

Morphology and Electrochemical Properties of a Gel Blend Polymer Electrolyte Based on PVDF-HFP/PEO Blend

Pedram Manafi^{1,2*}, Hossein Nazockdast³, Sepideh Gomari⁴, Mohammad Reza Manafi⁵, Sara Sedighi⁶, Luca Bertoli⁷, and Luca Magagnin⁷

Available in: <http://jips.ippi.ac.ir>

Iran. J. Polym. Sci. Technol.
(Persian),

Vol. 34, No. 1, 55-69

April-May 2021

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2021.1793

1. Department of Polymer Engineering, Mahshahr Campus, Amirkabir University of Technology, P.O. Box 63517-13178, Mahshahr, Iran
2. Research and Development Center, Jam Petrochemical Company, South Pars Special Economic Zone (Asalouyeh), P.O. Box 11368-75118, Iran
3. Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran
4. Department of Plastics, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran
5. Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, South Tehran Branch, Islamic Azad University, P.O. Box 177761-13651, Tehran, Iran
6. Department of Research and Development, Avrand Pishro Company, P.O. Box 196694-4714, Tehran, Iran
7. Department of Chemistry, Materials and Chemical Engineering "Giulio Natta", Politecnico di Milano, Milano, Italy

Received: 18 September, accepted: 5 April 2021

ABSTRACT

Hypothesis: In recent years, gel polymer electrolytes (quasi-solid state electrolytes) have attracted great attention as a suitable substitute for liquid electrolytes. On the other hand, ionic liquids could dramatically enhance the ionic conductivity of electrolytes. In this work, gel polymer electrolytes based on poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP)/poly(ethylene oxide) (PEO) blends (for application in dye-sensitized solar cells (DSSCs)) and imidazolium-based ionic liquids were prepared. It is supposed that blending these two polymers could reduce the degree of crystallization and increase the porosity of the electrolyte blend to yield a higher electrolyte uptake and ionic conductivity.

Methods: Polymer blend electrolytes were prepared in different blend ratios and in the presence of either one of the ionic liquids including BMII or BMIMBF₄ through phase inversion method and their properties were investigated by differential scanning calorimetry (DSC), mercury porosimetry, electrolyte uptake, and morphology to optimize the blend ratio.

Findings: It was found that the blend ratio of 60/40 (w/w) PVDF-HFP/PEO has the highest porosity and electrolyte uptake. Crystallization investigations by DSC showed that there is a direct relationship between the decrease of crystallinity of two polymers and the increment of electrolyte ionic conductivity. Electrolyte uptake gradually increased with increasing PEO component concentration up to 40 wt%, and reached a maximum of 98.49% and 89.48% for BMIMBF₄ and BMII, respectively. Beyond this concentration, a decrease in electrolyte uptake was seen, which is an undesirable feature for the produced samples. In this blend ratio ionic conductivity was measured as 2.07 mS/cm and 1.78 mS/cm for PVDF-HFP/PEO/BMIMBF₄ and PVDF-HFP/PEO/BMII electrolytes, respectively.

Keywords:

gel polymer electrolyte,
polymer blend,
ionic liquids,
ionic conductivity,
electrochemical properties

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: Pedram_Manafi@aut.ac.ir

Please cite this article using:

Manafi P., Nazockdast H., Gomari S., Manafi M.R., Sedighi S., Bertoli L., and Magagnin L., Morphology and Electrochemical Properties of a Gel Blend Polymer Electrolyte Based on PVDF-HFP/PEO Blend, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 55-69, 2021.

شکل‌شناسی و خواص الکتروشیمیایی الکترولیت پلیمری ژل مانند بر پایه آمیخته PVDF-HFP/PEO

پدرام منافی^{۱*}، حسین نازکدست^۲، سپیده گماری^۳، محمدرضا منافی^{۴*}، سارا صدیقی^۵، لوکا برتولی^۶،
لوکا ماگاگنین^۷

دسترس پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

۱- ماهشهر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، پردیس ماهشهر، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۳۱۷۸-۶۳۵۱۷

۲- عسلویه، مجتمع پتروشیمی جم، منطقه آزاد اقتصادی پارس جنوبی، واحد تحقیق و توسعه،

صندوق پستی ۷۵۱۱۸-۱۱۳۶۸

۳- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۴- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلیاستیک، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

۵- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی کاربردی،

صندوق پستی ۱۳۶۵۱-۱۷۷۷۶

۶- تهران، شرکت اورند پیشرو، واحد تحقیق و توسعه، صندوق پستی ۴۷۱۴-۱۹۶۶۹۴

۷- میلان، پلی تکنیک میلان، گروه شیمی، مواد و مهندسی شیمی جولیو ناتا

دریافت: ۱۳۹۹/۶/۲۸، پذیرش: ۱۴۰۰/۱/۱۶

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و چهارم، شماره ۱،

صفحه ۶۹-۵۵، ۱۴۰۰

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2021.1794

چکیده

فرضیه: الکترولیت‌های پلیمری ژل مانند (شبه جامد) در سال‌های اخیر به‌عنوان جایگزین مناسب برای الکترولیت‌های مایع مورد توجه قرار گرفته‌اند. از سوی دیگر، مایعات یونی به‌طور چشمگیری رسانندگی یونی را در الکترولیت‌ها افزایش می‌دهند. در این پژوهش، الکترولیت‌های پلیمری ژل مانند بر پایه آمیخته پلی(وینیلیدن فلئوراید-co-هگزافلوروپروپیلن)-پلی(اتیلن اکسید) (PVDF-HFP/PEO) (برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی رنگینه حساس) و مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیوم تهیه شدند. آمیخته‌سازی این دو پلیمر می‌تواند درجه بلورینگی را کاهش داده و تخلخل آمیخته الکترولیتی را افزایش دهد و بدین ترتیب مقدار جذب و رسانندگی یونی الکترولیت بهبود می‌یابد. روش‌ها: الکترولیت‌های آمیخته پلیمری در مجاورت یکی از مایعات یونی شامل ۱- بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم یدید (BMII) یا ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترافلورو بورات (BMIMBF₄) با روش وارونگی فاز، در نسبت‌های مختلف آمیخته تهیه شدند و خواص مختلف آن‌ها با گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC)، آزمون تخلخل سنجی جیوه، مقدار جذب الکترولیت و شکل‌شناسی به‌منظور بهینه‌کردن نسبت آمیخته بررسی شد.

یافته‌ها: نسبت ۶۰/۴۰ w/w آمیخته PVDF-HFP/PEO بیشترین مقدار تخلخل و جذب الکترولیت را نشان داد. نتایج بررسی بلورینگی با DSC آشکار کرد که ارتباط مستقیمی میان کاهش درصد بلورینگی دو جزء پلیمری و بهبود رسانندگی یونی آمیخته الکترولیتی وجود دارد. جذب الکترولیت با افزایش غلظت جزء PEO تا ۴۰ wt% به تدریج رشد یافت و به ترتیب برای BMIMBF₄ و BMII به بیشینه مقدار ۹۸/۴۹ و ۸۹/۴۸ رسید. اما، پس از این ترکیب درصد، کاهش جذب الکترولیت دیده شد که ویژگی نامطلوب برای نمونه‌های تولیدشده است. رسانندگی یونی در ترکیب درصد یادشده به ترتیب ۲/۰۷ و ۱/۷۸ mS/cm برای الکترولیت‌های PVDF-HFP/PEO/BMIMBF₄ و PVDF-HFP/BMII بوده است.

واژه‌های کلیدی

الکترولیت پلیمری ژل مانند،

آمیخته پلیمری،

مایعات یونی،

رسانندگی یونی،

خواص الکتروشیمیایی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

Pedram_Manafi@aut.ac.ir

مقدمه

الکترولیت‌های پلیمری نقش اساسی را در رسانندگی یون در دستگاه‌های الکتروشیمیایی گوناگون از جمله باتری‌های لیتیومی، سلول‌های خورشیدی رنگینه‌حساس (رزانه‌حساس) (dye-sensitized solar cell, DSSC) و ابرخازن‌ها ایفا می‌کنند. در سال‌های اخیر تلاش بر این بوده است تا جایگزین مناسبی برای الکترولیت‌های مایع استفاده‌شده در این وسایل یافت شود. الکترولیت‌های مایع مشکلاتی مانند پایداری کم، فراریت، نشستی، کنترل ابعادی و خطر آتش‌گیری دارند. اما، الکترولیت‌های پلیمری با وجود حل این مشکلات و داشتن برتری‌های بسیار (از جمله خواص مکانیکی، گرمایی، شیمیایی زیاد، پایداری مناسب و تثبیت ابعادی نسبی) در دمای محیط دارای رسانندگی یونی اندکی هستند. زیرا، حرکت یون‌ها در نواحی بی‌شکل اتفاق می‌افتد، در حالی که اکثر پلیمرهایی که به‌عنوان الکترولیت پلیمری استفاده می‌شوند، معمولاً بلورینگی زیاد دارند که این موضوع موجب کاهش مقدار تحرک یون‌ها می‌شود.

الکترولیت‌های پلیمری ژل‌مانند (شبه‌جامد پلیمری) (gel polymer electrolyte, GPE) که در این پژوهش به آن‌ها پرداخته شده است، از یک غشای میکرومتخلخل و مایع یونی تشکیل شده‌اند. این نوع از الکترولیت‌ها برتری‌های مختلفی شامل فشار بخار اندک، ایجاد تماس مناسب با الکترودها، پایداری گرمایی زیاد و رسانندگی یونی عالی (در محدوده 1 mS/cm) دارند. در سال‌های اخیر الکترولیت‌های ژلی به دلیل مشخصات فیزیکی و یونی منحصر به فرد، توجه زیادی را در جوامع علمی و صنعتی جلب کرده و برای کاربردهای مهمی نظیر باتری‌های لیتیوم-یون، DSSC، سلول‌های سوختی و ابرخازن‌ها استفاده شده‌اند [۱-۴]. در چند سال گذشته، استفاده از غشاهای پلیمری میکرومتخلخل برای تولید الکترولیت‌های شبه‌جامد کارآمد پیشنهاد شده است.

از میان روش‌های مختلف، جدایی فاز القایی با ضدحلال کنترل بسیار زیادی را برای میکروساختار محصول نهایی فراهم می‌کند و بدین دلیل به‌دفعات استفاده شده و بسیار پرکاربرد است. گفتنی است، مقدار جذب الکترولیت در غشای پلیمری و مقدار تخلخل آن، دو عامل بسیار مهم و اثرگذار بر رسانندگی یونی الکترولیت هستند. بدین صورت که هر چقدر الکترولیت مایع به‌دام افتاده در غشای پلیمری بیشتر باشد، کارایی آن نیز افزایش می‌یابد. برای افزایش مقدار الکترولیت به‌دام افتاده در ساختار GPE می‌توان از آمیخته پلیمری یا تنظیم شکل‌شناسی غشا استفاده کرد. از سایر عوامل ساختاری مؤثر بر رسانندگی یونی غشای میکرومتخلخل پلیمری می‌توان به اندازه حفره‌ها، به‌هم پیوستگی آن‌ها و بلورینگی پلیمر اشاره کرد [۵].

آمیخته پلی (وینیلیدن فلئوراید-*CO*-هگزافلئوروپلی پروپیلن) (PVDF-HFP) و پلی‌اتیلن اکسید (PEO)، آمیخته پلیمری بسیار مناسب و منحصر به فرد برای کاربرد به‌عنوان غشا در دستگاه‌های الکتروشیمیایی و به‌ویژه DSSC‌هاست. از یک سو PEO به دلیل قابلیت تشکیل کمپلکس با کاتیون و سرعت زیاد انتقال یون در فاز بی‌شکل به‌عنوان محیطی برای رسانش یون‌ها استفاده می‌شود [۶]. با توجه به وجود گروه فلئور در پلیمرهای بر پایه PVDF (پلی‌وینیلیدن فلئوراید) و نیز ماهیت یونی زیاد آن، این پلیمرها از قابلیت مناسبی برای استفاده در کاربری‌های GPE و الکترولیت‌های پلیمری جامد برخوردارند. از سوی دیگر، با اضافه‌شدن HFP به این پلیمر، بلورینگی کاهش و رسانندگی یونی کوپلیمر افزایش می‌یابد [۷، ۸]. اما، نسبت ترکیب درصد این دو پلیمر در آمیخته باید تنظیم شود. Cheng و همکاران [۹] دریافتند، اضافه‌کردن ۶٪ wt از پلی‌سولفون (PSF) به ماتریس PVDF، موجب افزایش تخلخل و کاهش بلورینگی و در نتیجه افزایش جذب الکترولیت شده است. رسانندگی یونی الکترولیت‌های ژلی حاصل، $2/03 \text{ mS/cm}$ اندازه‌گیری شده است. اما اضافه‌شدن مقادیر بیشتر PSF، موجب کاهش تخلخل و جذب الکترولیت شده و در نتیجه رسانندگی یونی آن را کاهش داده است. Cui و همکاران [۱۰] مشاهده کردند، آمیخته‌کردن کوپلیمر PEO-PPO-PEO با PVDF بلورینگی ماتریس را از بین برده و تخلخل غشا را بهبود داده و بدین ترتیب مقدار جذب الکترولیت و رسانندگی یونی آن تقویت شده است. آن‌ها پیشنهاد کرده‌اند، کاهش دمای ذوب (T_m) نمونه می‌تواند تأییدی بر امتزاج‌پذیری میان دو جزء باشد. در واقع، هم‌افزایی دو جزء پلیمری نیمه‌بلوری در ناحیه بی‌شکل، می‌تواند به‌عنوان دلیل اصلی امتزاج‌پذیری آن‌ها بیان شود. همچنین این پژوهشگران پیشنهاد کردند، کوپلیمر PEO-PPO-PEO که تمایل زیادی نسبت به الکترولیت مایع دارد، از جمع‌شدگی غشا جلوگیری می‌کند و در نتیجه تخلخل و جذب الکترولیت را در آن افزایش می‌دهند.

مایعات یونی که نمک‌هایی با دمای ذوب بسیار کم هستند، کاربردهای فراوانی در علم الکتروشیمی دارند. اخیراً مشخص شده است، افزودن آن‌ها به یک الکترولیت اکسایش-کاهش که دارای I_2 و LiI هستند، روش مؤثری در افزایش رسانندگی یونی GPE‌هاست. زیرا، مایعات یونی ضمن فرارنبودن و اشتعال‌ناپذیری، خواص شیمیایی و گرمایی عالی و رسانندگی یونی بسیار زیادی دارند. Zhai و همکاران [۱۱] ساخت غشای میکرومتخلخل (۴۰/۶۰ w/w) PVDF/PMMA را در مجاورت مایع یونی $[BMIM]BF_4$ با مقدار تخلخل ۵۶/۸٪ و جذب مایع یونی ۲۳۸٪ گزارش کردند. بیشترین رسانندگی یونی

رسانندگی یونی 0.02 S/cm در دمای محیط، از شرکت Sigma-Aldrich آلمان تهیه شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

رفتار بلورینگی نمونه‌ها با گرماسنج پوششی تفاضلی TA Instruments DSC 2010 ساخت آمریکا بررسی شد. این آزمون شامل سه مرحله گرم کردن اولیه تا دمای 200°C ، سپس 3 min فرصت برای پاک‌سازی تاریخچه گرمایی، پس از آن، سردکردن تا دمای محیط و گرم کردن دوباره تا دمای 200°C ، با سرعت گرمایش-سرمایش 10°C/min در جو نیتروژن بوده است. درصد بلورینگی از معادله (۱) به‌دست آمد [۱۳]:

$$X_m(\%) = \frac{\Delta H_f}{w \times \Delta H_f^0} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، ΔH_f و w به ترتیب گرمای ذوب نمونه آزمونی و کسر وزنی جزء پلیمری مدنظر در نمونه است. ΔH_f^0 گرمای ذوب PEO یا PVDF-HFP 100% بلوری بوده که بنابر گزارش منابع به ترتیب برابر با $213/7 \text{ J/g}$ و $104/7$ است [۱۴]. گفتنی است، برای محاسبه درصد بلورینگی هر جزء پلیمری در آمیخته از متناظر ΔH_f^0 آن در معادله استفاده می‌شود.

شکل‌شناسی بلوری نمونه‌ها در دمای معمولی با میکروسکوپ نوری Carl Zeiss Jena JENAPOL بررسی شد. برای مطالعه شکل‌شناسی سطح مقطع غشاهای آمیخته‌ای از میکروسکوپ الکترونی پوششی مدل Tescan VEGA-II ساخت جمهوری چک استفاده شد. نمونه‌ها پس از پوشش‌دهی سطحی لایه نازکی از طلا به ضخامت $500 - 1000 \text{ \AA}$ ، در عملیات پوشش‌دهی الکترونی در ولتاژ 20 kV قرار گرفتند. از میکروسکوپ نیروی اتمی Dualscope/Rasterscope C26, DME ساخت دانمارک برای بررسی توپوگرافی سطح غشاهای استفاده شد. مقدار تخلخل موجود در GPE‌های ساخته‌شده با روش تخلخل‌سنجی نفوذ جیوه به‌کمک دستگاه Micromeritics Poresizer مدل 9320 اندازه‌گیری شد و از معادله (۲) به‌دست آمد [۱۵]:

$$\varepsilon_{\text{MIP}}(\%) = \frac{V_p W}{V} \times 100 \quad (2)$$

در این معادله، V_p حجم حفره‌های کل است که از منحنی نفوذ جیوه به‌دست می‌آید، W وزن نمونه و V حجم نمونه است. برای ارزیابی مقدار جذب الکترولیت نمونه‌ها، GPE‌های میکرومتخلخل PVDF-HFP/PEO در دو سامانه الکترولیتی بر پایه مایعات یونی

اندازه‌گیری شده برای این غشای میکرومتخلخل $1/4 \text{ mS/cm}$ بود که بسیار نزدیک به رسانندگی یونی الکترولیت مایع خالص است. در پژوهش Chaurasia و همکاران [۱۲] رسانندگی یونی الکترولیت‌های ژلی بر پایه PVDF-HFP در مجاورت مایع یونی $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ و نمک LiBF_4 در دمای 25°C برابر با $4/5 \text{ mS/cm}$ اندازه‌گیری شد. در پژوهش حاضر، تلاش بر آن بود که با آمیخته‌سازی دو پلیمر PVDF-HFP و PEO، بررسی مقدار امتزاج‌پذیری آن‌ها و بهینه‌کردن نسبت ترکیب درصد آمیخته، الکترولیت پلیمری شبه‌جامد ساخته شود که با داشتن رسانندگی یونی زیاد، قابلیت ارتقای عملکرد و کارایی دستگاه‌های فوتولتایی را داشته باشد. همچنین، توسعه شکل‌شناسی و میکروساختار غشای پلیمری طی وارونگی فاز که مرحله‌ای مهم در فرایند تولید غشای الکترولیت با خواص مطلوب و کارآمد است، با جزئیات کامل بررسی شده است. این غشاهای پلیمری در ترکیب درصد‌های مختلف از آمیخته و در مجاورت دو نوع مایع یونی متفاوت شامل ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم یدید (BMII) و ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترافلوئورو بورات (BMIMBF_4) تهیه شدند. بنابراین، سه الکترولیت مختلف شامل (۱) الکترولیت مایع، (۲) الکترولیت مایع یونی و (۳) الکترولیت شبه‌جامد یا الکترولیت ژلی دارای مایع یونی تهیه و بررسی شدند. شکل‌شناسی غشاهای تهیه‌شده با میکروسکوپی الکترونی پوششی (SEM) و بلورینگی آن‌ها با آزمون گرماسنجی پوششی تفاضلی (DSC) بررسی شد. برای سنجش تخلخل غشاهای پلیمری از آزمون تخلخل‌سنجی جیوه و اندازه‌گیری چگالی استفاده شد. رسانندگی یونی الکترولیت‌ها نیز به‌کمک طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) اندازه‌گیری شد.

تجربی

مواد

پلی(وینیلیدن فلئوراید-co-هگزافلئوروپلی پروپیلن) (PVDF-HFP) با $M_w \sim 4 \times 10^5 \text{ g/mol}$ و پلی اتیلن اکسید (PEO) با $M_v \sim 6 \times 10^5 \text{ g/mol}$ از شرکت Sigma-Aldrich تهیه شده و در تولید آمیخته استفاده شدند. حلال دی‌متیل‌فرماید خشک (DMF)، لیتیم یدید خشک (LiI)، ید (I_2)، اتیلن کربنات (EC) و پروپیلن کربنات (PC) از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شدند. ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم یدید (BMII) با وزن مولکولی $266/12 \text{ g/mol}$ و رسانندگی یونی 0.001 S/cm در دمای محیط، ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترافلوئورو بورات (BMIMBF_4) با وزن مولکولی $226/02 \text{ g/mol}$ و

به مدت ۲۴ h قرار گرفت تا حلال کاملاً خارج شده و غشای همگن حاصل شود. در مرحله بعد، چند قطره الکترولیت مایع که شامل دو نوع مختلف الکترولیت مایع یونی بود، با دقت روی غشای ساخته شده ریخته شد. پس از حدود ۱ h و جذب کامل الکترولیت مایع به وسیله غشا، فیلم الکترولیت شبه جامد تشکیل شد. محیط الکترولیت مایع از چند عامل مختلف تشکیل شده که جزئیات آن در زیر آمده است:

نمونه اول: ۰/۳ M مایع یونی BMII (IL)، ۰/۰۵ M I₂ (گونه اکسایشی-کاهشی)، ۰/۱ M نمک LiI و مخلوط EC (g) (۰/۶) و PC (۰/۶ g) به عنوان حلال.

نمونه دوم: ۰/۳ M مایع یونی BMIMBF₄ (IL)، ۰/۰۵ M I₂ (گونه اکسایشی-کاهشی)، ۰/۱ M نمک LiI و مخلوط EC (g) (۰/۶) و PC (۰/۶ g) به عنوان حلال.

نتایج و بحث

رفتار بلورینگی در حالت ناهم‌دمی

نتایج بررسی رفتار بلورینگی نمونه‌ها را می‌توان در دو گروه اصلی شامل (۱) نمونه‌های با جزء غالب PEO و (۲) نمونه‌های با جزء غالب PVDF-HFP دسته‌بندی کرد. شکل ۱ (a) و (b) گرمانگاشت‌های گرمایش دوم و سرمایش DSC ناهم‌دمی آمیخته‌های PVDF-HFP/PEO را در نسبت‌های مختلف نشان می‌دهد. نتایج آزمون DSC شامل آنتالپی ذوب تجربی (ΔH_m)، آنتالپی ذوب مورد انتظار (به کمک کسر وزنی هر جزء و با در نظر گرفتن آنتالپی خالص آن محاسبه می‌شود) و درصد بلورینگی (X_m) برای هر دو جزء پلیمری آمیخته در جدول ۱ آمده است.

بر اساس مشاهدات پیشین، دو پلیمر PVDF-HFP و PEO در حالت مذاب یا در حلال (های) مشترک امتزاج پذیر هستند [۱۷]. اما، با توجه به تفاوت در ویژگی‌های بلوری شدن PVDF-HFP و PEO از نظر دمای بلورش (T_c)، دمای ذوب (T_m) و آنتالپی ذوب، جدایی فاز ناشی از بلورش برای آمیخته PVDF-HFP/PEO مشاهده شده است. به عبارت دیگر، این آمیخته از دو ناحیه بلوری مستقل و یک ناحیه بی‌شکل تشکیل شده است. مشاهده شد، PVDF-HFP دمای T_c و T_m بیشتری را در مقایسه با PEO دارد. پیک تک مربوط به بلورش و ذوب آمیخته دارای مقادیر کمی PEO (۱۰٪ wt)، به زنجیرهای PEO به دام افتاده در میان زنجیرهای PVDF-HFP و محدودیت‌های حرکتی ناشی از آن نسبت داده شده است. نتایج مشابهی برای آمیخته دارای مقادیر کم PVDF-HFP (۱۰/۹۰ w/w) به دست آمده است.

BMII و BMIMBF₄ به مدت ۱ h خیسانده شدند. سپس، الکترولیت اضافی با دقت به کمک دستمال کاغذی پاک شد و وزن GPE پیش و پس از خیسانده شدن اندازه‌گیری شد. جذب الکترولیت از معادله (۳) به دست آمد [۱۶]:

$$\text{Electrolyte Uptake (\%)} = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100 \quad (3)$$

در این معادله، W_w و W_d به ترتیب وزن غشاهای پلیمری پیش و پس از مرحله خیساندن در الکترولیت مایع است. برای تأیید اندازه تخلخل GPEها از روش گرانشی [۱۷] و ماده ۱-بوتانول برای پرکردن حفره‌های غشا به مدت ۲ h استفاده شد. درصد تخلخل (٪) از معادله (۴) به دست آمد:

$$\varepsilon (\%) = \frac{W_w - W_d}{\rho V_{\text{membrane}}} \times 100 \quad (4)$$

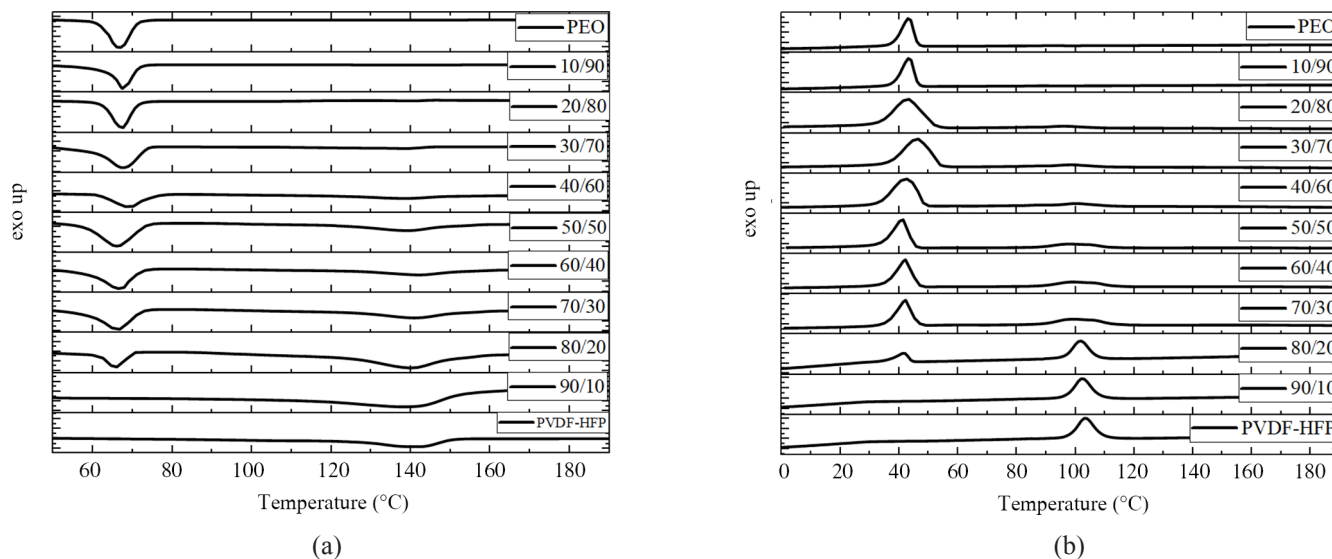
در این معادله، ε (٪) درصد تخلخل، W_w و W_d به ترتیب وزن غشاهای پلیمری در حالت خشک و مرطوب، V_{membrane} حجم ظاهری غشا (که معادل حجم استوانه فرض شده است) و ρ چگالی ۱-بوتانول (0.809 g/cm^3 در 20°C) است. برای اندازه‌گیری رسانندگی یونی، فیلم الکترولیت پلیمری میان دو الکترود ختای فولاد با مساحت 0.785 cm^2 قرار گرفت و ثابت شد. بدین منظور، از دستگاه Bio-Logic SAS VSP-300 استفاده شد. اختلاف پتانسیل سینوسی با دامنه ۱۰ mV به الکترودها اعمال شد. سپس، پاسخ جریان سامانه در دمای محیط و در محدوده بسامد ۱ MHz - ۱۰ kHz اندازه‌گیری شد. در نهایت، رسانندگی یونی نمونه از معادله (۵) به دست آمد [۱۸]:

$$\sigma = \frac{1}{R_b} \times \frac{d}{A} \quad (5)$$

در این معادله، D و R_b به ترتیب ضخامت نمونه و مقاومت توده آن و A مساحت سطح الکترودی بوده که در تماس با GPE است.

عمل‌آوری آمیخته بر پایه PVDF-HFP/PEO و الکترولیت‌های پلیمری

آمیخته‌های PVDF-HFP/PEO در این پژوهش با روش وارونگی فاز و در ترکیب درصدی مختلف از آمیخته ساخته شدند. پلیمرها در دمای 80°C در DMF (حلال) و به کمک همزن مکانیکی به مدت ۴ h حل شدند. سپس، از ضدحلال گلیسرول استفاده شد. پس از آن به منظور تولید غشای الکترولیتی، محلول تهیه‌شده در یک ظرف پتری شیشه‌ای قالب‌گیری شده و درون گرم‌خانه خلاً با دمای 100°C



شکل ۱- گرمانگاشت‌های DSC ناهم‌دمای پلیمرهای خالص و آمیخته‌های PVDF-HFP/PEO در نسبت‌های مختلف آمیخته در: (الف) گرمایش دوم و (ب) سرمایش با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Fig. 1. Non-isothermal DSC thermograms of the neat polymers and PVDF-HFP/PEO blends at different blend ratios under (a) the second heating and (b) cooling step at $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

شد (حدود 6°C). از سوی دیگر، آمیخته‌های دارای رفتارهای بلورینگی کاملاً متفاوتی نشان دادند. بدین ترتیب، مقادیر $T_{c,PEO}$ و $T_{m,PEO}$ برای ترکیبات غنی از PEO (دارای ۹۰-۶۰ wt% از PEO) با افزایش غلظت PEO شروع به افزایش ناگهانی کرد، اما پس از

با اضافه کردن PEO به آمیخته، دمای بلورش جزء PVDF-HFP در آمیخته (PVDF-HFP) اندکی کاهش یافت که نشانگر بیشتر شدن فاز بی‌شکل است. شایان ذکر است، بیشترین مقدار کاهش در مقایسه با دمای بلورش PVDF-HFP خالص، برای ترکیب ۲۰/۸۰ مشاهده

جدول ۱- آنتالپی ذوب تجربی و مورد انتظار، درصد بلورینگی و اختلاف آنتالپی‌های ذوب برای هر PEO و PVDF-HFP

Table 1. Experimental melting enthalpy, expected melting enthalpy, degree of crystallinity and the difference between melting enthalpy for PVDF-HFP and PEO.

PVDF-HFP (A)/ PEO (B)	ΔH_{mA} (J/g)		ΔH_{mB} (J/g)		χ_{mA} (%)	χ_{mB} (%)
	Experimental	Expected	Experimental	Expected		
100/0	28.74	28.74	0	0	27.45	0
90/10	25.35	25.86	0	12.65	26.9	0
80/20	21.29	22.99	6.54	25.3	25.42	15.3
70/30	17.84	20.11	22.58	37.95	24.34	35.22
60/40	14.38	17.24	35.21	50.6	22.89	41.19
50/50	11.27	14.37	55.54	63.26	21.53	51.98
40/60	8.69	11.49	70.29	75.91	20.75	54.82
30/70	4.45	8.62	90.31	88.56	14.17	60.37
20/80	2.18	5.74	105.61	101.21	10.41	61.77
10/90	0	2.87	120.49	113.86	0	62.65
0/100	0	0	126.52	126.52	0	59.2

تا فیلم نازکی پس از تبخیر حلال تهیه شود. سپس، این فیلم نازک میان دو اسلاید شیشه‌ای در 180°C فشرده و تا دمای محیط سرد شد. شکل ۲ اثر ترکیب درصد اجزای آمیخته را بر رشد گویچه‌ها نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، گویچه‌های این پلیمرها نیز همانند اغلب سایر پلیمرهای دارای الگوی رایج تلاقی متقابل مالتی (Maltese-cross) هستند [۲۲، ۲۳]. به‌نظر می‌رسد، در آمیخته غنی از PEO (شکل ۲ (a) و (b)) به دلیل برخورد گویچه‌های بلوری همسایه با یکدیگر، بافت زبری از خوشه‌های ورقه (lamella) ایجاد شده است. از سوی دیگر، در شکل ۲ (c) و (d) آمیخته‌های غنی از PVDF-HFP تعداد هسته‌های بیشتر و اندازه گویچه‌های کوچک‌تری را نشان می‌دهند. در نتیجه می‌توان گفت، در آمیخته‌های امتزاج‌پذیر (دارای مقادیر PEO کمتر از ۴۰ wt%) کاهش قطر گویچه‌های بلوری و افزایش تعداد هسته‌ها دیده می‌شود که در نتایج DSC بخش قبل، درصد بلورینگی PEO نسبت به PEO خالص در این آمیخته‌ها کمتر بود و به‌عنوان نشانه‌ای از امتزاج‌پذیری آمیخته در نظر گرفته شد.

حجم نفوذی تفاضلی

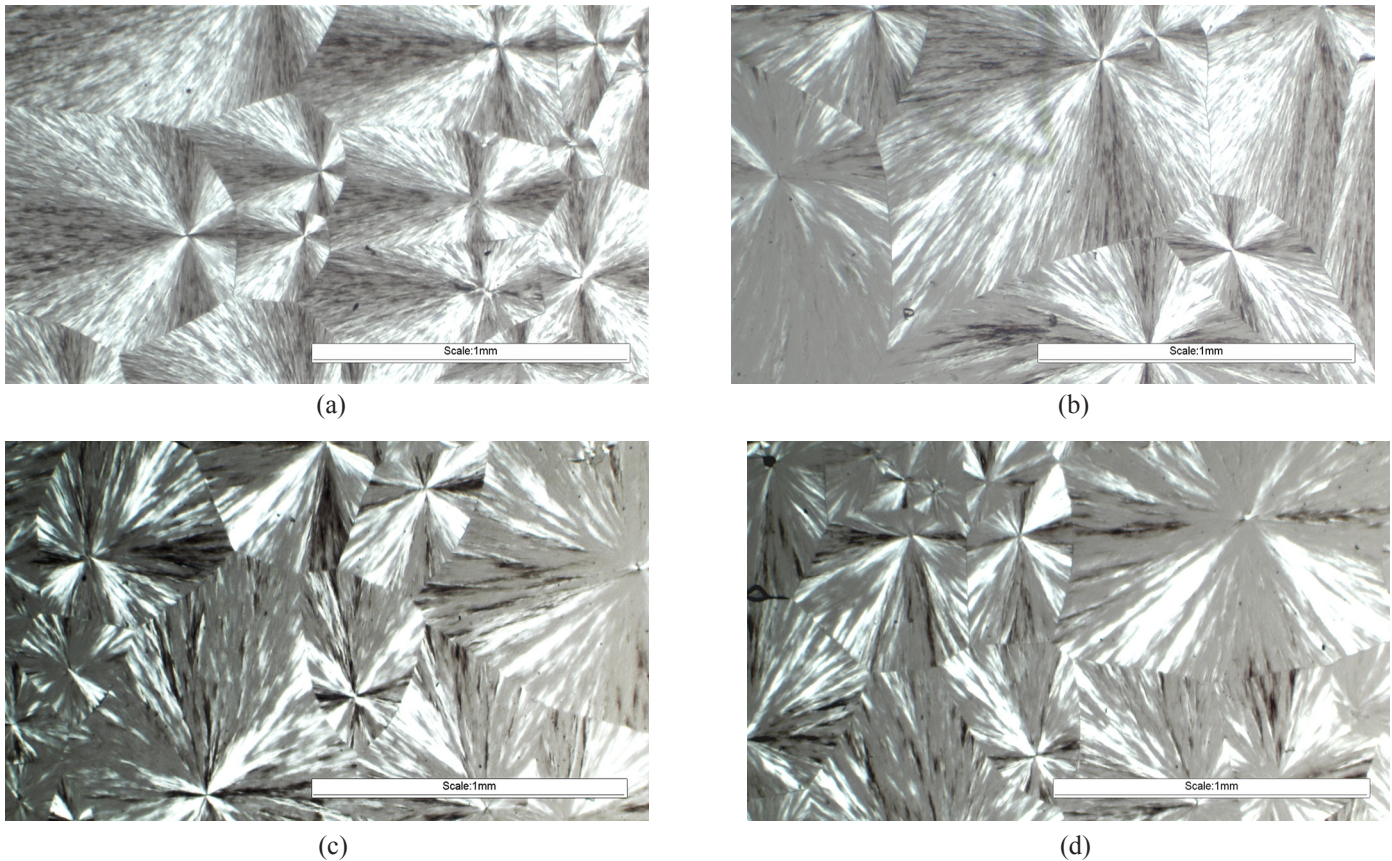
شکل ۳ توزیع اندازه حفره در GPEها را در نسبت‌های مختلف آمیخته، بر اساس آزمون تخلخل‌سنجی جیوه نشان می‌دهد. بر اساس نتایج، با افزایش مقدار PEO در آمیخته پلیمری تا ۴۰ wt% اندازه حفره‌ها به تدریج افزایش می‌یابد. اگرچه اندازه حفره‌ها در محدوده $400 - 250 \mu\text{m}$ متغیر است، اما اندازه بیشتر حفره‌ها در محدوده $200 - 150 \mu\text{m}$ قرار دارد. با افزایش بیشتر غلظت PEO، توزیع اندازه حفره‌های اندکی باریک‌تر شده و به محدوده $200 - 100 \mu\text{m}$ می‌رسد. نتایج مشابهی را Jeon و همکاران [۲۴] گزارش کردند و کاهش اندازه حفره‌ها در غلظت‌های بیش از ۴۰ wt% PEO را به تراکم زنجیرهای PEO در نزدیکی حفره‌ها نسبت دادند. در این حالت، وارونگی فاز در آمیخته‌های غنی از PVDF-HFP به آمیخته‌های غنی از PEO رخ می‌دهد. به‌عبارت دیگر، وقتی غلظت PEO از آستانه ۴۰ wt% فراتر می‌رود، موجب تغییر حالت آمیخته از امتزاج‌پذیر جزئی به امتزاج‌ناپذیر و کاهش اندازه حفره‌های آن می‌شود [۲۵، ۲۶]. دلیل دیگر این پدیده ممکن است، برهم‌کنش‌های قوی‌تر میان PEO و گلیسرول (ضدحلال) از راه پیوند هیدروژنی باشد، به‌طوری که گلیسرول می‌تواند توزیع بهتری داشته باشد و بنابراین از این راه توزیع اندازه حفره‌های آن (برای غلظت‌های بیش از ۴۰ wt% PEO) افزایش می‌یابد. با بیشتر شدن غلظت PEO، جدایی فاز ناشی از بلورینگی اجزای آمیخته با فرایند جامدشدن افزایش می‌یابد. این پدیده موجب افزایش درصد بلورینگی PEO می‌شود (همان‌طور

آن به تدریج کاهش یافت. $T_{c,PEO}$ که در شکل ۱ (b) دیده می‌شود، نوسان‌های شایان توجهی دارد. هنگامی که PEO جزء با غلظت کمتر آمیخته را تشکیل می‌دهد ($> 50 \text{ wt}\%$)، دماهای ذوب و بلورینگی این جزء در آمیخته کمتر از دماهای ذوب و بلورینگی PEO خالص بود. جالب است، در غلظت‌های بیشتر PEO ($< 50 \text{ wt}\%$) و $T_{c,PEO}$ و $T_{m,PEO}$ هنوز بیش از دماهای یادشده در PEO خالص بودند. با توجه به یافته‌های Penning و Manley [۱۹]، مقادیر کمتر T_c و T_m از یک جزء بلوری آمیخته در مقایسه با پلیمر خالص مربوط، تأییدی بر قابلیت امتزاج‌پذیری جزئی اجزای آمیخته در حالت لاستیکی و به‌عنوان نتیجه برهم‌کنش‌های ترمودینامیکی مطلوب است.

همان‌طور که در شکل ۱ (a) دیده می‌شود، درصد بلورینگی جزء PVDF-HFP در آمیخته ($\chi_{m, PVDF-HFP}$) فقط تغییرات نامحسوسی را برای آمیخته‌های غنی از PVDF-HFP نشان داده است، در حالی که در آمیخته‌های با جزء PVDF-HFP در محدوده ۴۰-۱۰ wt% مقادیر درصد بلورینگی به‌طور شایان توجهی اختلاف دارند که می‌تواند به قابلیت امتزاج‌پذیری نسبی دو جزء نسبت داده شود. به‌عبارت دیگر، آنتالپی و درجه بلورینگی هر دو جزء از مقادیر مورد انتظار (بر اساس قانون اختلاط) به‌ویژه برای جزء PEO کمتر بوده است [۲۰]. گفتنی است، بر اساس قانون مخلوط‌ها، مقادیر مورد انتظار آنتالپی هر جزء ($\Delta H_{m,A, mB}$) به‌کمک مقادیر اجزای خالص و با توجه به ترکیب درصد هر جزء پلیمری در آمیخته محاسبه شده است [۲۱]. اما، مقادیر تجربی آنتالپی هر جزء ($\Delta H_{m,A, mB}$) با محاسبات مربوط به سطح زیر نمودار گرمانگاشت DSC و از معادله (۱) به‌دست آمده است. این مقادیر در جدول ۱ آمده‌اند. درصد بلورینگی جزء PEO ($\chi_{m, PEO}$) وقتی که به‌عنوان جزء کمتر در آمیخته است، کوچک‌تر از PEO خالص بوده که بیانگر امتزاج‌پذیری نسبی آن با PVDF-HFP است. در حالی که مقادیر بیشتر از درصد بلورینگی برای جزء PEO (نسبت به PEO خالص) در آمیخته‌هایی که جزء غالب بوده ممکن است، به امتزاج‌ناپذیری اجزای آمیخته نسبت داده شود. همان‌طور که در بخش بعدی بحث می‌شود، کاهش درصد بلورینگی کلی اجزای آمیخته به معنی افزایش کسر فاز بی‌شکل است و بنابراین انتقال یونها را آسان می‌کند.

بلورشناسی نمونه‌ها

بررسی ساختار بلوری آمیخته‌های پلیمری با میکروسکوپ نوری روشی کیفی و کارآمد بوده و مکمل سایر آزمون‌های بلورشناسی است. آماده‌سازی این آزمون بدین ترتیب بود که ابتدا چند قطره محلول پلیمری روی یک اسلاید شیشه‌ای میکروسکوپ ریخته شد



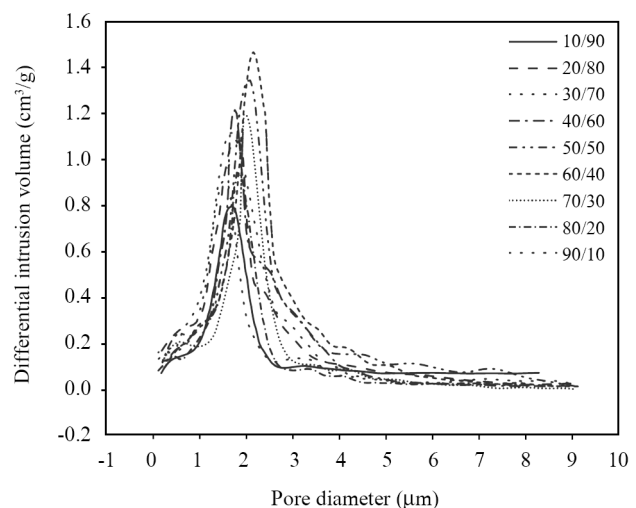
شکل ۲- عکس‌های میکروسکوپ نوری قطبشی آمیخته‌های PVDF-HFP/PEO در دمای معمولی برای نسبت‌های مختلف آمیخته: (a) ۳۰/۷۰، (b) ۴۰/۶۰، (c) ۶۰/۴۰ و (d) ۷۰/۳۰ (w/w).

Fig. 2. Polarized optical microscopy images of PVDF-HFP/PEO blends at room temperature for different blend ratios: (a) 30/70, (b) 40/60, (c) 60/40, and (d) 70/30 (w/w).

که در بخش بلورینگی بحث شد) و در نتیجه می‌تواند اندازه متوسط حفره‌ها را کاهش دهد.

حجم حفره‌ها (Vp)، حجمی از GPE که الکترولیت در آن جابه‌جا می‌شود) با آزمون تخلخل‌سنجی مشخص شد، اندازه متوسط حفره‌ها (با توجه به توزیع گوناگون حفره‌ها، اندازه متوسط با آزمون تخلخل‌سنجی ارزیابی شد) و تخلخل با روش تخلخل‌سنجی نفوذ جیوه محاسبه شد که نتایج در جدول ۲ آمده است. برای تأیید محاسبات و درصد تخلخل نمونه‌ها از آزمون تخلخل‌سنجی به روش گرانشی استفاده شد که نتایج در جدول ۲ گزارش شده است.

شکل ۴ مقدار جذب الکترولیت غشاهای میکرومتخلخل PVDF-HFP/PEO/BMII و PVDF-HFP/PEO/BMIMBF₄ را نشان می‌دهد. با توجه به این نتایج، جذب الکترولیت با افزایش غلظت PEO تا ۴۰ wt% به تدریج افزایش یافت و به ترتیب برای BMII و BMIMBF₄ به حداکثر مقدار ۹۸/۴۹ و ۸۹/۴۸٪ رسید.



شکل ۳- توزیع اندازه حفره غشاهای میکرومتخلخل PVDF-HFP/PEO در نسبت‌های مختلف آمیخته.

Fig. 3. Differential pore size distributions of PVDF-HFP/PEO microporous membranes at different blend ratios.

جدول ۲- تغییرات تخلخل غشاهای آمیخته‌ای پلیمرهای خالص و آمیخته‌های PVDF-HFP/PEO با نسبت‌های مختلف آمیخته.

Table 2. Porosity variations in blend membranes of neat polymers and PVDF-HFP/PEO blends at different blend ratio

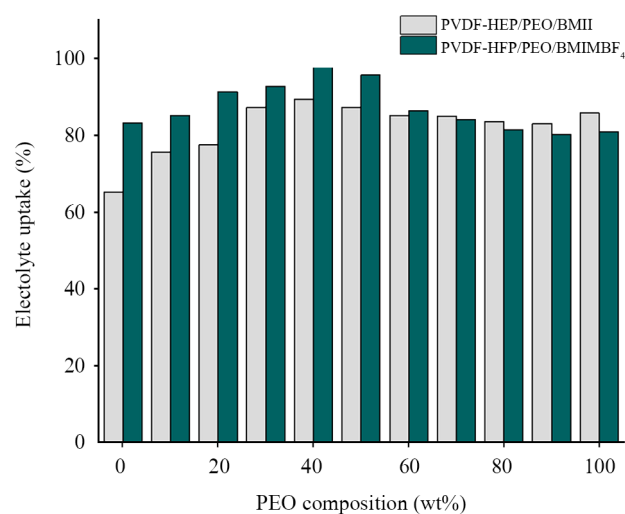
PVDF-HFP/PEO	Average pore size (nm)	Pore volume, Vp (cm ³ /g)	Calculated porosity, ϵ_{MIP} (%)	Porosity (%)
100/00	0.95	0.71	39.30	40.11
90/10	1.52	0.82	47.70	45.26
80/20	1.85	0.86	49.20	47.32
70/30	1.98	1.20	51.24	50.14
60/40	2.14	1.47	58.65	57.16
50/50	2.06	1.35	56.52	55.37
40/60	1.81	1.21	48.94	46.28
30/70	1.86	1.13	46.40	45.31
20/80	1.66	1.12	39.54	39.02
10/90	1.61	0.80	32.11	30.87
00/100	1.43	0.74	28.99	27.46

الکترولیتی می‌شود. به عبارت دیگر با افزایش درصد PEO در آمیخته، مقدار جذب BMIMBF₄ کاهش می‌یابد.

تخلخل غشا با روش چگالی‌سنجی بررسی و به صورت تابعی از غلظت PEO محاسبه شد. مطابق نتایج در شکل ۵، با افزایش غلظت PEO از ۰ wt% تا ۴۰ wt%، مقدار تخلخل غشا از ۸۳/۲۱٪ به ۹۸/۴۹٪ افزایش یافت که احتمالاً به دلیل کاهش بلورینگی PVDF-HFP یا بزرگ‌تر شدن اندازه فاز بی‌شکل است که باعث کاهش انقباض غشا حین آماده‌سازی نمونه می‌شود [۱۰]. سپس، حفره‌ها به عنوان منبع الکترولیت مایع یونی عمل می‌کنند، زیرا الکترولیت IL در این حفره‌ها نفوذ کرده و موجب تورم نواحی بی‌شکل غشای PVDF-HFP/PEO شده است [۲۷]. البته باید اشاره کرد، حفره‌ها مقادیر بیشتری از الکترولیت‌های IL را در مقایسه با منطقه بی‌شکل در خود جای می‌دهند [۲۸]. بنابراین، تخلخل و درصد بلورینگی به شدت بر مقدار جذب الکترولیت اثرگذارند.

شکل‌شناسی سطح مقطع غشاها با آزمون SEM بررسی شد که عکس‌ها در شکل ۶ نشان داده شدند. غشاهای آمیخته‌ای در نسبت‌های مختلف PVDF-HFP/PEO، با روش جدایی فاز القایی با ضدحلال (NIPS) تهیه شدند. در این عکس‌ها مشخص است، غشاهای غنی از PVDF-HFP ساختار مشخصه گوی‌مانند نشان می‌دهند (شکل ۶ (a) تا (d)). با وجود این، در این عکس‌ها به جز تفاوت در اندازه حفره‌ها و اتصال میان آن‌ها هیچ تفاوت معنی‌داری در شکل‌شناسی غشاهای میکرومتخلخل دیده نشد و این مشاهده

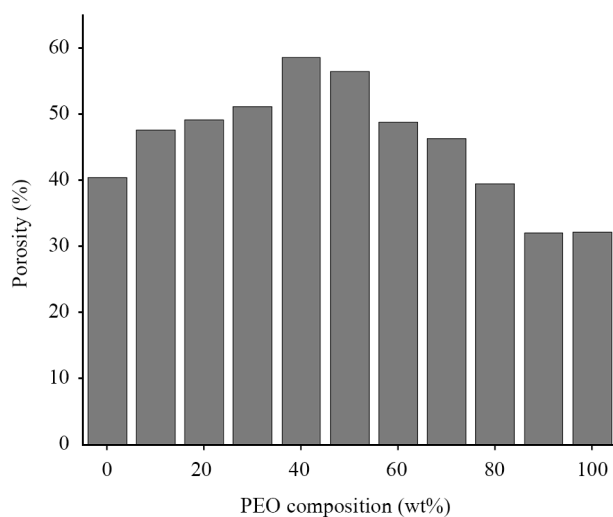
اما پس از این ترکیب درصد، کاهش جذب الکترولیت دیده شد که یک ویژگی نامطلوب برای غشاهای تولید شده است. مایعات یونی BMIMBF₄ و PVDF-HFP هر دو دارای گروه‌های فلئوئوری بوده و در ترکیب‌درصدهای غنی از PVDF-HFP، مایع یونی BMIMBF₄ با توجه به سازگاری بیشتر با پلیمر یادشده، بیشتر جذب غشای



شکل ۴- مقدار جذب الکترولیت غشاهای میکرومتخلخل PVDF-HFP/PEO/BMII و PVDF-HFP/PEO/BMIMBF₄.

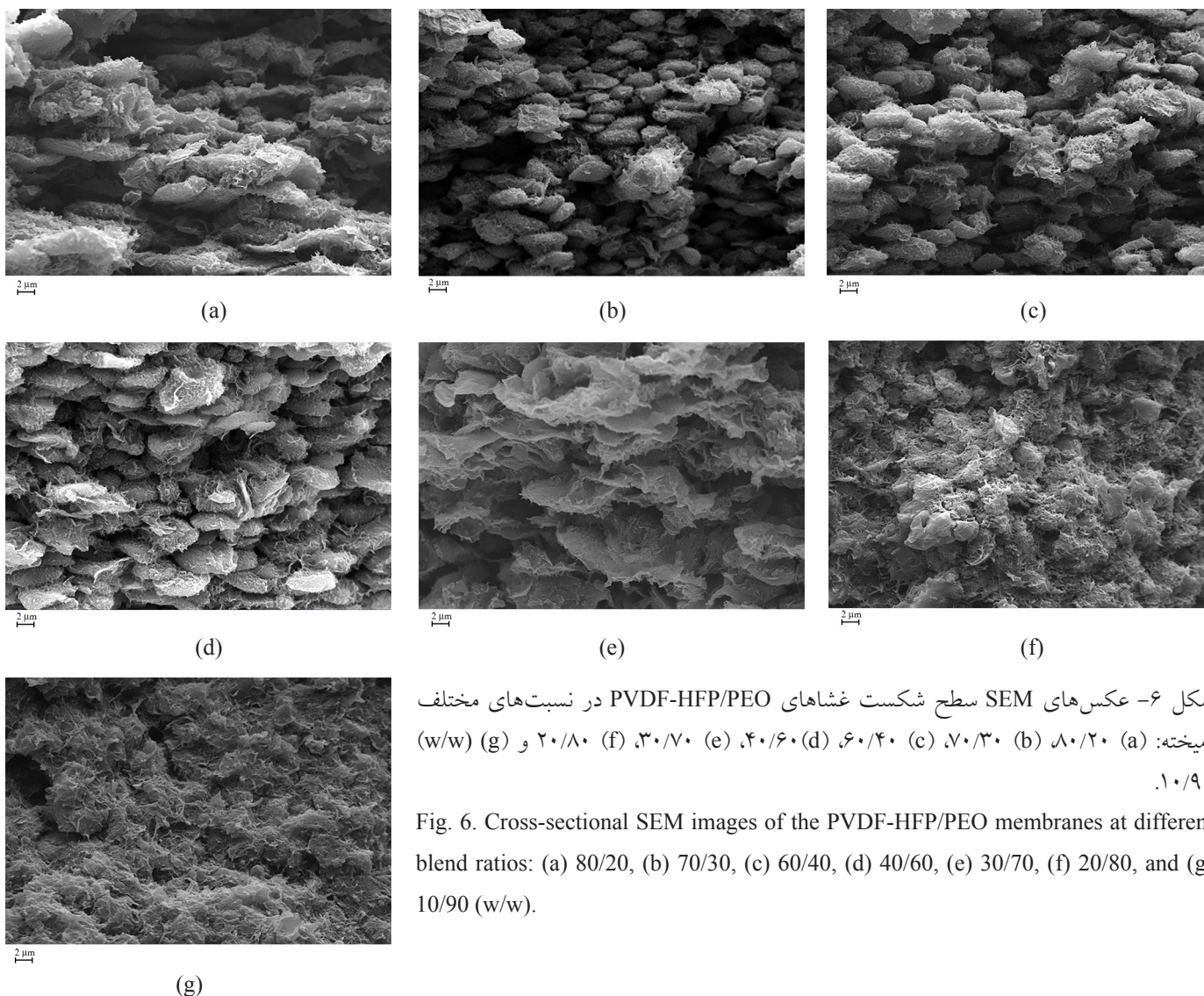
Fig. 4. The electrolyte uptake of microporous membranes of PVDF-HFP/PEO/BMIMBF₄ and PVDF-HFP/PEO/BMII.

تأیید خوبی بر امتزاج‌پذیری نسبی PVDF-HFP و PEO در نواحی لاستیکی در این ترکیب درصدهاست. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش غلظت PEO شکل‌شناسی کمی تغییر کرده است و ساختار گوی‌مانند در عکس‌های شکل ۶ (e)، (f) و (g) کمتر دیده می‌شود. شکل ۷ نمودارهای AFM سه‌بعدی PEO خالص، PVDF-HFP خالص و غشاهای الکترولیتی آمیخته‌ای آن‌ها را در ترکیب درصدهای مختلف برای مقایسه زبری سطح نشان می‌دهد. شکل‌شناسی از PEO (۲۰/۸۰ و ۴۰/۶۰) در شکل ۷ (b) و (c)، شکل‌شناسی سطحی نسبتاً نرم با برجستگی‌های پهن را نشان می‌دهند. در حالی که آمیخته‌های غنی از PVDF-HFP (۶۰/۴۰ و ۸۰/۲۰) در شکل ۷ (d) و (e)، سطح سخت‌تر و زبرتری را نشان می‌دهند. در واقع، برای نمونه ۶۰/۴۰ w/w نسبت به سایر نمونه‌ها، برجستگی‌های موجود در تصویر AFM باریک‌تر و با تراکم بیشتری است. این



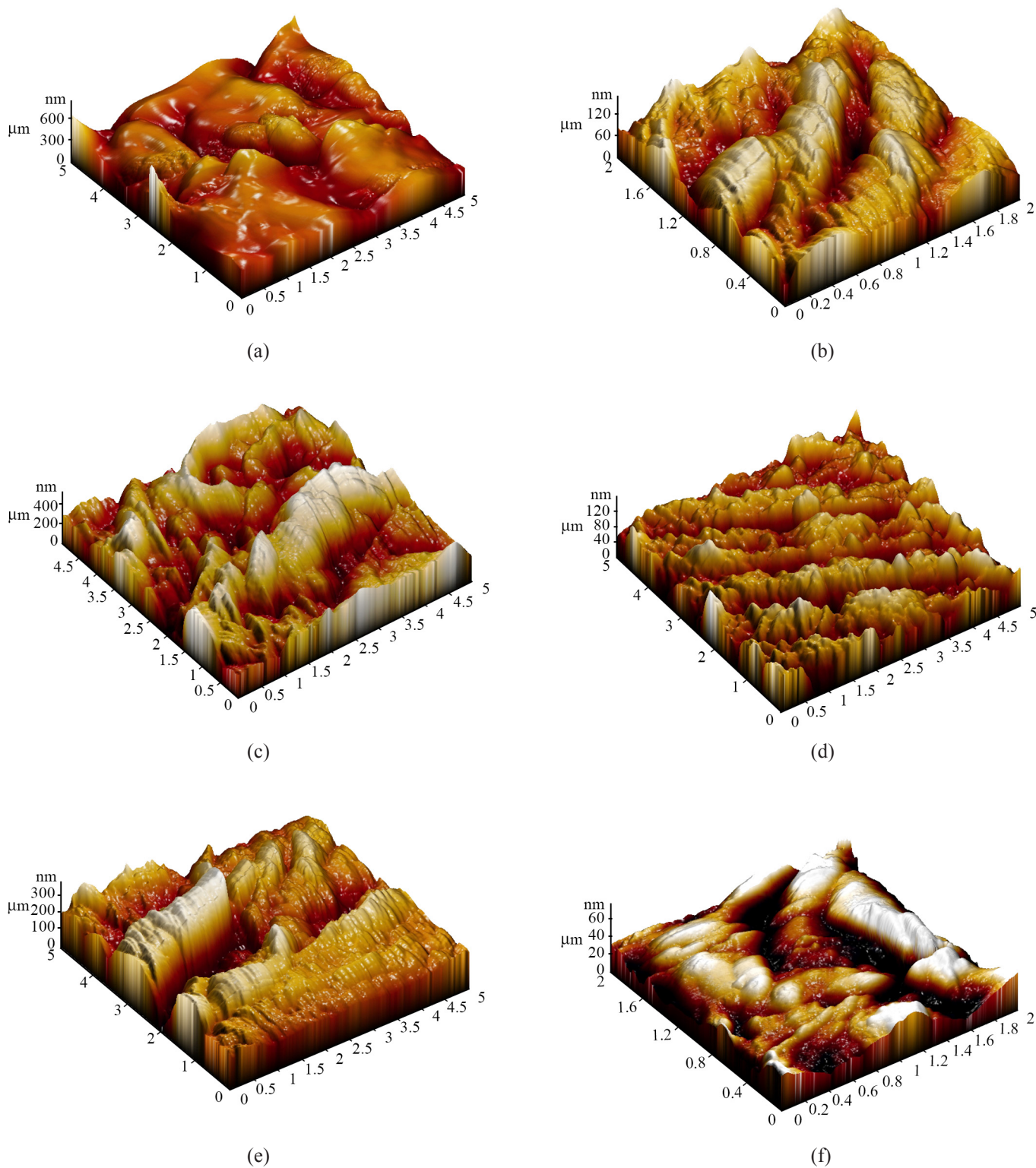
شکل ۵- تخلخل غشاهای میکرومتخلخل PVDF-HFP/PEO

Fig. 5. Porosity of PVDF-HFP/PEO microporous membranes



شکل ۶- عکس‌های SEM سطح شکست غشاهای PVDF-HFP/PEO در نسبت‌های مختلف آمیخته: (a) ۸۰/۲۰، (b) ۷۰/۳۰، (c) ۶۰/۴۰، (d) ۴۰/۶۰، (e) ۳۰/۷۰، (f) ۲۰/۸۰ و (g) ۱۰/۹۰

Fig. 6. Cross-sectional SEM images of the PVDF-HFP/PEO membranes at different blend ratios: (a) 80/20, (b) 70/30, (c) 60/40, (d) 40/60, (e) 30/70, (f) 20/80, and (g) 10/90 (w/w).



شکل ۷- عکس‌های AFM از سطح پلیمرهای خالص و غشاهای الکترولیتی PVDF-HFP/PEO با نسبت‌های وزنی مختلف: (a) خالص PEO، (b) ۲۰/۸۰، (c) ۴۰/۶۰، (d) ۶۰/۴۰، (e) ۸۰/۲۰ و (f) خالص PVDF-HFP.

Fig. 7. AFM images of neat polymers and PVDF-HFP/PEO electrolyte membranes at different blend ratios: (a) neat PEO, (b) 20/80, (c) 40/60, (d) 60/40, (e) 80/20, and (f) neat PVDF-HFP.

یون در الکترولیت پلیمری متخلخل از سه مسیر اتفاق می‌افتد: (۱) حفره‌های توسعه‌یافته میان گویچه‌ها که با الکترولیت مایع پُر شده‌اند، (۲) سایر نواحی بی‌شکلی که در مجاورت الکترولیت مایع متورم شده‌اند (فاز ژل) و (۳) انتقال حامل‌های بار در امتداد زنجیرهای مولکولی پلیمر (کندتر از دو مسیر دیگر). بنابراین، حفره‌های غشا و حجم آزاد ایجادشده به وسیله نواحی شکل، دو مسیر اصلی انتقال یون هستند. افزون بر این، رسانندگی یونی به غلظت حامل‌های بار و تحرک آن‌ها نیز وابسته است. بر این اساس، وجود حفره‌های ریز میان بلورهای متصل به هم برای انتقال سریع حامل‌های بار در یک محیط میکرومتخلخل پر شده با الکترولیت مایع بسیار مهم است. در نهایت، افزایش تخلخل و منطقه بی‌شکل موجب افزایش جذب الکترولیت، تعداد یون‌های حامل و بنابراین رسانندگی یونی می‌شود. Cui و همکاران [۳۰] نیز گزارش کردند، حامل‌های بار نمی‌توانند در نواحی بلوری منتقل شوند. زیرا، آن‌ها قابلیت حرکت از راه گویچه‌های تشکیل‌شده در مرحله سرمایش را ندارند. رسانندگی یونی به تدریج با افزایش غلظت PEO تا ۴۰ wt% افزایش یافته و فراتر از آن کاهش یافته است. افزون بر این، مشاهدات حاکی از کاهش بلورینگی آمیخته‌های پلیمری در ترکیب درصدی گفته شده است که موجب افزایش چشمگیر جذب الکترولیت و تخلخل غشا می‌شود و رسانندگی یونی را بهبود می‌دهد.

بر اساس داده‌های به دست آمده از اندازه‌گیری‌های EIS، الکترولیت‌های ژلی PVDF-HFP/PEO/BMIMBF₄ افزایش بسیار زیادی در مقدار σ نسبت به الکترولیت‌های PVDF-HFP/PEO/BMII نشان دادند. این رسانندگی یونی بهبودیافته را می‌توان به وزن مولکولی کمتر BMIMBF₄ (۲۶۶ g/mol) در مقایسه با BMII (۲۶۶/۱۲ g/mol) نسبت داد. در این حالت، مولکول‌های کوچک‌تر BMIMBF₄ می‌توانند از راه حفره‌ها حرکت کنند و به رسانندگی یونی بیشتر کمک کنند. دلیل دیگر رسانندگی یونی بیشتر الکترولیت‌های بر پایه BMIMBF₄، ممکن است، تمایل بیشتر این مایع یونی به غشای آمیخته‌های PVDF-HFP/PEO باشد. زیرا، رسانندگی یونی به‌طور مستقیم با ساختار مایع یونی مرتبط است. Shalu و همکاران [۱۲] با ارائه یافته‌های مشابهی گزارش دادند، افزودن BMIMBF₄ به ماتریس PVDF-HFP موجب افزایش رسانندگی یونی شده است.

نتیجه‌گیری

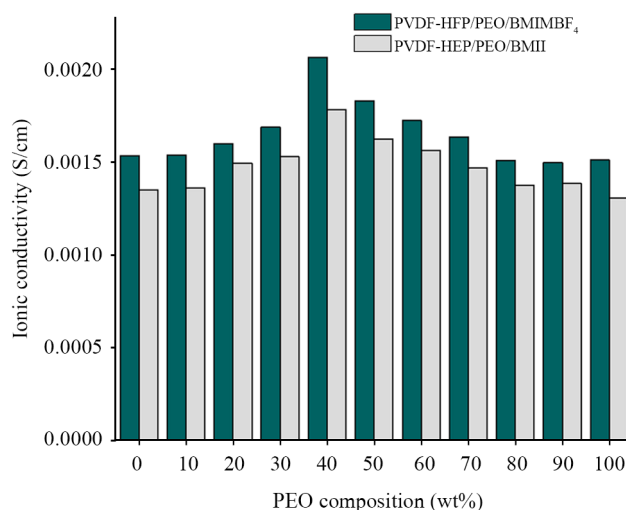
در این پژوهش، الکترولیت‌های آمیخته‌ای پلیمری ژل‌مانند بر پایه

مشاهده را می‌توان به خلل و فرج‌های بیشتر این نمونه نسبت داد که در نتیجه می‌تواند موجب جذب بیشتر الکترولیت به وسیله این غشا شود. همچنین سطح نرم‌تر در الکترولیت‌های غنی از PEO به‌طور عمده به دلیل ساختار بلوری کمتر این غشاهاست. گفتنی است منطقه بی‌شکل بیشتر، انتقال یون را آسان تر می‌کند.

مطالعات الکتروشیمیایی

مقادیر رسانندگی یونی الکترولیت‌های پلیمری PVDF-HFP/PEO/BMIMBF₄ و PVDF-HFP/PEO/BMII در نسبت‌های وزنی مختلف آمیخته در شکل ۸ نشان داده شده است. بر اساس این شکل، رسانندگی یونی به صورت تابعی از غلظت PEO همان روند تخلخل و جذب الکترولیت را نشان می‌دهد. بدین ترتیب که در نسبت وزنی ۶۰/۴۰ wt% آمیخته، رسانندگی یونی به ترتیب به مقادیر بیشینه ۲/۰۷ و ۱/۷۸ mS/cm برای آمیخته‌های PVDF-HFP/PEO/BMIMBF₄ و PVDF-HFP/PEO/BMII می‌رسد. این نتایج با یافته‌های گزارش شده Cheng و همکاران [۹] مطابقت دارد که بیان کردند، رابطه مستقیمی میان جذب الکترولیت و رسانندگی یونی وجود دارد.

Saito و همکاران [۲۷] و Li و همکاران [۲۹] پیشنهاد کردند، الکترولیت مایع در حفره‌های غشا به دام می‌افتد و سپس به میان زنجیرهای پلیمری نفوذ می‌کند تا ناحیه بی‌شکل را متورم کند. انتقال



شکل ۸- رسانندگی یونی GPE های PVDF-HFP/PEO/BMIMBF₄ و PVDF-HFP/PEO/BMII.

Fig. 8. Ionic conductivity of PVDF-HFP/PEO/BMIMBF₄ and PVDF-HFP/PEO/BMII GPEs.

تخلخل، اندازه حفره‌ها و اتصال آن‌ها، مقدار جذب الکترولیت مایع و شکل‌شناسی نمونه‌های تهیه‌شده بسیار وابسته به ترکیب درصد آمیخته است. درصد بهینه آمیخته و بیشترین مقدار رسانندگی یونی در نسبت وزنی ۶۰/۴۰ از آمیخته و در مجاورت BMIMBF_4 حاصل شد که بیشترین رسانندگی یونی را فراهم کرده است. رسانندگی یونی این نمونه بهینه برابر با مقدار بیشینه $2/07 \text{ mS/cm}$ اندازه‌گیری شد. همچنین، این ترکیب درصد بیشترین مقدار تخلخل و جذب الکترولیت را نشان داد.

PVDF-HFP/PEO و مایعات یونی BMII یا BMIMBF_4 به همراه نمک LiI تهیه شدند. این الکترولیت‌های پلیمری ژل‌مانند تهیه‌شده با روش وارونگی فاز، قابلیت استفاده در دستگاه‌های الکتروشیمیایی مانند باتری‌های لیتیومی، ابرخازن‌ها و سلول‌های خورشیدی حساس به رنگینه را دارند. بلورینگی، شکل‌شناسی و میکروساختار غشای پلیمری و رسانندگی یونی آن‌ها به‌طور کامل بررسی شد. نتایج نشان داد، با کاهش بلورینگی در ناحیه جزئی امتزاج‌پذیر از آمیخته، رسانندگی یونی افزایش یافته است. افزون بر این، مقدار

مراجع

- Prabakaran K., Mohanty S., and Nayak S.K., PEO/PVdF-HFP Electrolytes for Natural Dye Sensitized Solar Cell Applications: Effect of Modified Nano-TiO₂ on Electrochemical and Photovoltaic Performance, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **26**, 3887-3897, 2015
- Das S. and Ghosh A., Charge Carrier Relaxation in Different Plasticized PEO/PVDF-HFP Blend Solid Polymer Electrolytes, *J. Phys. Chem. B.*, **121**, 5422-5432, 2017.
- Aram E., Ehsani M., and Khonakdar H.A., Improvement of Ionic Conductivity and Performance of Quasi-Solid-State Dye Sensitized Solar Cell Using PEO/PMMA Gel Electrolyte, *Thermochim Acta*, **615**, 61-67, 2015.
- Kumar P.S., Sakunthala A., Reddy M.V., and Prabu M., Structural, Morphological, Electrical and Electrochemical Study on Plasticized PVdF-HFP/PEMA Blended Polymer Electrolyte for Lithium Polymer Battery Application, *Solid State Ionics*, **319**, 256-265, 2018.
- Wang Z., Tang Y., and Li B., Bicontinuous and Cellular Structure Design of PVDF Membranes by Using Binary Solvents for the Membrane Distillation Process, *RSC Adv.*, **8**, 25159-25167, 2018.
- Prabakaran K., Mohanty S., and Nayak S.K. Improved Electrochemical and Photovoltaic Performance of Dye Sensitized Solar Cells Based on PEO/PVDF-HFP/Silane Modified TiO₂ Electrolytes and MWCNT/Nafion® Counter Electrode, *RSC Adv.*, **5**, 40491-40504, 2015.
- Zhao X.G., Park J.Y., and Gu H.B., Addition of Electrospun TiO₂ Nanofibers for Improving the Charge Capabilities of Polymer Electrolyte-Based DSSCs, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, 517-522, 2014.
- Saikia D., Han C.C., and Chen-Yang Y.W., Influence of Polymer Concentration and Dyes on Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cell with P(VdF-HFP)-Based Gel Polymer Electrolyte, *J. Power Sources*, **185**, 570-576, 2008.
- Cheng Q., Cui Z., Li J., Qin S., Yan F., and Li J., Preparation and Performance of Polymer Electrolyte Based on Poly(vinylidene Fluoride)/Polysulfone Blend Membrane via Thermally Induced Phase Separation Process for Lithium Ion Battery, *J. Power Sources*, **266**, 401-413, 2014.
- Cui Z.Y., Xu Y.Y., Zhu L.P., Wang J.Y., Xi Z.Y., and Zhu B.K., Preparation of PVDF/PEO-PPO-PEO Blend Microporous Membranes for Lithium Ion Batteries via Thermally Induced Phase Separation Process, *J. Member. Sci.*, **325**, 957-963, 2008.
- Zhai W., Zhu H., Wang L., Liu X., Yang H., Study of PVDF-HFP/PMMA Blended Micro-Porous Gel Polymer Electrolyte Incorporating Ionic Liquid [BMIM]BF₄ for Lithium Ion Batteries, *Electrochim Acta*, **133**, 623-630, 2014.
- Chaurasia S.K., Singh R.K., and Chandra S., Electrical, Mechanical, Structural, and Thermal Behaviors of Polymeric Gel Electrolyte Membranes of Poly(Vinylidene Fluoride-co-Hexafluoropropylene) with the Ionic Liquid 1-butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate Plus Lithium Tetrafluoroborate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 2015.
- Manafi P., Ghasemi I., Manafi M.R., Ehsaninamin P., and Hassanpour Asl F., Non-isothermal Crystallization Kinetics Assessment of Poly(lactic acid)/Graphene Nanocomposites, *Iran. Polym. J.*, **26**, 377-389, 2017.
- Prabakaran K., Mohanty S., and Nayak S.K., Solid State Dye

- Sensitized Solar Cells: Eosin-Y Sensitized $\text{TiO}_2\text{-ZnO/PEO-PVDF-HFP-MMT}$ Electrolytes/MWCNT-Nafion® Counter Electrode, *Ceram Int.*, **41**, 11824-11835, 2015.
15. Keun Kwon I., Kidoaki S., and Matsuda T., Electrospun Nano-to Microfiber Fabrics Made of Biodegradable Copolyesters: Structural Characteristics, Mechanical Properties and Cell Adhesion Potential, *Biomaterials*, **26**, 3929-3939, 2005.
 16. Lee H., Yanilmaz M., Toprakci O., Fu K., and Zhang X., A Review of Recent Developments in Membrane Separators for Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3857-3886, 2014.
 17. Daux V., Prochazka F., and Carrot C., Cocontinuous Morphology in Vinylidene Fluoride Based Polymers/Poly(ethylene oxide) Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 265-274, 2013.
 18. Alipoori S., Torkzadeh M.M., Moghadam M.H.M., Mazinani S., Aboutalebi S.H., and Sharif F., Graphene Oxide: An Effective Ionic Conductivity Promoter for Phosphoric Acid-Doped Poly(vinyl alcohol) Gel Electrolytes, *Polymer*, **184**, 121908, 2019.
 19. Penning J.P. and Manley R., Miscible Blends of Two Crystalline Polymers. 1. Phase Behavior and Miscibility in Blends of Poly(vinylidene fluoride) and Poly(1,4-butylene adipate), *Macromolecules*, **29**, 77-83, 1996.
 20. Kalogeras I.M. and Brostow W., Glass Transition Temperatures in Binary Polymer Blends, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **47**, 80-95, 2009.
 21. Utracki L.A. and Kanial M.R. Melt Rheology of Polymer Blends, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 96-114, 1982.
 22. Choi B.K. Optical Microscopy Study on the Crystallization in PEO-salt Polymer Electrolytes, *Solid State Ionics*, **168**, 123-129, 2004.
 23. Gomari S., Esfandeh M., and Ghasemi I., All-Solid-State Flexible Nanocomposite Polymer Electrolytes Based on Poly(ethylene oxide): Lithium Perchlorate Using Functionalized graphene, *Solid State Ionics*, **303**, 37-46, 2017.
 24. Jeon J.D., Cho B.W., and Kwak S.Y. Solvent-Free Polymer Electrolytes Based on Thermally Annealed Porous P(VdF-HFP)/P(EO-EC) Membranes, *J. Power Sources*, **143**, 219-226, 2005.
 25. Mohamadi M., Garmabi H., and Papila M. Conjugated Dual-Phase Transitions in Crystalline/Crystalline Blend of Pol(vinylidene fluoride)/Poly(ethylene oxide), *Polym. Bull.*, **74**, 2117-2135, 2017.
 26. Castro M., Prochazka F., and Carrot C., Cocontinuity in Immiscible Polymer Blends: A Gel Approach, *J. Rheol.*, **49**, 149-160, 2005.
 27. Saito Y., Kataoka H., Quartarone E., and Mustarelli P., Carrier Migration Mechanism of Physically Cross-Linked in Polymer Gel Electrolytes Based on PVDF Membranes, *J. Phys. Chem. B.*, **106**, 7200-7204, 2002.
 28. Sundaram N.T.K. and Subramania A., Microstructure of PVdF-co-HFP Based Electrolyte Prepared by Preferential Polymer Dissolution Process, *J. Membr. Sci.*, **289**, 1-6, 2007.
 29. Li Z., Su G., Wang X., and Gao D., Micro-Porous P(VdF-HFP)-Based Polymer Electrolyte Filled with Al_2O_3 Nanoparticles, *Solid State Ionics*, **176**, 1903-1908, 2005.
 30. Ma T., Cui Z., Wu Y., Qin S., Wang H., Yan F., Han N., and Li J., Preparation of PVDF Based Blend Microporous Membranes for Lithium Ion Batteries by Thermally Induced Phase Separation, I. Effect of PMMA on the Membrane Formation Process and the Properties, *J. Membr. Sci.*, **444**, 213-222, 2013.