sieves* [14]. *Ceramic oxide* merupakan jenis *filler* yang memiliki karakteristik dapat meningkatkan kekuatan mekanik, konduktivitas ionik, transpor ion litium, dan kapasitas *discharge*, serta menurunkan derajat kristalinitas polimer [16], [17]. Pada *filler* jenis ini yang banyak digunakan adalah silika oksida (SiO_2), zirkonium oksida (ZrO_2), aluminium oksida (Al_2O_3), titanium oksida (TiO_2) [4], antimon (III) oksida (Sb_2O_3) [18].

Penambahan *ferroelectric material* ke dalam matriks polimer dapat meningkatkan kemampuan perpindahan ion litium sehingga konduktivitas ionik akan meningkat. *Ferroelectric material* memiliki konstanta dielektrik yang tinggi sehingga polaritas komposit dan hubungan antarmuka litium dan elektrolit akan meningkat. Salah satu jenis *ferroelectric material* yang banyak digunakan adalah barium titanat (BaTiO_3) [17]. BaTiO_3 dapat meningkatkan polaritas separator karena memiliki konstanta dielektrik yang tinggi dan menyebabkan terjadinya pemisahan muatan. Pemisahan muatan ini akan meningkatkan stabilitas antarmuka litium, memfasilitasi peruraian garam, dan meningkatkan konduktivitas ionik [16].

Clay adalah jenis *filler* organik yang banyak digunakan karena karakteristiknya yang unik. *Clay* dapat meningkatkan stabilitas termal, kekuatan mekanik, dan memiliki sifat tahan api [19]. Jenis *clay* yang banyak digunakan adalah *montmorillonite* (MMT). MMT memiliki luas permukaan spesifik yang besar dan karakteristik interkalasi/eksfoliasi yang unik sehingga dapat meningkatkan konduktivitas ionik separator [20].

Penambahan bahan aditif *filler* dari jenis *molecular sieves* dapat memperpanjang periode stabilitas, meningkatkan stabilitas antarmuka dengan elektroda litium, dan mencegah kristalisasi matriks elektrolit polimer [16]. *Filler* jenis *carbonaceous material*, seperti *carbon nano tube* (CNT), *carbon nano fiber* (CNF), dan *graphene* dapat meningkatkan stabilitas hubungan antarmuka elektroda dengan separator serta meningkatkan konduktivitas ionik [21]. CNT digunakan sebagai *filler* pada polimer karena CNT memiliki sifat termal, listrik, dan mekanik yang sangat baik [22]. CNF merupakan salah satu jenis *carbonaceous material* yang termasuk kedalam turunan *bacterial cellulose* (BC), sebuah biomassa yang tersusun atas serat nano selulosa yang saling berhubungan dan dapat disusun menjadi struktur jaringan alami tiga dimensi. CNF dapat meningkatkan konduktivitas ionik [23]. *Graphene* telah banyak digunakan dalam separator BIL karena memiliki luas permukaan, kekuatan mekanik, elastisitas, dan konduktivitas ionik yang besar [24].

Penambahan *filler* dalam separator BIL berbasis PVDF yang sudah dikembangkan oleh peneliti ditunjukkan dalam Tabel 1.

Tabel 1. *Filler* untuk Separator Komposit Baterai Ion Litium Berbasis PVDF

Material	<i>Filler</i>	Hasil	
		Serapan Elektrolit (%)	Konduktivitas Ionik (S.cm ⁻¹)
PVDF [25]	LiNO ₃	410.0	1.61×10 ⁻³
PVDF [26]	SiO ₂	340.0	1.00×10 ⁻³
PVDF [27]	SiO ₂	370.0	2.60×10 ⁻³
PVDF [28]	Al ₂ O ₃	152.4	2.23×10 ⁻³
PVDF [29]	TiO ₂	318.0	2.04×10 ⁻³
PVDF [30]	ZrO ₂	523.3	-
PVDF [20]	MMT	333.0	4.20×10 ⁻³
PVDF [24]	<i>Graphene</i>	470.0	3.61×10 ⁻³
PVDF [29]	<i>Graphene</i>	421.0	3.88×10 ⁻³

Hasil menunjukkan bahwa *filler* yang menghasilkan nilai serapan elektrolit yang paling baik adalah ZrO₂, sedangkan untuk konduktivitas ionik adalah MMT.

3. Metode Pembuatan Separator Baterai Ion Litium

Metode pembuatan komposit separator untuk BIL yang sudah dikembangkan oleh para peneliti ditunjukkan dalam Tabel 2 diantaranya dari *casting*, *electrospinning*, *coating*, dan *phase inversion*. Pada tabel 2 dapat dilihat bahwa *electrospinning* merupakan metode yang menghasilkan konduktivitas ionik yang paling besar tetapi kelemahan metode ini membutuhkan banyak alat. Metode *casting* adalah metode yang paling mudah dilakukan untuk skala industrial sehingga cocok digunakan untuk memproduksi separator dalam jumlah yang besar.

Casting merupakan metode pembuatan separator yang memiliki proses yang sederhana dan tidak membutuhkan banyak alat. Pada metode ini campuran polimer dengan pelarut dan bahan aditif yang sudah homogen dicetak diatas permukaan yang halus seperti piring kaca hingga kering membentuk lapisan film tipis. Teknik larutan *casting* biasanya menghasilkan film yang fleksibel dan kuat secara mekanis dengan kualitas tinggi [31]. Ashgar, dkk. telah mengembangkan separator BIL berbasis PVDF/*Cellulose Acetate* (CA) dengan LiNO₃ sebagai *filler* dengan menggunakan metode *casting*. LiNO₃ merupakan garam litium murah yang dapat meningkatkan nilai serapan elektrolit dan konduktivitas ionik karena memiliki kemampuan memecah rantai polimer. Separator ini mempunyai nilai serapan elektrolit sebesar 150.0% dan konduktivitas ionik sebesar 3.0×10⁻³ S.cm⁻¹ [8].

Tabel 2. Separator Baterai Ion Litium Berbasis PVDF/Selulosa dengan Berbagai *Filler*

Material	Metode	Kondisi Operasi	Hasil
----------	--------	-----------------	-------



		Suhu (°C)	P (atm)	Serapan Elektrolit (%)	Porositas (%)	Konduktivitas Ionik (S.cm ⁻¹)
PVdF/CA/LiNO ₃ [8]	<i>Casting</i>	25	1	150.0	-	3.00x10 ⁻³
PVdF/CA/AgTiO ₂ [34]	<i>Electrospinning</i>	25	1	330.0	88.0	7.70x10 ⁻³
PVdF/CA/HNT [32]	<i>Electrospinning</i>	25	1	311.0	86.3	1.36x10 ⁻³
PVdF/CA/AlOH ₃ [33]	<i>Phase Inversion</i>	25	1	403.9	68.6	2.85x10 ⁻³
PVdF- HFP/CA/TiO ₂ [37]	<i>Phase Inversion</i>	25	1	287.5	81.7	0.32x10 ⁻³
PVdF/CAB/SiO ₂ / PE [34]	<i>Coating</i>	25	1	195.0	42.3	2.98x10 ⁻³
PVdF/EC/(A- SiO ₂) [35]	<i>Coating</i>	25	1	-	-	0.79x10 ⁻³

Electrospinning merupakan salah satu metode untuk pembuatan membran/lapisan tipis yang dikembangkan ekstensif yang mampu menghasilkan membran serat nano mikropori yang tipis, datar, dan homogen. Pada proses ini larutan polimer akan ditekan keluar melalui *spinneret* oleh medan listrik. *Electrospinning* sangat menarik karena sederhana dan hemat biaya metode dengan tingkat produksi yang relatif tinggi. Dalam prosesnya menggunakan sumber tegangan tinggi untuk menyuntikkan muatan polaritas tertentu ke dalam larutan polimer atau lelehan, yang kemudian dipercepat menuju kolektor dengan polaritas berlawanan [4]. Beberapa penelitian telah dilakukan untuk pembuatan separator BIL menggunakan metode *electrospinning* dengan penambahan zat aditif. Wang, dkk. melaporkan hasil penelitian pembuatan separator berbasis PVDF/CA/*Halloysite nanotube* (HNT). Hasil membran komposit separator memiliki struktur *sandwich* yang unik dengan nilai serapan elektrolit sebesar 311.0 % dan porositas sebesar 86.3 %, derajat kristalinitas yang rendah, dan sifat mekanik baik. Separator yang dihasilkan memiliki nilai konduktivitas ionik sebesar 1.36x10⁻³ S.cm⁻¹. Penambahan *filler* HNT dapat meningkatkan kekuatan tarik, ketangguhan, dan stabilitas termal. Penambahan nilai stabilitas karena kombinasi antara karakter polimer CA dan *filler* HNT yang berpengaruh terhadap fase kristal, sehingga membran komposit memiliki ukuran pori stabil, yang sangat penting bagi keamanan baterai [32]. Selain itu, Bhute dkk. juga membuat separator berbasis PVDF/CA/AgTiO₂ dan memperoleh konduktivitas ionik yang tinggi dan kinerja elektrokimia keseluruhan yang baik serta stabilitas termal dan sifat hidrofilik yang superior. Pada uji cobanya, AgTiO₂ nano-serat membran menunjukkan stabilitas termal yang sangat baik, porositas tinggi, dan kompatibilitas elektrolit yang baik. Data yang didapatkan menunjukkan nilai konduktivitas ionik sebesar 7.7x10⁻³ S.cm⁻¹, porositas sebesar 88.0 %, dan serapan elektrolit sebesar 330.0 % [36].

Phase inversion merupakan metode pembuatan separator dengan prinsip mengubah polimer dari keadaan cair menjadi keadaan padat. *Phase inversion* menjadi metode yang telah lama digunakan untuk pembentukan pori tanpa meregangkan struktur, sehingga meminimalkan penyusutan termal membran dan cacat produk yang terkait dengan langkah peregangannya [37].



Banyak penelitian yang telah dilakukan menggunakan metode *phase inversion* pada pembuatan separator untuk BIL. Salah satunya yaitu Cui dkk. yang membuat separator berbasis PVDF/CA/Al(OH)₃ dan mendapatkan hasil berupa nilai serapan elektrolit dan porositas yang tinggi sebesar 403.9% dan 68.6%, dan konduktivitas ionik mencapai $2.85 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Penambahan *filler* Al(OH)₃ berfungsi sebagai penghambat api dan pembawa katalis, dan meningkatkan ketahanan terhadap panas, memperbaiki kinerja kristalisasi dan meningkatkan sifat adsorpsi [33]. Sugumaran dkk. melaporkan hasil penelitian pada pembuatan separator berbasis PVDF-HFP/CA/TiO₂. Nilai serapan elektrolit, porositas, dan konduktivitas ionik berturut-turut sebesar 287.5%, 81.7%, dan $0,32 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Nanopartikel TiO₂ dalam separator PVDF-HFP/CA mengurangi porositas separator akibat fenomena penyumbatan pori. Meskipun porositas menurun, serapan elektrolit pada separator ini masih lebih baik dibandingkan dengan PVDF-HFP dan PVDF-HFP/CA. Penurunan kristalinitas dengan penambahan TiO₂ menyebabkan nilai serapan elektrolit meningkat sehingga dapat meningkatkan konduktivitas ionik [38].

Coating merupakan salah satu metode yang paling sering digunakan dalam pembuatan separator baterai. Metode ini digunakan untuk mengatasi kelemahan separator konvensional, dengan melapisi permukaan separator berbasis PP dengan lapisan tipis polimer hasil modifikasi [39]. Penambahan lapisan tipis selulosa (*coating*) separator berbasis poliolefin dapat mengkombinasikan sifat baik dari membran poliolefin (fungsi penghentian dan stabilitas kimiawi), dan penambahan selulosa akan meningkatkan sifat keterbasahan (*wettability*) terhadap larutan elektrolit dan stabilitas termal dari separator. Selanjutnya, pelapisan selulosa juga dapat mengurangi biaya produksi separator [31]. Beberapa penelitian yang telah membuktikan bahwa adanya penambahan *filler* pada separator meningkatkan nilai karakteristik dan performa separator yang lebih baik. M. Zhao dkk. membuat separator berbasis PVDF/*Cellulose Acetate Butyrate* (CAB)/SiO₂/PE yang memiliki serapan elektrolit dan konduktivitas ionik yang lebih tinggi dibandingkan separator tanpa penambahan SiO₂. Separator berbasis PVDF/CAB/SiO₂/PE memiliki nilai serapan elektrolit, porositas, dan konduktivitas ionik sebesar 195.0%, 42.3%, dan $2.98 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, sedangkan untuk separator tanpa penambahan SiO₂ memiliki nilai serapan elektrolit, porositas, dan konduktivitas ionik sebesar 149.0%, 40.0%, dan $1.16 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. *Filler* SiO₂ berfungsi untuk menekan penyusutan termal dan meningkatkan kekuatan mekanik serta konduktivitas ionik separator elektrolit [34]. Zuo dkk. membuat separator berbasis PVDF/*Ethyl Cellulose* (EC)/*amino-functionalized SiO₂ nanoparticle* (A-SiO₂) yang memiliki nilai konduktivitas ionik sebesar $0.79 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Dalam penelitian menggunakan nanopartikel SiO₂ dalam bentuk amino yang dapat meningkatkan dispersibilitas nanopartikel SiO₂ dalam matriks polimer yang akan membentuk saluran untuk ion litium dan meningkatkan stabilitas termal separator [35].

4. Kesimpulan

Filler dibagi menjadi dua macam, yaitu *filler* aktif yang berupa garam litium dan *filler* pasif yang berupa keramik oksida, *ferroelectric material*, *clay*, *carbonaceous material*, dan *molecular sieves*. *Filler* banyak digunakan untuk meningkatkan kualitas separator karena dapat meningkatkan konduktivitas ionik. *Filler* yang paling sering digunakan adalah keramik oksida, terutama SiO₂. Jenis *filler* yang paling baik digunakan dalam separator berbasis PVDF/Selulosa adalah ZrO₂ karena dapat menghasilkan serapan elektrolit yang besar dan MMT karena dapat menghasilkan konduktivitas ionik yang besar.

Pembuatan separator BIL berbasis PVDF/Selulosa dengan penambahan *filler* dapat dilakukan dengan berbagai metode, yaitu *casting*, *electrospinning*, *phase inversion*, dan *coating*. Metode *casting* dan *electrospinning* merupakan metode yang paling berpotensi menghasilkan separator BIL. Namun, metode *electrospinning* lebih cocok digunakan karena menghasilkan konduktivitas ionik yang tinggi.

5. Referensi

[1] H. Zhang, M. Y. Zhou, C. E. Lin, and B. K. Zhu, "Progress in polymeric separators for lithium



- ion batteries,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 109, pp. 89848–89860, 2015, doi: 10.1039/c5ra14087k.
- [2] J. C. Barbosa, J. P. Dias, S. Lanceros-Méndez, and C. M. Costa, “Recent advances in poly(Vinylidene fluoride) and its copolymers for lithium-ion battery separators,” *Membranes (Basel)*, vol. 8, no. 3, 2018, doi: 10.3390/membranes8030045.
 - [3] E. S. Choi and S. Y. Lee, “Particle size-dependent, tunable porous structure of a SiO₂/poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-coated poly(ethylene terephthalate) nonwoven composite separator for a lithium-ion battery,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 38, pp. 14747–14754, 2011, doi: 10.1039/c1jm12246k.
 - [4] W. Chen, Y. Liu, Y. Ma, and W. Yang, “Improved performance of lithium ion battery separator enabled by co-electrospinning polyimide/poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and the incorporation of TiO₂-(2-hydroxyethyl methacrylate),” *J. Power Sources*, vol. 273, pp. 1127–1135, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.026.
 - [5] J. Song *et al.*, “Co-polyimide-coated polyethylene separators for enhanced thermal stability of lithium ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 85, pp. 524–530, 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.06.078.
 - [6] W. Kang *et al.*, “Electrospun cellulose acetate/poly(vinylidene fluoride) nanofibrous membrane for polymer lithium-ion batteries,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 20, no. 10, pp. 2791–2803, 2016, doi: 10.1007/s10008-016-3271-y.
 - [7] S. Subianto, N. Choudhury, and N. Dutta, “Composite Electrolyte Membranes from Partially Fluorinated Polymer and Hyperbranched, Sulfonated Polysulfone,” *Nanomaterials*, vol. 4, no. 1, pp. 1–18, 2013, doi: 10.3390/nano4010001.
 - [8] M. R. Asghar *et al.*, “Preparation of microporous Cellulose/Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) membrane for lithium ion batteries by phase inversion method,” *J. Power Sources*, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.01.052.
 - [9] T. Guo, J. Song, Y. Jin, Z. Sun, and L. Li, “Thermally stable and green cellulose-based composites strengthened by styrene-co-acrylate latex for lithium-ion battery separators,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 206, pp. 801–810, 2019, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.11.025.
 - [10] J. Zhang *et al.*, “Sustainable, heat-resistant and flame-retardant cellulose-based composite separator for high-performance lithium ion battery,” *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–8, 2014, doi: 10.1038/srep03935.
 - [11] Y. Saito, W. Morimura, R. Kuratani, and S. Nishikawa, “Ion transport in separator membranes of lithium secondary batteries,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 9, pp. 4702–4708, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b00085.
 - [12] M. Moskwia *et al.*, “Physico- and electrochemistry of composite electrolytes based on PEO/DME-LiTFSI with TiO₂,” *J. Power Sources*, vol. 159, no. 1 SPEC. ISS., pp. 443–448, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.040.
 - [13] A. Arya and A. L. Sharma, *Polymer electrolytes for lithium ion batteries: a critical study*, vol. 23, no. 3. Ionics, 2017.
 - [14] C. M. Costa, M. Kundu, V. F. Cardoso, A. V. Machado, M. M. Silva, and S. Lanceros-Méndez, “Silica/poly(vinylidene fluoride) porous composite membranes for lithium-ion battery separators,” *J. Memb. Sci.*, vol. 564, no. June, pp. 842–851, 2018, doi: 10.1016/j.memsci.2018.07.092.
 - [15] M. R. Asghar, M. T. Anwar, T. Rasheed, A. Naveed, X. Yan, and J. Zhang, “Lithium Salt Doped Poly(Vinylidene Fluoride)/Cellulose Acetate Composite Gel Electrolyte Membrane for Lithium Ion Battery,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 654, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/654/1/012017.
 - [16] C. M. Costa, M. M. Silva, and S. Lanceros-Méndez, “Battery separators based on vinylidene fluoride (VDF) polymers and copolymers for lithium ion battery applications,” *RSC Advances*, 2013, doi: 10.1039/c3ra40732b.
 - [17] J. Nunes-Pereira, C. M. Costa, and S. Lanceros-Méndez, “Polymer composites and blends for battery separators: State of the art, challenges and future trends,” *J. Power Sources*, vol. 281,



- pp. 378–398, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.010.
- [18] L. Wang, Z. Wang, Y. Sun, X. Liang, and H. Xiang, “Sb₂O₃ modified PVDF-CTFE electrospun fibrous membrane as a safe lithium-ion battery separator,” *J. Memb. Sci.*, vol. 572, pp. 512–519, 2019, doi: 10.1016/j.memsci.2018.11.041.
- [19] M. Deka and A. Kumar, “Electrical and electrochemical studies of poly(vinylidene fluoride)-clay nanocomposite gel polymer electrolytes for Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 3, pp. 1358–1364, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.035.
- [20] C. Fang, S. Yang, X. Zhao, P. Du, and J. Xiong, “Electrospun montmorillonite modified poly(vinylidene fluoride) nanocomposite separators for lithium-ion batteries,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 79, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1016/j.materresbull.2016.02.015.
- [21] G. B. Appetecchi and S. Passerini, “PEO-carbon composite lithium polymer electrolyte,” *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 13, pp. 2139–2145, 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(99)00437-5.
- [22] S. Begum, A. Kausar, H. Ullah, and M. Siddiq, “Potential of Polyvinylidene Fluoride/Carbon Nanotube Composite in Energy, Electronics, and Membrane Technology: An Overview,” *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 55, no. 18, pp. 1949–1970, 2016, doi: 10.1080/03602559.2016.1185630.
- [23] F. Huang *et al.*, “Coaxial electrospun cellulose-core fluoropolymer-shell fibrous membrane from recycled cigarette filter as separator for high performance lithium-ion battery,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 5, pp. 932–940, 2015, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b00032.
- [24] J. Liu, X. Wu, J. He, J. Li, and Y. Lai, “Preparation and performance of a novel gel polymer electrolyte based on poly(vinylidene fluoride)/graphene separator for lithium ion battery,” *Electrochim. Acta*, vol. 235, pp. 500–507, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.02.042.
- [25] S. Janakiraman, A. Surendran, S. Ghosh, S. Anandhan, and A. Venimadhav, “A new strategy of PVDF based Li-salt polymer electrolyte through electrospinning for lithium battery application,” *Mater. Res. Express*, 2019, doi: 10.1088/2053-1591/aaf369.
- [26] Y. Xia *et al.*, “Synthesis and electrochemical performance of poly(vinylidene fluoride)/SiO₂ hybrid membrane for lithium-ion batteries,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 23, no. 2, pp. 519–527, 2019, doi: 10.1007/s10008-018-4161-2.
- [27] Z. Wang *et al.*, “Flexible carbon nanofiber/polyvinylidene fluoride composite membranes as interlayers in high-performance Lithium[sbnd]Sulfur batteries,” *J. Power Sources*, vol. 329, pp. 305–313, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.08.087.
- [28] D. Wu *et al.*, “A high-safety PVDF/Al₂O₃ composite separator for Li-ion batteries via tip-induced electrospinning and dip-coating,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 39, pp. 24410–24416, 2017, doi: 10.1039/c7ra02681a.
- [29] K. Khassi, M. Youssefi, and D. Semnani, “PVDF/TiO₂/graphene oxide composite nanofiber membranes serving as separators in lithium-ion batteries,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 23, pp. 1–9, 2020, doi: 10.1002/app.48775.
- [30] Z. Wang *et al.*, “Zirconia fiber membranes based on PVDF as high-safety separators for lithium-ion batteries using a papermaking method,” 2018.
- [31] J. Sheng, S. Tong, Z. He, and R. Yang, “Recent developments of cellulose materials for lithium-ion battery separators,” *Cellulose*, vol. 24, no. 10, pp. 4103–4122, 2017, doi: 10.1007/s10570-017-1421-8.
- [32] S. Wang, D. Zhang, Z. Shao, and S. Liu, “Cellulosic materials-enhanced sandwich structure-like separator via electrospinning towards safer lithium-ion battery,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 214, no. December 2018, pp. 328–336, 2019, doi: 10.1016/j.carbpol.2019.03.049.
- [33] J. Cui, J. Liu, C. He, J. Li, and X. Wu, “Composite of polyvinylidene fluoride–cellulose acetate with Al(OH)₃ as a separator for high-performance lithium ion battery,” *J. Memb. Sci.*, vol. 541, pp. 661–667, 2017, doi: 10.1016/j.memsci.2017.07.048.
- [34] M. Zhao, X. Zuo, C. Wang, X. Xiao, J. Liu, and J. Nan, “Preparation and performance of the polyethylene-supported polyvinylidene fluoride/cellulose acetate butyrate/nano-SiO₂ particles



- blended gel polymer electrolyte,” *Ionics (Kiel)*, vol. 22, no. 11, pp. 2123–2132, 2016, doi: 10.1007/s11581-016-1754-6.
- [35] X. Zuo *et al.*, “A poly(vinylidene fluoride)/ethyl cellulose and amino-functionalized nano-SiO₂ composite coated separator for 5 V high-voltage lithium-ion batteries with enhanced performance,” *J. Power Sources*, vol. 407, no. July, pp. 44–52, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.10.056.
- [36] M. V. Bhute and S. B. Kondawar, “Electrospun poly(vinylidene fluoride)/cellulose acetate/AgTiO₂ nanofibers polymer electrolyte membrane for lithium ion battery,” *Solid State Ionics*, vol. 333, no. January, pp. 38–44, 2019, doi: 10.1016/j.ssi.2019.01.019.
- [37] X. Huang, “A lithium-ion battery separator prepared using a phase inversion process,” *J. Power Sources*, vol. 216, pp. 216–221, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.05.019.
- [38] J. Sugumaran, A. L. Ahmada, and N. D. Zaulkiflee, “Improvement of ionic conductivity of titanium dioxide incorporated PVDF-HFP/cellulose acetate electrolyte membrane,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 736, no. 5, 2020, doi: 10.1088/1757-899X/736/5/052025.
- [39] J. Dai, C. Shi, C. Li, X. Shen, L. Peng, and D. Wu, “Environmental Science enhanced thermal features for lithium-ion composite modification of polyolefin membranes †,” *Energy Environ. Sci.*, 2016, doi: 10.1039/C6EE01219A.

